# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

HERAUSGEBER: PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

# 1948

119. JAHRGANG

ERGÄNZUNGSBAND 5

Seite E. 2901—E. 3244

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1957

FRIEDRICH ASINGER

## Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe

1956. XXIV, 720 Seiten — 108 Abbildungen — 1 Tafel — 192 Tabellen — gr. 8° — Ganzleinen DM 42,—

Der Verfasser behandelt die Herstellung bzw. die Gewinnung natürlicher Paraffin-Kohlenwasserstoffe, wie sie in Erdgasen, Erdöl usw. vorkommen oder im gasförmigen Zustand bei der Kohlehydrierung frei werden. Er beschreibt die verschiedenen Isolierungsverfahren und die weitere chemische Verarbeitung der Paraffin-Kohlenwasserstoffe durch Chlorierung, Nitrierung, Sulfochlorierung, Sulfoxydation, Oxydation und verschiedene andere bisher technisch bedeutende Substitutionsreaktionen.

Ein eigenes Kapitel beschäftigt sich mit der Isomerisierung der Paraffin-Kohlenwasserstoffe, deren Kenntnis im Zusammenhang mit einem zweiten in Vorbereitung befindlichen Werk über Chemie und Technologie der Olefine vom gleichen Verfasser von besonderem Interesse ist.

Besonders hervorzuheben ist das Kapitel über die Substitutionsvorgänge bei den Paraffin-Kohlenwasserstoffen, da es ein Gebiet umfaßt, das bis heute überhaupt noch nicht zusammenfassend in der gesamten Weltliteratur erörtert wurde.

FRIEDRICH ASINGER

## Chemie und Technologie der Monoolefine

In Vorbereitung

*Bestellungen durch eine Buchhandlung erbeten*

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

B

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

HERAUSGEBER: PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

# 1948

119. JAHRGANG

ERGÄNZUNGSBAND 5

Seite E. 2901—E. 3244

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1957

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
w Gliwicach

P.52/48/Erg.5

P.88/61

Herausgeber und verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin N 4, Schiffbauerdamm 19
Redaktion: Dr. Willi Barz, Berlin N 4, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 55 71. Verlag: Akademie-Verlag GmbH., Berlin W 8, Mohrenstr. 39; Fernsprecher: 20 03 86, Postscheckkonto Berlin 350 21. Bestell- und Verlagsnummer: 1007/119E/V. Preis DM 38,—. Satz und Druck: Druckhaus „Maxim Gorki", Altenburg.
Veröffentlicht unter der Lizenznummer: 202-100/377/57 · Printed in Germany.

# Chemisches Zentralblatt

1948 E | Nr. 17/18 | Ergänzungsband 5

## Geschichte. Unterricht.

**Werner Köster**, *Georg Grube zum 65. Geburtstag.* Kurzer Rückblick auf das Wirken des Forschers (geb. 6. 5. 1883). Nach elektrochem. Arbeiten unter FÖRSTER folgten Arbeiten über Legierungsbldg., Strukturunterss., Legierungsbldg. durch Oberflächendiffusion, Konstitutionsunterss., Edelmetall-, Mn-Legierungen u. deren Umwandlungen, Theorie der Legierungsbldg. u. a. m. (Z. Metallkunde **39**. 129. Mai 1948.) KATZ. 1

**Angelica Schrader**, *Heinrich Hanemann zum 65. Geburtstag.* Nach einem Glückwunsch von **G. Masing** im Namen der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde würdigt Vf. den Jubilar als Lehrer, Forscher und Menschen. Übersicht über die reichen Arbeitsergebnisse des bekannten, heute in Schweden lebenden Metallkundlers. (Z. Metallkunde **39**. 289—90. Okt. 1948.) KOCHENDÖRFER. 1

**E. Buchwald**, *Walther Kossel 60 Jahre (4. 1. 1948).* Kurze Würdigung der Arbeiten des bekannten Physikers. (Physik. Bl. **4**. 29—30. Jan. 1948.) KLEVER. 1

**Ernst Kraus**, *Otto Ampferer.* Würdigung des Menschen u. Wissenschaftlers OTTO AMPFERER (geb. 1. 7. 1875 Innsbruck, gest. 9. 7. 1947), Direktor i. R. der Österreich. Geol. Staatsanstalt. (Neues Jb. Mineralog. Geol. Paläontol., Mh., Abt. B. **1945—1948**. 291—94.) M. GEHLEN-KELLER. 1

**E. Kraus**, *Das Werk Otto Ampferers.* (Vgl. vorst. Ref.) Überblick mit Bibliographie. (Neues Jb. Mineralog. Geol. Paläontol., Mh., Abt. B. **1945—1948**. 295 bis 316.) M. GEHLEN-KELLER. 1

**F. Fattinger**, *Auer von Welsbach.* Die Bedeutung AUER VON WELSBACHS als größter österreich. chem. Forscher u. Erfinder wird anläßlich der 90. Wiederkehr seines Geburtstags gewürdigt. (Österr. Chemiker-Ztg. **49**. 78. Mai/Juni 1948.) WESLY. 1

**K. Sandved**, *Professor Dr. J. N. Brønsted.* Nachruf auf den am 17. 12. 1947 im 68. Lebensjahre zu Kopenhagen verstorbenen bekannten Physikochemiker (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **8**. 25—26. Febr. 1948.) LECKE. 1

**D. D. Mason**, *Guy Wollard Conrey 1887—1948.* Nachruf auf den am 20. April 1948 verstorbenen amerikan. Agrikulturchemiker. (Soil Sci. **66**. 171—72. Sept. 1948.) v. KRUEGER. 1

**Henri Estève**, *Raymond Delange 1874—1948.* Der Nachruf auf den französ. Riechstoffchemiker erwähnt Unterss. über Propylbrenzcatechin u. Acetylenverbb., die zur Synth. der Heptin- u. Octincarbonate des Methyls führten, welche in der Riechstoffindustrie verwendet werden. (Ind. Parfumerie **3**. 245—46. Aug. 1948.) WESLY. 1

**Ju. Ss. Salkind**, *Sh. I. Jotzitsch (1870—1914).* Biograph. Würdigung des in Serbien geborenen organ. Chemikers u. Verzeichnis seiner 1897—1911 veröffentlichten 77 Arbeiten, hauptsächlich über Mg-organ. Verbb. u. daraus gewonnene Acetylenverbb., bes. Carbinole. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **18** (80). 972—83. Mai 1948.) SCHMIDT-JOHANSEN. 1

**J. R. Partington**, *Prof. Max Planck.* Persönliche Erinnerungen an M. PLANCK. (Nature [London] **161**. 47—48. 10/1. 1948.) KLEVER. 1

—, *Erinnerungen an Max Planck.* Persönliche Erinnerungen von **Alfred Bertholet**, Basel, **Heinrich Ficker**, Wien, **Agnes von Zahn-Harnack**, Berlin, **Wilhelm Westphal**, Berlin, **Felix Ehrenhaft**, Wien, **Axel von Harnack**, Tübingen, **J. R. Partington** u. **E. Lamla**, Göttingen. (Physik. Bl. **4**. 161—74. April 1948.) B. REUTER. 1

**Louis de Broglie,** *Max Planck und das Wirkungsquantum.* (Physik. Bl. 4. 138—42. April 1948.) B. REUTER. 1

**Ernst Brüche,** *Max Planck und die Physikalische Gesellschaft.* Erinnerungen aus den Jahren 1889—1900 u. 1918—1948. (Physik. Bl., 4. 152—60. April 1948. Mosbach.) B. REUTER. 1

**A. G. Betechtin,** *Zum Gedächtnis des Mitgliedes der Akademie S. S. Smirnow (1895—1947).* Nachruf auf den bedeutenden Geologen u. Mineralogen, dessen Verdienste bes. auf dem Gebiete der Entdeckung u. Unters. neuer Pb-Zn-, Sn-W- u. Au-Mo-Erzlagerstätten in Sibirien lagen. (Вестник Академии Наук СССР [Mitt. Akad. Wiss. UdSSR] 18. 65—69. Okt. 1948.) R. RICHTER. 1

—, *Gheorge Spacu.* Biographie mit Würdigung u. Verzeichnis seiner wissenschaftlichen Arbeiten. (Rev. ştiinţifică „V. Adamachi" 34. 229—35. Juli/Sept. 1948.) v. DECHEND. 1

**Herbert S. Klickstein,** *Thomas Thomson. Pionierhistoriker der Chemie.* THOMSON (geb. 12. 4. 1773 in Crieff, England, gest. 2. 7. 1852 in Holy Loch). Er war Mitarbeiter der „Encyclopaedia Britannica" u. gab ein mehrbändiges Werk „System of Chemistry" heraus. Während seiner Tätigkeit als Hochschullehrer befaßte er sich vor allem mit der Geschichte der Chemie u. gab u. a. eine „History of the Royal Society" u. eine „History of Chemistry" heraus. THOMSON hat 54 Veröffentlichungen hinterlassen. (Chymia [Philadelphia] 1. 37—53. 1948. Berkeley, Calif.) FRIEDEMANN. 1

—, *Marc Tiffeneau (1873—1946). Lebensbeschreibung.* Die wichtigsten Ergebnisse seiner Forschungen werden erörtert. Hierzu gehören die mol. Umlagerungen, bes. die (Semi)-*Hydrobenzoin-* u. die (Semi)-*Pinakolin*umlagerung. Die Unterss. über die Umlagerungen erstrecken sich auf *Glycole* u. ihre Abkömmlinge, *Halohydrine, Vinylalkohole.* Weitere Arbeiten befassen sich mit Raumisomerie, bes. mit der Anlagerung von Säuren an cycl. Epoxyde, wobei sich die WALDENsche Umkehrung abspielt. (Bldg. von Halohydrinen durch Einwrkg. von Hypohalogensäuren auf Äthylenverbindungen. Schließlich sind die pharmakodynam. Arbeiten von TIFFENEAU von Bedeutung; sie befassen sich mit den Beziehungen zwischen dem Aufbau u. der Wrkg. der sympathomimet. u. der anolept. Amine, der örtlich wirkenden Betäubungs- u. der hypnot. Mittel. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 905—32. 1 Bild. Sept./Okt. 1948.) WESLY. 1

**K. Myrbäck,** *Harry Willstaedt.* Lebenslauf des am 31. 12. 1947 verstorbenen Dozenten der Stockholmer Hochschule HARRY WILLSTAEDT u. Würdigung seiner Arbeiten, bes. auf dem Gebiet der Vitaminchemie, der chromatograph. Analyse u. der Unterss. an Tuberkelbazillen. (Svensk. kem. Tidskr. 60. 20—21. Jan. 1948.) v. KRUEGER. 1

**C. A. Browne,** *Neue Kenntnisse über Fredrick Accum, 1769—1838.* (Vgl. J. chem. Educat. 2. [1925] 829. 1008. 1140.) Weitere Einzelheiten über FRIEDRICH CHRISTIAN ACCUM, der am 29. 3. 1769 in Bückeburg geboren wurde u. als gelernter Drogist im Jahre 1793 nach London übersiedelte, wo er als analyt. u. schriftstellernder Chemiker tätig war. Bes. beschäftigte sich ACCUM mit den Prodd. u. Nebenprodd. der neu erfundenen Leuchtgasfabrikation u. beschrieb u. a. $NH_3$, Teer, Pech, Asphalt u. ein „rectified essential oil" (Benzol). (Chymia [Philadelphia] 1. 1—9. 1948.) FRIEDEMANN. 1

**M. Schofield,** *Der vielseitige Chemiker Berzelius. Betrachtungen zum 100. Todestage.* Anläßlich des 100. Todestages von J. J. BERZELIUS schildert Vf. einige Züge aus dem Leben und Schaffen des großen Gelehrten. (Ind. Chemist 24. 501—04. Aug. 1948.) HILLER. 1

**Pierre Lemay** und **Ralph E. Oesper,** *Pierre Louis Dulong — sein Leben und sein Werk.* DULONG (1785—1838), zu Rouen geboren, veröffentlichte 1811 eine Arbeit über die wechselseitige Umsetzung lösl. u. unlösl. Salze. Im gleichen Jahr stellt er das hochexplosive $NCl_3$ dar. Später veröffentlichte er mit dem Physiker PETIT eine Arbeit über die Ausdehnung fester u. fl. Körper. 1819 veröffentlichten die beiden Forscher das Gesetz über die Beziehungen zwischen spezif. Wärme u. Atomgewicht. Mit BERZELIUS bestimmte DULONG die Zus. des W., mit THÉNARD arbeitete er die Verss. DÖBEREINERS über Katalyse nach. Weiter führte DULONG eine große Anzahl physikal. Messungen aus. (Chymia [Philadelphia] 1. 171—90. 1948. Fontenay sous Bois u. Cincinati, Univ.) FRIEDEMANN. 1

**G. C. Schmidt,** *Wilhelm Hittorf (27. 3. 1824—28. 11. 1914.)* Würdigung des Schaffens des bedeutenden deutschen Physikers. (Physik. Bl. 4. 64—68. Febr. 1948.) KLEVER. 1

**Henry M. Leicester,** *Umstände, die Mendelejew zum Periodischen System hinführten.* Als Professor der Chemie in St. Petersburg gab MENDELEJEW (geb. 1834, gest. 1907) seine „Grundzüge der Chemie" heraus (1870). Seiner Fähigkeit, chem. Erfahrungen zu verallgemeinern, entsprang 1869 das „Periodische System der Elemente", das die At.-Geww. in Beziehung zu den physikal. u. chem. Eigg. setzt. Er sagte auf Grund seines Syst. die noch unbekannten Elemente Ga, Sc u. Ge voraus. Die Idee eines Aufbaus der Elemente aus einfacheren Bausteinen verwarf MENDELEJEW. (Chymia [Philadelphia] **1**. 67—74. 1948. San Francisco, Coll. of Physicians and Surgeons.) FRIEDEMANN. 1

**M. Schofield,** *Zum Andenken an Viktor Meyer.* Zur 100. Wiederkehr seines Geburtstages. (Chem. and Ind. **1948**. 6—7. 3/1.) FRIEDEMANN. 1

**A. A. Jelissejew,** *Der erste russische Elektrotechniker — W. W. Petrow.* Es wird die Bedeutung der Arbeiten PETROWS (1761—1834) in der Geschichte der Physik u. Technik gewürdigt, von denen bes. die Entdeckung des elektr. Bogens u. die Möglichkeit seiner techn. Anwendung hervorgehoben wird. (Электричество [Elektrizität] **1948**. Nr. 8. 72—81. Aug.) R. RICHTER. 1

**Clara De Milt,** *Carl Weltzein und der Kongreß von Karlsruhe.* Der Internationale Kongreß fand im September 1860 auf Anregung von KEKULÉ statt; er wurde von WELTZEIN mit einer Ansprache eröffnet. Dem Kongreß wurde als erstes die Frage vorgelegt, ob zwischen Atom u. Molekül ein Unterschied zu machen sei, ob der Ausdruck „zusammengesetztes Atom" nicht durch „Radikal" ersetzt werden könne u. ob der Begriff „Äquivalent" nicht unabhängig von den Begriffen Atom u. Mol. sei. Weitere Fragen betrafen die chem. Nomenklatur, namentlich auch im Hinblick auf die BERZELIUSschen Theorien u. die evtl. Einführung neuer chem. Symbole. (Chymia [Philadelphia] **1**. 153—69. 1948. Tulane, Univ., H. Sophie Newcomb Mem. Coll.) FRIEDEMANN. 1

**R. Winderlich,** *Das Zeitalter der Alchemie.* Krit. Überblick über die Alchemie: die ägypt.-hellenist., die pers.-arab., deren Rückführung auf ind. u. chines. Einflüsse abgelehnt wird, u. die latein., d. h. mittelalterliche. 59 Literaturangaben. (Angew. Chem. Ausg. A. **60**. 274—79. Oktober 1948. Oldenburg.) KUNTZ. 2

**John Read,** *Schottische Alchemie im 17. Jahrhundert.* (Chymia [Philadelphia] **1**. 139—51. 1948. St. Andrews, Scotland, Univ.) FRIEDEMANN. 2

**F. Sherwood Taylor,** *Das Streitgespräch zwischen Morien und Merlin. Ein englisches alchimistisches Gedicht.* Das Gedicht umfaßt 370 Zeilen. Der volle Titel lautet: „Das Streitgespräch zwischen MORIEN, dem Vater, u. MERLIN, dem Sohn. Wie der Stein der Weisen behandelt werden soll." Als notwendig für den Alchimisten bezeichnet MORIEN 4 Stoffe: Hg, Auripigment, Sal armoniacum u. S. (Chymia [Philadelphia] **1**. 23—35. 1948. Oxford, Museum of the History of Science.) FRIEDEMANN. 2

**Erwin Schrödinger,** *2400 Jahre Quantentheorie.* (Ann. Physik [6] **3**. 43—48. 1948. Dublin, Ind. for Advanced Studies.) KIRSCHSTEIN. 2

**J. R. Partington,** *Die Begriffe Substanz und chemisches Element.* Naturphilosoph. Betrachtungen über Substanz u. Element von den alten Griechen (PLATO, ARISTOTELES u. a.) über THOMAS VON AQUINO zu BOYLE, RICHTER, DALTON, BERTHOLLET, AVOGADRO, CANNIZZARO u. endlich zu MAXWELL u. CROOKES. (Chymia [Philadelphia] **1**. 109—21. 1948. London, Univ., Queen Mary Coll.) FRIEDEMANN. 2

**Sidney M. Edelstein,** *Priestley schlichtet den Wasserstreit.* In einem von Vf. aufgefundenen Brief vom 14. 12. 1783 betont PRIESTLEY, WATT habe gefunden, daß W. aus „reiner Luft u. Phlogiston" bestehe. PRIESTLEY u. VOLTA haben $H_2$ u. $O_2$ zusammen verbrannt (1776), aber erst MACQUER (1777) fand, daß hierbei W. entsteht. Dasselbe fand PRIESTLEY 1783 u. teilte es WATT mit. PRIESTLEY vertrat die Ansicht, daß *„entzündliche Luft"* ($H_2$) u. *„Phlogiston"* dasselbe seien. Ähnliche Verss. machte zur gleichen Zeit auch CAVENDISH zusammen mit BLAGDEN. Es entspann sich dann ein Streit über die Priorität von WATT u. von CAVENDISH, allerdings ohne persönliche Feindschaft der beiden Forscher. Durch den Brief von PRIESTLEY wird der Streit zugunsten von WATT entschieden. (Chymia [Philadelphia] **1**. 123—37. 1948. New York City, Dexter Chem. Corp.) FRIEDEMANN. 2

**Maurice Daumas,** *Die Schule der französischen Chemiker um 1840.* Die Chemie baute auf den Lehren von BERZELIUS, GAY-LUSSAC, AVOGADRO u. AMPÈRE auf. DUMAS stellte die Lehre von den Substitutionen, LAURENT (1837) die Theorie von

den Radikalen auf. Im Gegensatz zu BERZELIUS (O = 100) wurde H = 1 bzw. O = 16 aufgestellt. Der Deutsche GMELIN lehrte das Syst. der Äquivalente. Zu der Zeit, als LIEBIG in Gießen begann, gewann die französ. Chemie durch DUMAS, THÉNARD, CHEVREUL u. a. ihre Vormachtstellung. LAURENT, der den Unterschied zwischen Atom u. Mol. zeigte, war mit GERHARDT zusammen einer der fruchtbarsten Vorläufer der modernen Chemie. (Chymia [Philadelphia] 1. 55—65. 1948. Paris.) FRIEDEMANN. 2

**N. A. Kapzow**, *Russische Forscher auf dem Gebiet der Elektrotechnik des 19. Jahrhunderts.* Geschichtlicher Überblick, bes. über die Verdienste der russ. Forscher. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 35. 80—119. Mai 1948.) KLEVER. 2

**George Urdang**, *Frühe chemische und pharmazeutische Geschichte des Kalomels.* Geschichte des $Hg_2Cl_2$ vom 16. bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts. Die Beschreibung des französ. Alchimisten JEAN RENOU zeigt, daß $Hg_2Cl_2$ vor 1608 bereits bewußt dargestellt worden ist durch Erhitzen von Hg mit $H_2SO_4$ u. NaCl. 1778 zeigte SCHEELE die Darst. von $Hg_2Cl_2$ durch Fällung (*Mercurius dulcis praecipitatus*), ebenso FRIEDRICH WÖHLER 1854. Die Formel des Kalomels wurde 1809/10 durch DAVY aufgeklärt. (Chymia [Philadelphia] 1. 93—108. 1948. Madison, Wis., Amer. Inst. of the History of Pharmacy.) FRIEDEMANN. 2

**Tenney L. Davis**, *Die frühe Anwendung von Kaliumchlorat in der Pyrotechnik. Dr. Moritz Meyers Flammen-Mischungen.* In der frühen Periode der Pyrotechnik verwandte man $KNO_3$, S u. C zusammen mit anderen Zusätzen. Die Einführung des von BERTHOLLET erforschten $KClO_3$ gab, zusammen mit färbenden Substanzen, wie $Sr(NO_3)_2$ u. $Ba(NO_3)_2$, der Feuerwerkerei neue Antriebe. MORITZ MEYER führte die flammenfärbenden Nitrate von Ca, Sr u. Ba ein (1833). Durch richtige Mischung von $KClO_3$, S, C u. $KNO_3$ wußte er die Abbrenngeschwindigkeit, die Gasentw. u. die Brillanz der Feuerwerkssätze zu regeln. (Chymia [Philadelphia] 1. 75—92. 1948. Norwell, Mass.) FRIEDEMANN. 2

**M. W. Travers**, *Calciumcarbid als bibliographisches Thema.* Vf. berichtet kurz über die wichtigsten Arbeiten über die Herst. von Calciumcarbid. 1863 WÖHLER, 1891/92 M. W. TRAVERS, 1892 MOISSAN, 1892 T. L. WILSON. Ferner wird erwähnt, daß nicht BERTHELOT, sondern EDMUND DAVY, der Bruder HUMPHRY DAVYS, der Entdecker des *Acetylens* war. (Chem. and Ind. 1948. 588. 11/9.) HILLER. 2

**Marian Grotowski**, *Stand der Physik vor der Entdeckung von Polonium und Radium.* Histor. Rückblick auf den Stand des physikal. Wissens vor Entdeckung der Radioaktivität. (Wiadomości chem. 2. 145—48. Juli/Aug. 1948.) FREYTAG. 2

**Alicja Dorabialska**, *Fünfzig Jahre Entwicklung der Lehren der Radioaktivität.* Die mit BECQUERREL u. MARIE SKLODOWSKA-CURIE einsetzende Entw. der Atomphysik wird kurz dargelegt. (Wiadomości chem. 2. 148—51. Juli/Aug. 1948.) FREYTAG. 2

**Max Kronstein**, *Mittelalterliche Oberflächenbehandlungstechnik.* Beschriftung oder Bemalung von Pergament, enkaust. Malerei mit Bienenwachs u. Ölen, Mosaik- u. Glasmalerei, Entw. der Tempera- u. der Freskomalerei. Dem Einfl. des frischen Kalks bei der Freskomalerei widerstehen u. a. Kalkweiß, Cadmiumgelb, Kobaltblau, echtes Ultramarin, $Cr_2O_3$ u. Elfenbeinschwarz. Metall. Überzüge u. chem. Oberflächenbehandlungen. Vergolden von Ag, Cu u. Messing, Aufbringen dünner Au-Häutchen auf Holz, Verputz u. Marmor, Aufschmelzen von Gemischen aus Au, Glaspulver oder Porzellan auf Glas, Porzellan oder Metall. Verzinnen, Verzinken. Vergoldungen, Versilberungen u. Verzinkungen. (Amer. Paint J. 32. Nr. 31. 64—76. 26/4. Nr. 36. 30—36. 31/5. 1948. New York, Univ., Res. Div. Dep. of Engng.) FRIEDEMANN. 2

**Heinrich Wulf**, *Künstlerfarben einst und jetzt.* Histor. Betrachtungen. (Farbe u. Lack 54. 106—08. Mai 1948. Berlin, Hochschule für bildende Künste.) H. P. FIEDLER. 2

**J. W. Davis**, *Anwendungen der Naßasbestmethode.* Auf den Boden eines Reagenzrohres wird nasser Asbest u. darüber eine Packung Mg-Band (oder Fe-Späne) gebracht u. beides erhitzt, so daß aus dem Wasserdampf $H_2$ entsteht, der angezündet oder angesammelt u. nachgewiesen wird. (School Sci. Rev. 30. 110—11. Okt. 1948. Borden Grammar School.) BLUMRICH. 6

# A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, *Anorganische Chemie.* Fortschrittsbericht des Jahres 1947: Nach einer Einleitung von **P. L. Robinson** u. einem allg. Teil von **R. E. Dodd** u. **P. L. Robinson** über fehlende Elemente, At.-Geww., Moll. mit Elektronendefizit sowie Lanthanone u. Actinone behandelt **J. Weiß** einige intermediäre Verbb. bei anorgan. Rkk., u. zwar freie Radikale u. Ionen von Kation-Anionkomplexen. (Annu. Rep. Progr. Chem. 44. 50—81. 1948.) B. REUTER. 10

**Grete Henry-Hermann,** *Die Kausalität in der Physik.* Gedanken über die verschied. Deutungsmöglichkeiten der Unbestimmtheitsrelation HEISENBERGS u. über ihrer Auswirkung auf die Biologie. (Studium generale [Heidelberg] 1. 375—83. Okt. 1948. Bremen.) KUNZMANN. 10

**Rudolf Seeliger,** *Physik und Finalität.* Erkenntnistheoret. Betrachtung über die Finalität in der Physik. (Elektron Wiss. Techn. 2. 53—58. April/Mai 1948.) KLEVER. 10

**H. Koppe,** *Statistische Methoden in der Physik.* Zusammenfassende Betrachtung über die Bedeutung der Statistik in der Physik. Es werden besprochen: die kinet. Theorie der Gase, die statist. Mechanik, die Quantenstatistik u. die Schwankungserscheinungen. (Z. Ver. dtsch. Ing. 90. 205—07. Juli 1948. Göttingen.) KLEVER. 10

**U. Dehlinger,** *Praktische Vernunft in der Physik.* Erkenntnistheoret. Betrachtungen. (Physik. Bl. 4. 1—4. Jan. 1948.) KLEVER. 10

## $A_1$. Kernphysik und Kernchemie.

**F. Hund,** *Zugänge zum Verständnis der allgemeinen Relativitätstheorie.* Es wird versucht, auf Grund der NEWTONschen Mechanik in bewegten Systemen das Verständnis der EINSTEINschen allg. Relativitäts- u. Gravitationstheorie zu erleichtern. (Z. Physik 124. 742—56. 1948. Jena.) KLEVER. 80

**A. Schild,** *Diskrete Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit und integrale Lorentz-Transformationen.* Vf. gibt eine einfache diskrete Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit an, die zwar nicht bei der gesamten LORENTZ-Gruppe invariant ist, aber doch eine erstaunlich große Zahl von LORENTZ-Transformationen zuläßt, so daß auf ihrer Grundlage eine brauchbare physikal. Theorie entwickelt werden kann. Zu dem Zweck geht er von einer MINKOWSKI-Welt aus, deren 4 Koordinaten ganzzahlig sind, dabei ist die Lichtgeschwindigkeit als Einheit gewählt. Die homogenen LORENTZ-Transformationen, die dieses Gitter invariant lassen, nennt er integrale Transformationen. Weltvektoren mit ganzzahligen Komponenten heißen integrale Vektoren. Die Gruppe der integralen Transformationen wird eingehend diskutiert. (Physic. Rev. [2] 73. 414—15. 15/2. 1948. Princeton, N. J., Inst. for Advanced Study.) LIERMANN. 80

**I. Je. Tamm,** *Über einige mathematische Methoden zur Theorie der Teilchenstreuung.* Es wird eine Variationsmeth. zur Best. der Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums der SCHRÖDINGER-Gleichung, die der Meth. von RITZ für das diskrete Spektrum analog ist, beschrieben. Die Meth. erlaubt es, nach dem Annäherungsverf. den Stoßquerschnitt der Teilchen zu berechnen. Weiter wird die Teilchenstreuung durch ein zentrales Kräftefeld im Impulsraum behandelt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 337. April 1948. Akad. d. Wiss., Lebedew-Inst. für Physik.) KLEVER. 80

**Artur Kohaut,** *Zur graphischen Analyse von Häufigkeitsverteilungen.* Zunächst wird die graph. Analyse einer Häufigkeitsverteilung, die sich aus 2 GAUSSschen Verteilungskurven zusammensetzt, nach dem von K. DAEVES u. A. BECKEL („Auswertung durch Großzahlforschung", Berlin 1942) angegebenen Verf. (Verwendung von 2 Netzen, einem Häufigkeitsnetz u. einem Wahrscheinlichkeitsnetz) beschrieben. Vf. zeigt nun am gleichen Beispiel, daß das gleiche Ergebnis auch unter Verwendung von nur einem Netz gewonnen werden kann. Dadurch wird die zeichner. Analyse von Häufigkeitsverteilungen einfacher u. leichter durchführbar, außerdem werden die Äste der Häufigkeitskurven genauer erhalten; schließlich kontrollieren sich bei dieser Darst. die Lagen der Prozentsummengeraden u. jene der Häufigkeitskurven gegenseitig. (Z. Naturforsch. 3b. 95—99. März/April 1948. Astheim a. Main, Post Volkach.) FUCHS. 80

**E. Brüche**, *Dimensionsbeziehungen bei der Bewegung geladener Teilchen in Feldern.* 3. Mitt. (2. vgl. C. 1938. I. 1544.) Bei Modellvers. ist es grundsätzlich wichtig, zur Übertragung der am Modell erhaltenen Resultate die Dimensionsbeziehungen zu kennen. Ausgehend von der Kenngröße von Resch, die das zusammenfassende Dimensionsgesetz für Bewegungsvorgänge darstellt, werden verschied. Probleme diskutiert, und zwar wird auf den reinen elektrostat. Fall, auf die Wellennatur des Elektrons, auf den Einfl. von Wechselfeldern, auf die Wrkg. magnet. Felder, auf Anfangsgeschwindigkeiten und auf die Raumladungswrkg. eingegangen. Hierbei wird für jeden der angegebenen Fälle eine spezielle Kenngröße angegeben, die bei derartigen Überlegungen konstant zu halten ist. Als Anwendungsbeispiel wird eine Ähnlichkeitsbetrachtung am Elektronenmikroskop durchgeführt. (Optik [Stuttgart] 3. 413—18. Juli/Aug. 1948.) C. Reuber. 80

**D. Bohm** und **E. P. Gross**, *Plasmaschwingungen als eine Ursache der Beschleunigung der kosmischen Strahlenteilchen.* Vff. zeigen, daß Plasmaschwingungen von Ionenwolken im intragalakt. Raum einen Mechanismus kummulativer Energieübertragungen hervorrufen können. (Physic. Rev. [2] 74. 624. 1/9. 1948. Princeton, N. J., Univ.) Gottfried. 85

**J. A. van Allen** und **H. E. Tatel**, *Die Intensität der kosmischen Strahlung im Einzelzähler zwischen Seehöhe und 161 km Höhe.* Mit einem in einer V-2-Rakete untergebrachten Einzelzählrohr wird die Impulszahl zwischen Seehöhe u. 161 km Höhe für eine geomagnet. Breite von 41° N gemessen: bis 19,8 km steigt die Intensität stark an, fällt dann bis etwa 55 km auf etwas weniger als die Hälfte des Maximalwertes u. bleibt dann — abgesehen von einigen wohl nicht reellen kleineren Abweichungen — bis 161 km Höhe konstant. Hieraus errechnet sich unter der Voraussetzung isotropen Strahleneinfalls eine Intensität der Primärstrahlung zu $j = 0{,}12$ je sec, cm$^2$ u. steradian. Die gemessene Intensitätskurve entspricht in niederen Höhen den früheren Messungen anderer Autoren. — Anhangsweise wird die von der Zählergeometrie abhängig gezählte Strahlenintensität registriert. (Physic. Rev. [2] 73. 245—51. 1/2. 1948. Silver Spring, Maryland, Johns Hopkins Univ., Appl. Phys. Labor.) Stage. 85

**A. G. Fenton** und **D. W. P. Burbury**, *Messungen der Ost-West-Asymmetrie der kosmischen Strahlung in Hobart, Tasmanien.* Vff. stellten Messungen über die Energie kosm. Strahlen in Hobart (südl. geomagnet. Breite 51,7°) an. Mit einem Geiger-Zählerteleskop wurden die Messungen bei einem Zenitwinkel von 45° u. mit u. ohne 12,5 cm Pb-Absorber durchgeführt. Beobachtet wurde, daß die Asymmetrie um einen Faktor von über 2 zunahm, wenn der Pb-Absorber benutzt wurde. Diese Zunahme deutet darauf hin, daß die harte Komponente der Strahlung für die Asymmetrie bei der höheren Breite verantwortlich zu machen ist. Die Größe der Zunahme läßt vermuten, daß bevorzugt die negativen Teilchen durch das Pb absorbiert werden. (Physic. Rev. [2] 74. 589—601. 1/9. 1948. Hobart, Tasmanien, Univ.) Gottfried. 85

**C. Y. Chao**, *Durch durchdringende Teilchen erzeugte kosmische Strahlenschauer.* Vf. berichtet über Nebelkammeraufnahmen in Seehöhe zur Unters. der Entstehung von Schauern durch durchdringende Teilchen. Bei der Auswertung der Platten wird unterschieden zwischen „Elektronenschauern", bei denen nur Elektronen zu beobachten sind, u. „gemischten Schauern", bei denen vom Entstehungsort aus außer Elektronen durchdringende Teilchen oder stark ionisierende Teilchen ausgehen. Außerdem wurde registriert, ob als erzeugende Teilchen ionisierende oder nicht ionisierende Teilchen in Frage kommen. Aus der statist. Aufstellung ergibt sich, daß in beiden Schauerarten der Anteil nichtionisierender durchdringender Teilchen bei der Erzeugung der Schauer sehr viel geringer ist als die ionisierender durchdringender Teilchen. Die gemischten Schauer werden zum größten Teil durch primäre Protonen ausgelöst, während die Elektronenschauer in einem beträchtlichen Maße durch gewöhnliche Mesonen ausgelöst werden. (Physic. Rev. [2] 74. 492—94. 15/8. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Phys. Dep., Labor. for Nucl. Sci. a. Eng.) Gottfried. 85

**H. Bridge** und **W. Hazen**, *Schauererzeugung durch durchdringende Teilchen in 14000 Fuß.* Durch gleichzeitige Beobachtung von Geiger-Müller-Zählern, einer Nebelkammer u. einer Ionisationskammer in kombinierter Aufstellung wurden die durch durchdringende Teilchen erzeugten Schauer in 14000 Fuß Höhe untersucht. Festgestellt wurde, daß wenigstens $^2/_3$ der beobachteten Schauer, die durch durchdringende Teilchen erzeugt worden war, welche einen 5 inch dicken

Pb-Absorber trafen, aus einer Mischung von energiereichen Elektronen und Teilchen bestanden, die schwerer als Elektronen waren. Die Häufigkeit dieser Ereignisse bei dieser Höhe relativ zu der in Seehöhe ergibt, daß die auslösenden Teilchen nichtgewöhnliche Mesonen sind. Die Ggw. von schwereren Teilchen in den Elektronenschauen wird eingehend behandelt. (Physic. Rev. [2] 74. 579—88. 1/9. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Phys. Dept., Labor. for Nucl. Sci. a. Eng.) Gottfried. 85

**Chou Chang-Ning**, *Kosmische Strahlenschauer in Seehöhe und unter 30 m Ton.* In einer mit Ar gefüllten Ionisationskammer aus Duralumin u. Drucken von etwa 82 at bei 0° wurden kosm. Strahlenschauer in Seehöhe u. unter 30 m Ton untersucht. In beiden Niveaus waren die Kammern teils unabgeschirmt, teils mit Al bis zu 33 cm Stärke oder Pb bis zu 18 cm Stärke abgeschirmt, wobei die Schirme oberhalb der Kammern angebracht waren. Es ergab sich, daß, wenn man auch die Möglichkeit einiger nicht elektromagnet. Prozesse für die Erzeugung von Schauern nicht vollkommen ausschließen kann, die gewöhnliche Quantentheorie der Strahlung u. der Kaskadenprozesse die beobachteten Erscheinungen an beiden Niveaus zum größten Teil befriedigend erklärt. 51 Literaturzitate. (Physic. Rev. [2] 74. 1659—66. 1/12. 1948. Nat. Univ. of Amoy, China.) Gottfried. 85

**M. Della Corte**, *Über die Verteilung der Dichte in ausgedehnten Schauern.* Vf. findet experimentell eine Abhängigkeit der in der Arbeit von Cocconi u. Mitarbeiter (C. 1946. I. 850.) auftretenden Größe K von der Form $K(r) = 23 \cdot r^{-0.5}$, $1 < r < 40$ cm. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 79—84. Jan. 1948.) Amberger. 85

**Edward Appleton**, *Das Elektron in Theorie und Praxis.* Vortrag über die theoret. Grundlagen und Anwendung der Elektronen. (Chem. and Ind. 1948. 819—26. 25/12.) Gerhard Schmidt. 90

**D. Rivier u. E. C. G. Stueckiberg**, *Ein konvergenter Ausdruck für das magnetische Moment des Neutrons.* Berichtigung zu der C. 1949. I. 1081 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 74. 986. 15/10. 1948.) Gottfried. 90

**Paul Urban**, *Über das magnetische Moment des Protons und des Neutrons.* Das zusätzliche magnet. Moment des Protons und des Neutrons wurde auf Grund von Mesonenemission bzw. -absorption nach der vektoriellen Yukawa-Theorie ermittelt. Zur Vermeidung der auftretenden Divergenzen wird nach der Marchschen Theorie der Impuls abgeschnitten und hierauf das Integral exakt bestimmt. Auf Grund der bekannten experimentellen Werte ergibt sich die Möglichkeit, die Mesonenmasse bzw. die Konstante der Kernkräfte zu überprüfen. Die dabei sich ergebenden Werte stimmen mit den früher ermittelten Werten gut überein. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa. 156. 287—98. 1948.) v. Harlem. 90

**M. C. Kells**, *Berechnung von Wechselwirkungspotentialen aus Stoßquerschnittsmessungen.* Für das Wechselwirkungspotential der Form $V(r) = -K/r^n$ ($r$ = Abstand zwischen den beiden stoßenden Partikeln) gibt Vf. eine Näherungsmeth. an, die völlig hinreicht, um die Konstante K zu bestimmen. (J. chem. Physics 16. 1174—75. Dez. 1948. Cambridge, Mass. Massachusetts Inst. of Technol. Dep. of Chem.) Weiss. 90

**Julian Eisenstein** und **Fritz Rohrlich**, *Berichtigung zu „Neutronen-Protonen-Streuung bei 100 MeV".* Berichtigung der C. 1949. I. 1081 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 1411. 1/6. 1948.) Kirschstein. 90

**N. Ss. Akulow**, *Über die Diffusion transmutierender Teilchen.* In einer früheren Arbeit (vgl. C. 1948. II. 156.) wurde der Diffusionsprozeß von transmutierenden Teilchen untersucht. Es wird die Berechnung von sich gegenseitig transmutierenden Diffusionswellen durchgeführt, u. für deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit eine Formel entwickelt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 235—38. 11/7. 1948.) Amberger. 90

**R. G. Sachs**, *Phänomenologische Theorie der Austauschströme in Kernen.* Die Theorie wird nur auf die Austauschmomente von $^3H$ u. $^3He$ angewandt. Dabei wurde gefunden, daß die berechneten Austauschmomente sechs- oder siebenmal zu klein sind, um die beobachteten Momente zu erklären. Es wird geschlossen, daß die richtigen Beiträge zu dem magnet. Moment in direkter Beziehung stehen zu dem Mesonenfeld, welches die Kernwechselwirkungen beschreibt. (Physic. Rev. [2] 74. 433—41. 15/8. 1948. Erratum 75. 1605. 15/5. 1949. Madison, Wisconsin, Univ.) Gottfried. 90

**T. Grjébine**, *Anordnung der Elemente nach der Zahl der Elektronen in der im Aufbau befindlichen Schale in Abhängigkeit von der Masse.* (*Anordnung in Doppelserien.*) Vf. ordnet die Elemente mit allen ihren Isotopen in einem Diagramm an, dessen Abszisse die M. u. dessen Ordinate die Zahl der Elektronen in der jeweils im Aufbau befindlichen Schale darstellt. Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, daß sich der Aufbau der Elektronenhülle u. der Verlauf von Kernprozessen übersichtlich erkennen lassen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 473—76. März/April 1948.) B. Reuter. 95

**Martin H. Studier** und **Earl K. Hyde**, *Eine neue radioaktive Reihe — die Protaktinium-Reihe.* Erst seitdem künstliche Umwandlungen herbeigeführt werden können, wurde die $(4n + 1)$-Reihe gefunden u. nach der langlebigen Ausgangssubstanz $^{237}$Np, Neptuniumreihe genannt. Vff. berichten über einen Zweig der Uran-Radium-Reihe, die aus synthet. dargestellten Isotopen besteht u. schlagen vor, diese neue Reihe nach dem ersten Glied $^{230}$Pa Protaktiniumreihe zu nennen. Sie wurde durch Beschießen von Th mit Deuteronen u. He-Ionen dargestellt. Die Reihe trifft die Uran-Radium-Reihe in RaC'. (Physic. Rev. [2] 74. 591—600. 1/9. 1948. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) Gottfried. 95

**Tollef Larsson**, *Eine neue radioaktive Reihe — die Neptuniumfamilie.* Neben den drei bekannten, in der Natur vorkommenden Reihen radioaktiver Familien (U-, Th- u. Ac-Reihe) ist bes. durch die Unterss. von Seaborg u. Mitarbeitern eine 4. Reihe radioakt. Elemente, die Neptuniumreihe, aufgeklärt. Sie geht vom $^{237}$Np aus. Sämtliche Glieder können mit der Formel $4n + 1$ ($n$ = ganze Zahl) ermittelt werden. $^{237}$Np ist $\alpha$-Strahler u. hat eine Halbwertszeit (HZ.) von 3 Millionen Jahren. Weitere Mitglieder dieser Familie sind $^{233}$Pa (HZ. 27,4 Tage), $^{233}$U, $^{229}$Th u. $^{209}$Bi als Endglied. $^{233}$U spaltet sich mit Neutronen u. kann somit als Energiequelle dienen. Da ferner $^{233}$U bei der Neutronenanlagerung von Th entsteht, kann auch dieses an sich nicht spaltende Element indirekt zur Energiegewinnung ausgenutzt werden. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 8. 100. Juni 1948.) Gerhard Schmidt. 95

**E. Treiber**, *Über einen zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen Atomvolumen und Atomgröße.* Inhaltlich ident. mit der C. 1949. I. 1327. referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 4—10. 1948. Graz, Univ., Inst. für theoret. u. physikal. Chemie.) Herr. 95

**N. Feather**, *Ein revidiertes Sargent-Diagramm.* Das neue Diagramm umfaßt den Bereich von $Z = 81$ bis $Z = 93$ einschließlich. Für $Z = 84$, 85 u. 86 sind keine Angaben eingetragen. In dem Diagramm liegen die Punkte auf Geraden, die „erlaubten" bzw. „einmal verbotenen" Umwandlungen entsprechen. Zwischen diesen bekannten Linien kann noch eine weitere Gerade gezeichnet werden, die näher an der Geraden für erlaubte Umwandlungen liegt. Es wird die Annahme diskutiert, daß die neue Gerade einmal verbotenen Umwandlungen entspricht, die bisher bekannte Gerade aber zweimal verbotenen Rkk. entsprechend der Gamow-Tellerschen Regel. (Nature [London] 161. 431—32. 20/3. 1948. Edinburgh, Univ., Dep. of Nat. Philos.) Rüdiger. 95

**W. B. Jones jr.**, *Der Wirkungsquerschnitt von H für langsame Neutronen.* Gemessen wurde der gesamte Neutronenwirkungsquerschnitt von *W.* in dem Energiebereich von 0,003—100 eV. Um die Änderung des Wirkungsquerschnitts mit der Energie zu bestimmen u. um einen genauen Wert für den freien Neutronen-Protonen-Wirkungsquerschnitt zu erhalten, wurden genaue Messungen des Wirkungsquerschnitts des W. in dem Energiebereich von 0,8—100 eV durchgeführt. Zur Kontrolle des aus den Messungen an W. erhaltenen Wertes des Neutronen-Protonen-Wirkungsquerschnitts wurden in dem gleichen Energiebereich Messungen des gesamten Wirkungsquerschnitts von *Cyclohexan* durchgeführt. Um den Wirkungsquerschnitt des Wasserstoffs in W. u. Cyclohexan zu bestimmen, wurden in dem gleichen Energiebereich die Wirkungsquerschnitte von O und C gemessen. Für O ergab sich aus Messungen an $Al_2O_3$ $3{,}7 \cdot 10^{-24}$ cm² u. für C aus Messungen an reinem Graphit $4{,}7 \cdot 10^{-24}$ cm². Mit diesen Werten erhält man aus den Messungen an W. für den freien Neutronen-Protonen-Wirkungsquerschnitt $20{,}0 \cdot 10^{-24}$ cm² u. aus den Messungen an Cyclohexan $20{,}1 \cdot 10^{-24}$ cm². Der wahrscheinliche Fehler wird als nicht größer als $\pm\ 0{,}3 \cdot 10^{-24}$ cm² angenommen. (Physic. Rev. [2] 74. 364—69. 15/8. 1948. Ithaka, N. Y., Cornell Univ., Labor. of Nucl. Studies.) Gottfried. 95

**G. E. Pake** und **H. S. Gutowsky**, *Kernrelaxation in Eis bei —180°.* Kurze vorläufige Mitt. über Messungen der Spin-Gitter-Relaxation für Protonen in Eis bei

— 180° u. Vgl. mit Messungen anderer Autoren. (Physic. Rev. [2] 74. 979—80. 15/10. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Lyman Labor. of Phys. and Gibbs Chem. Labor.) Gottfried. 95

**F. A. Jenkins**, *Kernspin der Kohlenstoffisotope.* (Vgl. C. 1949. I. 364.) Um den Kernspin von $^{14}C$ festlegen zu können, wurden neue Spektrogramme mit hoher Dispersion der Swan-Banden von $C_2$ hergestellt, u. zwar von Proben, die zu 50% bzw. zu 40% in $^{13}C$ u. $^{14}C$ angereichert waren. Mit Hilfe einer neuen Anregungsmeth. genügten C-Mengen in der Größenordnung von einigen $\gamma$. Aus photometr. Messungen der Intensitäten der Dubletts vom A-Typ ergab sich für $^{13}C$ ein Verhältnis von 3 : 1, woraus sich der Kernspin in Übereinstimmung mit den früheren Messungen zu ½ ergab. Für $^{14}C$ traten nur die Linien der symmetr. Niveaus auf. Hieraus folgt für $^{14}C$ ein Kernspin von Null und ferner, daß der Kern der Einstein-Bose-Statistik folgt. Tabellar. sind die Wellenzahlen der Linien in den R-Zweigen der 0,0-Bande für alle $^{12}C$, $^{13}C$ u. $^{14}C$ enthaltenden Moll. in dem Bereich K = 12 bis 20 angegeben. Untersucht wurde noch ein isotop. Effekt in der Aufspaltung der elektron. Tripletts; er stimmte mit dem aus der allgemeinen Termformel für $^3\Pi$-Zustände berechneten überein. (Physic. Rev. [2] 74. 355—63. 15/8. 1948. Berkeley, Col., Univ., Dept. of Phys.) Gottfried. 95

**Ernest Pollard**, *Messung der Energieänderung des Kerns.* Bei der im allg. angewandten Meßmeth. wird eine Schicht mit $\alpha$-Teilchen bekannter Energie beschossen. Die dabei auftretenden Protonen- oder Neutronengruppen werden beobachtet. Die Energie dieser Teilchen wird durch Absorption bestimmt. Bezeichnet Q die Energieänderung, so wird angenommen, daß die kleineren Q-Werte Anregungszuständen in den Endkernen entsprechen u. daß die ausgesandte $\gamma$-Strahlung energie- u. ausbeutemäßig genau den dabei auftretenden Protonengruppen entspricht. Durch jede genau beobachtete Kernrk. lassen sich die entsprechenden Q-Werte bestimmen. Jede der untersuchten Rkk., (α, p), (d, p), (α, n), (d, n), (d, α), (p, p), hat ihre bes. Eigg. u. wird bezüglich Eindringungsfähigkeit, der Energieabgabe des Kerns u. der Reichweiten der ausgelösten Teilchen untersucht. Die Eindringschwelle ist für Protonen u. Deuteronen oberhalb 6 MeV u. für α-Teilchen oberhalb 15 MeV von Bedeutung. Unterhalb des Schwellenberges ist ebenfalls ein Eindringen möglich (Tunneleffekt), was durch die Wellennatur der einfallenden Teilchen hervorgerufen wird. Bezüglich der Energieabgabe liefern stark negative Q-Werte Teilchen, die zu geringe Energie besitzen, um entweder den Kern zu verlassen oder nachgewiesen zu werden. Zur Registrierung der Teilchen dient eine Ionisationskammer mit direkter Verstärkung der prim. Ionisation. Die beim Übergang des Kerns auf einen Zustand geringerer Anregung entstehende $\gamma$-Strahlung wird ebenfalls untersucht. Ferner wird festgestellt, daß die relative Ausbeute der Teilchen mit der Art der Rk., der Beschießungsenergie u. dem Beobachtungswinkel variiert. Aus den für die verschied. Rkk. beobachteten Q-Werten werden die Energieniveaus der Kerne abgeleitet. Hierbei zeichnet sich der Schalenaufbau bei den Kernen ab. So erscheint z. B. bei $^{15}N$ u. $^{14}C$, wo die P-Schale mit Neutronen voll besetzt ist, ein breiter Zwischenraum. (Nucleonics 2. 1—17. April 1948. New Haven, Connecticut, Yale Univ.) Gerhard Schmidt. 95

**H. O. W. Richardson**, *Spinabhängigkeit der magnetischen Dipol-Gammastrahlung und das Kernniveauschema von $^{208}Pb$.* Für die Änderung der Quantenzahl $\Delta I = \pm 2$ ist die magnet. Dipolstrahlung verboten, während die elektr. Quadrupolstrahlung emittiert wird. Bei Spinänderungen erhält man magnet. Dipolstrahlung, die dreimal größer als die reine elektr. Quadrupolstrahlung für die gleiche Quantenenergie ist. Damit läßt sich eine Einordnung der $\gamma$-Strahlen erreichen. Weiter werden zwei mögliche Energienieveauschemata von $^{208}Pb$ (ThD) mitgeteilt u. diskutiert. (Nature [London] 161. 516—18. 3/4. 1948. Edinburgh, Univ., Dep. of Natural Philos.) Steil. 95

**Salomon Rosenblum, Manuel Valadares** und **Jeannine Vial**, *Feinstruktur der magnetischen α-Strahlspektren von Ionium.* Mittels auf Pt elektrolyt. niedergeschlagenem Io-Th wurde das Geschwindigkeitsspektrum gemessen. Es wurden im Vgl. zu ThC Energien von 4682 ± 10 etwa 69 u. 170 keV für die Hauptgruppe gemessen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1088—90. 22/11. 1948.) Steil. 95

**Mario Ageno** und **Mario Chiozzotto**, *Über die Absorption von 17 MeV-Elektronen in Stoffen mit verschiedener Ordnungszahl.* Compton-Elektronen werden in Al durch $\gamma$-Strahlen von 17,6 MeV aus der Rk. $Li^7$ (p, $\gamma$) erhalten u. graph. u. tabellar. die Intensitätsabnahme als Funktion von $g \cdot cm^2$ für Fe, Al, Cd, Pb u. Paraffin

angegeben. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 5. 401—04. Dez. 1948.) Amberger. 95

**L. Wolfenstein** und **R. G. Sachs**, *Bemerkung über die Winkelverteilung bei Kernreaktionen.* Berichtigung zu C. 1949. I. 268. referierten Arbeit von Eisner u. Sachs (Physic. Rev. [2] 73. 528. 1/3. 1948. Chicago, Univ. u. Madison, Wisconsin, Univ.) Rüdiger. 103

**N. P. Heydenburg, C. M. Hudson, D. R. Inglis** und **W. D. Whitehead jr.**, *Winkelverteilung von $^7Li$ $(p, \alpha)$ $\alpha$.* (Vgl. C. 1948. E. 2000). Washington, D. C. Carnegie Inst., Dpt. of Terr. Magnet. Die Winkelverteilung von $\alpha$-Teilchen aus einem Beschuß von Li mit Protonen wurde mit einer Ionisationskammer u. einem linearen Multiplier bei einer Protonenenergie von 1,0 bis 3,0 MeV gemessen. Die Ausbeute in Abhängigkeit von dem Richtungswinkel $\Theta$ kann durch die Gleichung $Y(\Theta) = Y(90°) \times (1 + A \cos^2\Theta + B \cos^4\Theta)$, wobei der Term B $\cos^4\Theta$ deutlich erkennbar ist, wiedergegeben werden. Der Wert von A zeigt eine Resonanzspitze bei etwa 1 MeV und nimmt dann für größere Energiewerte monoton ab. Die Werte von B, berechnet aus den Daten, liegen zwischen —0,1 bis —1,2, allerdings so unregelmäßig, daß man aus ihnen nicht ihre Abhängigkeit von der Protonenenergie bestimmen kann. (Physic. Rev. [2] 73. 241—45. 1/2. 1948.) Liermann. 103

**S. Devons** und **M. G. N. Hine**, *$\gamma$-Strahlung von $^8Be$.* Vff. untersuchten die Winkelverteilung der $\gamma$-Strahlung von $^8$Be bei Beschießung von $^7$Li durch Protonen für Protonenenergien von 300—800 KeV. Mit einer „dicken" Li-Target u. Protonenenergien von 500 KeV ist die $\gamma$-Strahlung nicht genau isotrop, sondern von der Form $1 + 0{,}05 \cos\vartheta$, wo $\vartheta$ der Winkel zwischen dem Protonenstrahl u. der Richtung der $\gamma$-Strahlung bedeutet; mit einer „dünnen" Li-Target u. wechselnder Protonenenergie ist die Winkelverteilung nahe der Resonanz von der Form $1 + \alpha \cos\vartheta$, wo $\alpha$ für Protonenenergien > etwa 435 KeV positiv u. negativ für geringere Protonenenergien ist; die vorwärts-rückwärts-Asymmetrie zeigt ein Maximum ($|\alpha| \sim 0{,}3$) für Protonenenergien von etwa 350 KeV u. 620 KeV. (Physic. Rev. [2] 74. 976—78. 15/10. 1948. Cambridge, England, Univ.) Gottfried. 103

**L. E. Glendenin** und **A. K. Solomon**, *Ein Vergleich der Beta-Spektren von $^{14}C$ und $^{35}S$.* Die hochaktiven Quellen befanden sich in 1 cm Entfernung vor dem Glimmerfenster (2,8 mg/cm²) des Victoreen-Zählers. Die extrapolierten Absorptionen sind für $^{14}$C 28,5 $\pm$ 0,5 mg/cm² u. für $^{35}$S 31,7 $\pm$ 0,5 mg/cm². Über den ganzen Absorptionsbereich sind die beiden Absorptionskurven einander ähnlich. Dieses Ergebnis ist besonders hinsichtlich der verschied. Halbwertszeiten ($^{14}$C : 5100 Jahre, $^{35}$S : 87 Tage) bemerkenswert. (Physic. Rev. [2] 74. 700—01. 15/9. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Chem.) Steil. 103

**Eugene P. Cooper**, *Über das Versagen der $\beta$-Zerfallstheorie bei kleinen Energien.* Sitzungsbericht. (Physic. Rev. [2] 74. 1565.15/11. 1948. Oregon, Univ.) Steil. 103

**R. L. Walker** und **B. D. McDaniel**, *$\gamma$-Strahlspektrometermessungen von Fluor und Lithium bei Beschuß mit Protonen.* Untersucht wurden die Spektren der von *Li* u. *F* bei Protonenbeschuß emittierten $\gamma$-Strahlung mit einem Spektrometer, das die gesamte Energie der Elektronenpaare mißt, die in einem dünnen Strahler erzeugt werden, welcher der $\gamma$-Strahlung ausgesetzt ist. Das Spektrometer u. die apparative Anordnung wird ausführlich beschrieben. Aus dem durch Beschuß einer dicken Li-Target mit 1,15-MeV-Protonen erhaltenen Spektrum wurden neue $\gamma$-Strahllinien nicht beobachtet; die von anderer Seite vermutete Linie bei 14,8 MeV war dagegen klar getrennt von der 17,6-MeV-Linie. Eine genaue Unters. der beiden Li-Linien für eine dicke Li-Target u. Protonenenergien von 0,46, 0,75 u. 1,15 MeV ergab, daß die niedriger energet. Linie beträchtlich breiter ist als die experimentelle Auflösungsbreite. Dies könnte die Ggw. von zwei oder mehr nicht aufgelösten Linien anzeigen, findet jedoch eine natürliche Erklärung in dem Kernübergang, der für die 14,8-MeV-$\gamma$-Strahlung verantwortlich ist: $^7Li + {}^1H \rightarrow {}^8Be^* \rightarrow {}^8Be^{**} + h\nu$. Bei Strahlungsübergang, der den 14,8-MeV-$\gamma$-Strahl gibt, hinterläßt den $^8$Be-Kern in einem angeregten Niveau bei 2,8 MeV, entsprechend der Differenz in der Energie der zwei $\gamma$-Strahllinien. Das Verhältnis der Intensitäten der niedrigenerget. Linie zu der höherenerget. Linie wurde zu etwa 0,50 für 0,46-MeV-Protonen u. 1,5 für 1,15-MeV-Protonen gefunden. — Die $\gamma$-Strahlung von F besteht nach den Unterss. aus zwei Linien bei 6,13 $\pm$ 0,06 u. 6,98 $\pm$ 0,07 MeV u. nicht aus nur einer Linie, wie bisher angenommen worden war. Mögliche Änderungen in den Lagen u. den relativen Intensitäten der beiden Linien mit Änderungen in der Protonenenergie wurden unter Verwendung von Protonenenergien von 0,45,

0,7 u. 1,15 MeV untersucht. Das Verhältnis der Intensitäten I (6,1)/I (7,0) für die drei Protonenenergien wurde zu 23, 5,8 bzw. 2,6 gefunden. Die Energien der zwei $\gamma$-Strahllinien dagegen ändern sich nicht mit Änderung der Protonenenergie. Die folgende Rk. ist für den Ursprung der F-$\gamma$-Strahlungen verantwortlich zu machen: $^{19}F + {}^1H \rightarrow {}^{20}Ne^* \rightarrow {}^{16}O^* + {}^4He + Q$, $^{16}O^* \rightarrow {}^{16}O + h\nu$. (Physic. Rev. [2] 74. 315—27. 1/8. 1948. Ithaka, N. Y., Cornell Univ.) Gottfried. 103

**Ernest Pollard** und **David E. Alburger**, *Weitwinkelstreuung der $^{24}Na$-$\gamma$-Strahlung.* Untersucht wurde die Streuung der 1,38-MeV u. 2,76-MeV-$\gamma$-Strahlung von $^{24}$Na bei einem mittleren Streuwinkel von 135°. Als Streusubstanzen wurden Mg, Al, Pb u. Hg benutzt. Für jedes Element wurden drei definierte Komponenten der gestreuten Strahlung beobachtet. Die weicheste Strahlung, mit einer Energie von etwa 200 KeV, ist getrennte Compton-Strahlung. Die nächst härtere mit einer Energie von 500 KeV ist die Positronenvernichtungsstrahlung. Die dritte Strahlung hat eine Energie zwischen 1,1 u. 2,8 MeV. Sie ist zum Teil der Bremsstrahlung zuzuschreiben, ist jedoch zu hart, um ganz durch diesen Prozeß erklärt werden zu können. Es ist keine scharfe Resonanzkernstreuung, da sie nahezu gleich in Mg u. Al ist, während nur bei Mg scharfe Resonanz auftreten sollte. Infolge Fehlens scharfer Resonanz mit dem $^{24}$Mg-Niveau bei 1,38 MeV u. 2,76 MeV muß geschlossen werden, daß diese Niveaus geringer als $^1/_{100}$ eV breit sein müssen u. daß die entsprechenden Übergänge von quadrupolarer oder höherer Ordnung sind. (Physic. Rev. [2] 74. 926—32. 15/10. 1948.) Gottfried. 103

**J. S. Barlow** und **F. T. Rogers jr.**, *Über die positiven Teilchen, die vom $^{32}P$ in der Nebelkammer erscheinen.* Bei Verwendung von $^{32}$P zwischen zwei 0,15 in. dicken Kollodiumfolien ergab die Analyse der Aufnahmen 7240 Elektronenspuren, 11 positive Spuren u. ein Verhältnis von $0{,}15 \cdot 10^{-2}$. Es werden noch zwei mögliche Versuchsanordnungen zwecks genauer Best. des Ursprungs der positiven Teilchen erwähnt. (Physic. Rev. [2] 74. 700. 15/9. 1948. Chapel Hill, N. C.) Steil. 103

**L. B. Borst** und **J. J. Floyd**, *Der radioaktive Zerfall von $^{40}K$.* (Vgl. auch C. 1950. I. 1315.) Kurze Mitt. über vorläufige Messungen der Vff. an $^{40}$K u. Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren. (Physic. Rev. [2] 74. 989—90. 15/10. 1948. Upton, N. Y., Brookhaven Nat. Labor.) Gottfried. 103

**Charles L. Peacock** und **Roger G. Wilkinson**, *Der Zerfall von Scandium 46, Gold 198 und Wolfram 185, 187.* Mit einem 180°-Spektrometer wurden die Natur u. die Energien der Strahlungen der durch Neutronen u. Deuteronenaktivierung erhaltenen radioaktiven Isotopen $^{46}$Sc, $^{198}$Au, $^{185}$W u. $^{187}$W untersucht. $^{46}$Sc (85 Tage) zerfällt unter Emission von zwei Gruppen von $\beta$-Strahlen der maximalen Energien 0,36 (ca. 98%) u. 1,49 MeV u. zwei $\gamma$-Strahlen mit den Energien 0,89 u. 1,12 MeV Konizidenzmessungen ergaben, daß jeder $\beta$-Strahl der 0,36 MeV-Gruppe durch Kaskadenemission von zwei $\gamma$-Strahlen gefolgt wird. Die K-Konversionskoeff. wurden zu 0,0008 u. 0,0004 für die 0,89 bzw. 1,12 MeV $\gamma$-Strahlen gefunden. Die niedrigenerget. $\beta$-Strahlgruppe hat einen ft-Wert von $2 \cdot 10^6$ u. ist daher einfach verboten. Andererseits muß die höherenerget. Gruppe mindestens zweifach verboten sein, da sie einen ft-Wert von $6{,}8 \cdot 10^6$ hat. Da der entstehende $^{46}$Ti-Kern ein gerade-gerade Kern ist, hat er wahrscheinlich den Spin Null; der Spin des $^{46}$Sc-Kern hat daher vermutlich einen großen Wert. – Das Zerfallsschema des $^{198}$Au zeigt, daß die Emission eines $\beta$-Strahles einer einzelnen Gruppe mit $E_{max} = 0{,}97$ MeV zu einem angeregten Zustand von $^{198}$Hg führt, der in den Grundzustand durch die Emission eines 0,408-MeV $\gamma$-Strahl zurückkehrt. Der K-Konversionskoeff. des $\gamma$-Strahls wurde zu 0,025 gefunden. — Die Strahlungen des 24-h $^{187}$W erwiesen sich als sehr komplex. Zugegen sind zwei Gruppen von $\beta$-Strahlen, die Endpunkte bei 0,63 u. 1,33 MeV haben. Außerdem wurden fünf $\gamma$-Strahlen mit den Energien 0,14, 0,21, 0,48, 0,62 u. 0,69 MeV festgestellt. — Der Zerfall des 77-d-Isotops $^{185}$W scheint einfach zu sein. Es wurde ein einfaches $\beta$-Strahlspektrum mit einem Endpunkt bei 0,43 MeV erhalten. $\gamma$-Strahlen wurden nicht gefunden. (Physic. Rev. [2] 74. 297—303. 1/8. 1948. Bloomington, Ind., Univ.) Gottfried. 103

**L. L. Woodward, D. A. McCown** und **M. L. Pool**, *Radioaktive Br-Isotope.* Ein radioaktives Br-Isotop — $^{77}Br$ — mit einer Halbwertszeit von 2,4 Tagen wurde durch Beschießen von elektromagnet. angereichertem $^{76}$Se mit Deuteronen u. beim Beschuß von elektromagnet. angereichertem $^{74}$Se mit $\alpha$-Teilchen erhalten. Es wurde ein Positronenendpunkt von 0,4 MeV bestimmt. Das Verhältnis des K-Einfangs zur Positronenemission ergab sich zu 20. Das Wirkungsquerschnittverhältnis der (d, n)- u. (d, 2n)-Rkk. zur Erzeugung des Isotops ist 0,3. Das Verhältnis der Summe

der Wirkungsquerschnitte für die Bldg. von $^{77}$Br durch $^{76}$Se (d, n) u. $^{77}$Se(d, 2n) zu dem Wirkungsquerschnitt für die Bldg. von $^{82}$Br durch $^{82}$Se(d, 2n) ist 0,4. — Ein weiteres radioakt. Br-Isotop (1,7 h) — $^{75}$*Br* — wurde durch Deuteronen- und Protonenbeschießung von angereichertem $^{74}$Se erhalten. Es wurde ein Positronenendpunkt von 1,6 MeV bestimmt. Das Verhältnis des K-Einfangs zur Positronenemission aus der $^{74}$Se(d, n)-Rk. ist 4,4, das des Wirkungsquerschnitts zur Bldg. von $^{75}$Br durch die $^{74}$Se(d, n)-Rk. zu der von $^{82}$Br durch die $^{82}$Se(d, 2n)-Rk. 2,1. — Das 4,4-Std.-Isotop $^{80}$Br wurde durch eine Se(α, p)-Rk. erhalten; es emittiert Positronen mit einem Endpunkt von 0,8 MeV. Bei der Herst. von $^{77}$Br durch Protonenbeschuß von Se wurde festgestellt, daß die (p, γ)-Rk. $^2/_3$mal so wahrscheinlich ist wie die (p, n)-Rk. (Physic. Rev. [2] **74**. 870—75. 15/10. 1948. Columbus, Ohio, State Univ.) Gottfried. 103

**Walter E. Meyerhof**, *Bemerkungen über die β-Spektren von* $^{90}$*Y und* $^{90}$*Sr*. Die vom Verf. aufgenommenen Kurie-Diagramme von $^{90}$Sr u. $^{90}$Y erlauben einen Vgl. der gesamten β-Intensitäten mittels der Fermischen Theorie des β-Zerfalls. Dieser Vergleich ist unabhängig von der Messung des niedrigenerget. Teils der β-Spektren. (Physic. Rev. [2] **74**. 621—22. 1/9. 1948. Urbana, Ill., Univ., Dept. of Phys.) Gottfried. 103

**G. Friedlander, M. Goldhaber** und **G. Scharff-Goldhaber**, *Langlebiger metastabiler Zustand von* $^{125}$*Te*. Das 2,7-Jahre $^{125}$Sb zerfällt nach Reid u. Keston (C. 1946. I. 579.) unter Emission von β-Strahlen, γ-Strahlen u. Te-K-Röntgenstrahlen. Um festzustellen, ob die Te-K-Röntgenstrahlen von einem metastabilen Zustand des $^{125}$Te emittiert werden, wurde Te chem. von einer $^{125}$Sb-Quelle getrennt. Die Te-Fraktion erwies sich als aktiv. Gemessen wurde die Absorption der Elektronen in Al u. die Absorption der Photonen in Cd u. In. Aus den Messungen kann geschlossen werden, daß die Strahlung hauptsächlich K-Strahlung von Te ist u. daß, wenn nicht konvertierte γ-Strahlen einer Energie von etwa 120 KeV zugegen sind, ihre Intensität $\angle$ 1% der in die K-Schale konvertierten Übergänge ist. Die Halbwertszeit des $^{125}$Te* wurde zu etwa 2 Monaten bestimmt. (Physic. Rev. [2] **74**. 981—82. 15/10. 1948. Upton, Long Island, Brookhaven Nat. Labor.) Gottfried. 103

**Geoffrey Wilkinson** und **Harry G. Hicks**, *Einige neue radioaktive Isotope von Tb, Ho, Tm, Cp, Ta, W und Re*. Es wurden folgende radioaktive Isotope erhalten: $^{152}$Tb, $^{153}$Tb, $^{154}$Tb, $^{155}$Tb, $^{160}$Ho, $^{161,162}$Ho, $^{162,161}$Ho, $^{163}$Ho, $^{164}$Ho, $^{166}$Tm, $^{167}$Tm, $^{167,168}$Tm, $^{170}$Cp, $^{171}$Cp, $^{171,172}$Cp, $^{176}$Ta, $^{177}$Ta, $^{178,177}$Ta, $^{179,178}$W, $^{182}$Re, $^{183,184}$Re u. $^{184,183}$Re. Tabellar. sind Strahlungstype, -energie u. Halbwertszeit angegeben. (Physic. Rev. [2] **74**. 1733—34. 1/12. 1948. Berkeley, Cal., Univ., Radiation Labor. and Dep. of Chem.) Gottfried. 103

**C. E. Mandeville, M. V. Scherb** und **W. B. Keighton**, *Eine Untersuchung der Strahlungen von Niob 95, Rhenium 188, Osmium 191 und Osmium 193*. Mittels der C. 1949. I. 856 beschriebenen Absorptions- u. Koinzidenzmethoden wurden die Strahlungen des 35-Tage-$^{95}$Nb, des 18-Std.-$^{188}$Re, des 32-Std.-$^{191}$Os u. des 17-Tage-$^{193}$Os untersucht. Aus der Absorptionskurve von $^{95}$Nb ergab sich eine maximale β-Strahlenenergie von 0,14 MeV. Die maximale Energie der γ-Strahlung wurde zu 0,92 MeV bestimmt. Der β-γ-Koinzidenzkoeff. wurde zu $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ pro β-Strahl, der γ-γ-Koinzidenzkoeff. zu $(0{,}28 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-3}$ pro γ-Strahl gefunden. Eine geringe Anzahl von β-β-Koinzidenzen bei dem Zerfall von $^{95}$Nb ergab eine Bestätigung dafür, das einige der γ-Strahlen konvertiert werden. — Die 18-Std.-Aktivität von $^{188}$Re wurde durch halbstündiges Beschießen von $ReV_2$ mit langsamen Neutronen in der Pile induziert. Die Messungen ergeben eine maximale Quantenenergie von 1,39 MeV. Gemessen wurde ein sehr geringer β-γ-Koinzidenzkoeff.; er ist konstant von 0,5 g/cm² bis 0,05 g/cm²; bei diesem Punkt setzte ein Ansteigen der Kurve ein. Der Knick in der Kurve bei 0,05 g/cm² deutet auf die Ggw. eines β-Strahlspektrums mit einer maximalen Energie von 0,225 MeV hin. Dieses Spektrum ist anscheinend gekoppelt mit dem 1,39 MeV γ-Strahl u. anderen γ-Strahlen. Der β-γ-Koinzidenzkoeff. von $0{,}02 \cdot 10^{-3}$ pro β-Strahl erstreckt sich bis zu β-Strahlenergien von über 1 MeV. Dies würde darauf hindeuten, daß die 2,07 MeV β-Strahlen von $^{188}$Re zu einem niedriger liegenden angeregten Niveau von $^{188}$Os führen. Die β-β-Koinzidenzen fallen auf Null bei 0,018 g/cm²; dies entspricht einer Konversionselektronenenergie von 0,12 MeV oder einer γ-Strahlenenergie von 0,19 MeV. Der pro γ-Strahl beobachtete γ-γ-Koinzidenzkoeff. von $(0{,}096 \pm 0{,}009) \cdot 10^{-3}$ zeigt, daß die γ-Strahlen in Kaskade emittiert werden. — Der Endpunkt der harten β-Strahlen von $^{191}$Os (32 Std.) entspricht einer maxi-

malen Energie von 1,15 MeV. Pro $\beta$-Strahl wurde, unabhängig von der $\beta$-Strahlenenergie, ein $\beta$-$\gamma$-Koinzidenzkoeff. von $0{,}03 \cdot 10^{-3}$ gefunden. Wie bei $^{188}$Re deutet dies darauf hin, daß die harten $\beta$-Strahlen zu einem tiefliegenden angeregten Zustand von $^{191}$Ir führen. Dies wurde durch $\beta$-$\beta$-Koinzidenzen bestätigt, deren Koeff. bei 0,024 g/cm² den Wert Null erreicht, entsprechend einer Konversionselektronenenergie von 0,14 MeV u. einer $\gamma$-Strahlenenergie von 0,22 MeV. Festgestellt wurde eine maximale $\gamma$-Strahlenenergie von 1,58 MeV. Gemessen wurde ein $\gamma$-$\gamma$-Koinzidenzkoeff. von $(0{,}13 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-3}$ pro $\gamma$-Strahl. — Absorption der $\beta$-Strahlung in Al von $^{193}$Os ergab eine maximale Energie von 0,15 MeV. Gemessen wurden ferner die $\beta$-$\gamma$- u. die $\gamma$-$\gamma$-Koinzidenzen. — Es wird noch kurz über die Strahlungen von $^{124}$*Sb* u. $^{198}$*Au* berichtet. Vff. finden $\beta$-$\beta$-Koinzidenzen bei $^{124}$Sb u. geben die Kurve wieder. In einem Anhang wird die chem. Reinigung von $^{95}$Nb u. $^{198}$Au beschrieben. (Physic. Rev. [2] 74. 888—93. 15/10. 1948. Swarthmore, Pa., Franklin Inst., Bartol Res. Found.) Gottfried. 103

**Franklin B. Shull,** *Die β-Strahlspektren von Europium und Wolfram.* Ausführliche Beschreibung eines neu konstruierten magnet., doppelt fokussierenden $\beta$-Strahlspektrometers, mit dem die Spektren des 9,2 Stdn.-$^{152}$Eu, des 5—8 Jahre-$^{152}$Eu, des 5—8 Jahre-$^{154}$Eu sowie des 75 Tage-$^{185}$W untersucht werden. (Physic. Rev. [2] 74. 917—25. 15/10. 1948. Ann. Arbor, Michigan, Univ., Randall Labor. of Phys.) Gottfried. 103

**K. K. Keller** und **K. B. Mather,** *Eine Untersuchung von Samarium und Gadolinium nach der photographischen Methode.* Zur Unters. der Teilchen mit großer Reichweite, die Sm emittiert, wurde ein Teil einer Ilford/C2-Platte mit $Sm(NO_3)_3$ imprägniert, nach 32 Tagen entwickelt u. enthielt dann viele $\alpha$-Spuren mit einer Äquivalentreichweite in Luft von 1,12 cm. In einem Gebiet, das etwa 4000 Sm-Spuren enthielt, wurden 14 — wahrscheinlich durch Verunreinigung hervorgerufene — lange Spuren wechselnder Länge gefunden. Ein gleiches Gebiet des nicht imprägnierten Teiles der Platte zeigte 35 lange Spuren, die als $\alpha$-Teilchen von U, Th oder Po identifiziert wurden. Protonenemission wurde nicht beobachtet. — Zur Unters. der vermuteten langlebigen $\alpha$-Aktivität von $^{152}$*Gd* wurden eine Anzahl von C2-Emulsionen mit reinem $Gd_2O_3$ imprägniert. Die Platten wurden nach 4, 9 u. 14 Wochen nach der Fertigstellung entwickelt. Aus den Ergebnissen scheint für die Halbwertszeit des $^{152}$ a ein Wert von $< 10^{15}$ u. $> 10^{16}$ Jahre wahrscheinlich. (Physic. Rev. [2] 74. 624—25. 1/9. 1948. St. Louis, Miss., Washington Univ., Phys. Dept.) Gottfried. 103

**C. E. Mandeville, M. V. Scherb** und **W. B. Keighton,** *Strahlungen von Platin 193 und Gold 199.* (Vgl. 1949. II. 1158.) Dargestellt wurden das 4-Tage-$^{193}$Pt u. das 3,3-Tage-$^{199}$Au durch Bestrahlen von Pt mit langsamen Neutronen u. anschließende chem. Trennung u. Reindarst., die ausführlich beschrieben wird. Das Isotop $^{193}$Pt emittiert Konversionselektronen der Energie 0,115 MeV u. Röntgenstrahlen von 70 KeV. Aus der $\beta$-$\gamma$-Koinzidenzkurve kann geschlossen werden, daß die Konversionselektronen durch keine oder nur sehr geringe $\gamma$-Strahlenergie begleitet sind. Gemessen wurde ein $\gamma$-$\gamma$-Koinzidenz. — Al-Absorptionsmessungen der $\beta$-Strahlen von $^{199}$Au ergaben eine maximale Energie von 0,38 MeV. Pb-Absorption führte zu einer $\gamma$-Strahlenenergie von 0,18 MeV. $\beta$-$\beta$- u. $\beta$-$\gamma$-Koinzidenzen von $^{199}$Au wurden beobachtet u. ein Zerfallsschema gegeben. (Physic. Rev. [2] 74. 601—05. 1/9. 1948. Swarthmore, Pa., Franklin Inst., Bartol Res. Foundation.) Gottfried. 103

**O. Huber, R. Steffen** und **F. Humbel,** *Anregungs-Niveaus des $^{197}$Au-Kernes.* Beim (p,n)-Prozeß an $^{197}$Au entstehen zwei Isomere des $^{197}$Hg (25 u. 65 Stdn.), die beide durch K-Einfang zerfallen. Die Energieniveaus des beim Zerfall entstehenden $^{197}$Au-Kernes werden durch Best. der Konversionselektronen der $\gamma$-Übergänge im magnet. Halbkreisspektrometer ausgemessen. Dabei werden L (63 KeV)- M(73,5 KeV)- u. N(76,5 KeV)-Konversionselektronen einer $\gamma$-Strahlung von 0,077 MeV gemessen, die mit einer Halbwertszeit von 65 Stdn. abfallen. Durch K-$\gamma$, K-$\beta$- u. K-L-Koinzidenzmessungen in einer Zählrohrstandardvorr. wird der absol. Konversionskoeff. dieses 0,077 MeV $\gamma$-Überganges zu $\alpha = \alpha_L + \alpha_M + \alpha_N$: $(Ne + Ng) = 0{,}76 \pm 0{,}1$ bestimmt. Aus der Spektrometermessung folgt weiter durch Ausplanimetrierung der einzelnen Konversionslinien für das Verhältnis $\alpha_L : (\alpha_M + \alpha_N) = 3{,}2 \pm 0{,}5$, u. daraus ergibt sich $\alpha_L = 0{,}58 \pm 0{,}08$ u. $\alpha_M + \alpha_N = 0{,}18 \pm 0{,}04$. (Helv. physica Acta 21. 192—94. 10/8. 1948. Zürich, ETH.) Wesly. 103

**Alan Andrew** und **W. R. Smythe,** *Die Konzentrierung von Helium 3.* Zur Konzentrierung von $^3$He aus Erdgas konstruierten Vff. einen Zweistufenapp.,

dessen erste Stufe aus 4 parallel angeordneten Clusius-Dickel-Kolonnen, die zweite Stufe aus 29 in Serie verbundenen Hertz-Pumpen bestand. Unter Benutzung der Theorie von Jones u. Furry (C. 1946. I. 1355.) errechnet sich für die Clusius-Dickel-Kolonnen eine Leistungsfähigkeit von 0,036 g pro Tag von 700-facher Konz. über Normal. Die Hertz-Pumpen hatten einen berechneten Trennfaktor von etwa $1{,}8 \cdot 10^3$. Nach 7tägigem ununterbrochenem Betrieb wurden 0,25 der ersten Stufe entnommen u. in die zweite Stufe übergeführt. Nach weiteren 7 Tagen hatte die erste Probe von 30 cm² bei einem Druck von 10 mm die Zus. $^3$He 0,5(%), $^4$He 59,5 u. $H_2$ 40,0. Hieraus ergibt sich, daß etwa ein Jahr benötigt würde, um ein Gemisch mit 50% $^3$He zu erhalten. (Physic. Rev. [2] 74. 496—97. 15/8. 1948. Pasadena, Cal., Inst. of Technol.) Gottfried. 104

**B. B. McInteer, L. T. Aldrich** und **Alfred O. Nier**, *Konzentrierung von $^3$He durch thermische Diffusion.* (Vgl. C. 1948. I. 791.) Beschreibung einer Anlage, die der von Jones u. Furry (C. 1946. I. 1355) angegebenen weitgehend entspricht. Mit der Anlage wurde in kontinuierlichem Betrieb ein He mit einem Verhältnis $^3$He/$^4$He von 0,0021 erhalten, während in dem Ausgangsgas das Verhältnis $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ betrug. (Physic. Rev. [2] 74. 946—49. 15/10. 1948. Minneapolis, Minn., Univ., Dept. of Phys.) Gottfried. 104

**I. Dostrovsky, E. D. Hughes** und **D. R. Llewellyn**, *Fraktionierte Destillation und ihre Anwendung bei der Konzentration der schweren Isotopen von Sauerstoff und Wasserstoff.* Auf Grund günstiger Erfahrungen bei der Anreicherung von Isotopen mit einer gläsernen Kolonne wurde eine größere Metallkolonne von 30 Fuß Höhe u. 3 inch Durchmesser für die Dest. unter Vakuum konstruiert; die Füllung der Kolonne besteht aus Phosphorbronzedrahtnetz, die Isolierung aus Glaswolle. Die App. ist für langdauernde, kontinuierliche u. automat. Dest. eingerichtet. Nach 16tägiger Dest. enthielt die Blase etwa 1% $H_2{}^{18}O$ bzw. 3% HDO. Das Anreicherungsverhältnis q für $^{18}$O (im Verhältnis zur anfänglichen Konz.) kann durch die Gleichung wiedergegeben werden: $q = 6{,}80—5{,}45 \exp.(— t/16)—0{,}18 \exp.(— t/0{,}77) \ldots$, wobei t die Zeit in Tagen seit Beginn des Vers. bedeutet. (Nature [London] 161. 858—59. 25/5. 1948. Bangor, North Wales, Univ. Coll.) Hentschel. 104

**Raymond R. Edwards, Frances B. Nesbett** und **A. K. Solomon**, *Durch Rückstoß aktivierte und thermische Austauschreaktionen zwischen Schwefel 35 und Schwefelkohlenstoff.* Eine Lsg. von $CS_2$ in $CCl_4$ (10 Vol.-% $CS_2$) wurden einen Monat lang dem Neutronenstreufeld eines Cyclotrons ausgesetzt. Bestimmt wurden die gesamte $^{35}$S-Aktivität sowie die Aktivität im $CS_2$. Gefunden wurde, daß etwa 50% des in den nichtflüchtigen Verbb. unterhalb Raumtemp. gebildeten $^{35}$S als CSS* vorlag. In einem zweiten Vers. wurde eine Lsg. von 1 g $C_2Cl_6$ in 1 ml $CS_2$ in einer geschlossenen Quarzröhre 30 Tage der Beschießung in der Oak Ridge Pile ausgesetzt u. 12% als CSS* erhalten. Endlich wurde der Austausch von Sulfidion in wss. Lsg. mit $CS_2$ untersucht. Die Rk. schreitet durch Sulfidaustausch mit Thiocarbonation ($CS_3^-$) fort u. scheint durch Fällung von $BaCS_3$ katalysiert zu werden. Wenn anderseits das $CS_3^-$ durch Säure zersetzt wird u. das entstehende $CS_2$ mit $CCl_4$ extrahiert u. analysiert wird, dann zeigt dieser Austausch eine Halbwertszeit von etwa 40 Minuten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1670. April 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technology, Dep. of Chem. and Labor. for Nuclear Science and Engineering, u. Boston, Harvard Medical School, Biophysical Labor.) Gottfried. 104

**Georges Kayas**, *Isotopenaustausch zwischen einem monophasischen Kupferamalgam und $Cu^{++}$-Ionen.* Der Isotopenaustausch zwischen Metallen und ihrer Salzlsg. wird stark von der Beschaffenheit der Metalloberfläche beeinflußt. Um reproduzierbare Verhältnisse zu schaffen, verwendet Vf. ein monophas. Cu-Amalgam mit $^{64}$Cu (aus elektrolyt. Cu durch Bestrahlen mit Deuteronen hergestellt) im Kontakt mit Cu-Sulfatlösung ($p_H \cong 4$). Untersucht wurde die Wanderung des $^{64}$Cu von der Elektrode zur Lsg. als Funktion der Amalgamkonz., der Lösungskonz. und der Temp. Ist x die Konz. an markierten Ionen in der Lsg. zur Zeit t und $x_\infty$ die Gleichgewichtskonz., ist ferner $x = 0$ für $t = 0$, so ergibt sich theoret. $\log(x_\infty - x)/x_\infty = — kt$. Die gemessenen radioaktiven Aktivitäten, aufgetragen in der Form $\log(1 — x/x_\infty)$ gegen die Zeit ergaben gerade Linien. Bei Konzz. des Amalgams von 0,0050 bis 0,0005 g-Atom Cu/cm³ ergab sich bei 20 ± 0,01° $k = 31{,}8 \cdot 10^{-6}$ bis $162{,}5 \cdot 10^{-6}$. Bei konstant gehaltener Amalgamkonz. und Variation der Lsg. von einfachmol. bis $^1/_{100}$ mol. und 2,0 ± 0,01° änderte sich die Neigung der Geraden im Verhältnis 1 : 10, während die Konz. im Verhältnis 100 : 1 variierte. Der Temperatureinfl. von 10° zu 10° zwischen 0° und 60° ergab, nach der

Arrheniusschen Gleichung ausgewertet, eine Aktivierungsenergie von 9600 cal (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2144—46. 28/6. 1948.) v. Dechend. 106

**M. Blau** und **J. R. Carlin**, *Industrielle Anwendungen der Radioaktivität.* Übersicht über die Anwendung radioakt. Substanzen in der Technik zur Beseitigung elektrostat. Ladungen, zur Herst. von Hochohmwiderständen (ionisierte Gasstrecke), zur elektrostat. Messung von Spannungen, bei radioakt. Lichtquellen. An Stelle von Glühkathoden lassen sich Kathoden mit künstlich radioakt. Substanzen verwenden, die sich durch große Konstanz auszeichnen. Es wird die Konstruktion einer Vorr. beschrieben, die es erlaubt, den Flächeninhalt unregelmäßiger Flächen unter Benutzung radioakt. Substanzen auszumessen. Geräte zur laufenden Überwachung der Dicke von dünnen Filmen werden angegeben. Fl.-Niveaus können laufend kontrolliert werden. Die Nullanzeige bei Halbmikrowaagen, Galvanometern u. „radioakt. Mikrometern" läßt sich gut mittels radioakt. Stoffe bewirken. Indicatoren werden nicht besprochen. (Electronics 1948. 78—82. April. Janesville. Wis., Gibbs Manufacturing and Res. Corp.) Rüdiger. 110

**Hugo Neuert**, *Über die Erzeugung von Ionenstrahlen mittels einer Hochfrequenzentladung.* (Vgl. C. 1949. E. 1166.) Nach einem Verf. von Thonemann hat Vf. aus einer elektrodenlosen Hochfrequenzentladung in $H_2$ mit Hilfe einer Gleichspannung von 10—20 kV Ionenströme bis zu 20 mA herausgezogen. Dieser Ionenstrom steigt proportional der Saugspannung und etwas weniger als proportional mit der Senderleistung an. Durch geeignete schwache Magnetfelder kann die Ionenstromstärke wesentlich vergrößert werden. Der Ionenstrom setzt sich in jeweils bestimmbaren Verhältnis aus $H_1^+$ und $H_2^+$ zusammen. (Z. Naturforsch. 3a. 310—12. Mai 1948, Weil a. Rh.) Drechsler. 112

**Jørgen Koch**, *Geschwindigkeitsfokussierung in einem magnetischen Ablenkfeld.* Beim Durchgang eines Ionenstrahles durch ein magnet. Feld rufen bekanntlich kleine Änderungen der Beschleunigungsspannung störende Schwankungen des Ionenstrahles am Sammelzylinder hervor. Vf. gleicht diesen Effekt durch einen vorgelagerten Ablenkkondensator aus, dessen Spannung proportional mit der Ionenbeschleunigungsspannung geändert wird. Der dabei zu wählende Proportionalitätsfaktor hängt von der Form des magnet. Feldes und der Lage von Kondensator und Sammelzylinder ab. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 24. Nr. 7. 1—21. 1948. Kopenhagen, Inst. für theoret. Physik.) Drechsler. 112

**A. Abragam**, *Halbquantenmäßige Berechnung des Strahlungsspektrums in einem Elektronenbeschleuniger.* Nach Schwinger emittiert ein in Kreisbewegung befindliches Elektron eine Strahlung, deren Energiespektr. sehr reich an Harmonischen ist. Eine solche Strahlung wird quantenmäßig untersucht. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den auf die bisher übliche Weise erhaltenen so gut überein, daß die beschriebene Rechnungsart als geeignet angesehen werden kann, die bisher übliche Meth. zu ergänzen oder zu ersetzen. (J. Physique Radium [8] 9. 143—46. April 1948.) Schramm. 112

**K. R. MacKenzie**, *Frequenzmodulation eines Cyclotrons* (Tagungsbericht). Eine Meth. der Frequenzmodulation mit einem Frequenzbereich von 2,4 : 1 wurde entwickelt u. dadurch die Möglichkeit geschaffen, in naher Zukunft Protonen oder Deuteronen im 184-inch-Cyclotron zu beschleunigen. Das Kernstück ist ein Resonanzsystem mit einem bes. entwickelten Kondensator, das durch einen Gitterröhrengenerator gespeist wird. (Physic. Rev. [2] 73. 540. 1/3. 1948. Univ. of California.) Rave. 112

**W. Bosley, J. D. Craggs, D. H. McEwan** und **J. F. Smee**, *Ein 20 MeV-Betatron.* (Vgl. C. 1948. I. 1375.) Es wird die Konstruktion eines 20 MeV-Betatrons beschrieben u. im wesentlichen Verss. dargestellt, die sich mit den Elektronenbahnen im Betatron in dem Magnetfeld im Augenblick der Elektroneninjektion befassen. (J. Instn. electr. Engr., Part I, 95. 352—58. Aug. 1948.) Reichardt. 112

**N. Svartholm**, *Geschwindigkeits- und Zwei-Richtungsfokussierung von geladenen Teilchen in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern.* (Vgl. C. 1954. 1404.) Theoret. Überlegungen über die Fokussierungseigg. eines gemischten elektr.-magnet. Feldes im Hinblick auf die $\beta$-Spektrometrie. Je nach Wahl der in der elektr. Feldverteilung noch enthaltenen Parameter sind mehrere Spezialfälle in der allgemeineren Überlegung enthalten. Vf. hält die Verbesserung des Auflösungsvermögens eines Bleakney- oder Nier-Spektrometers auf Grund seiner Gedanken-

gänge für möglich. (Physic.Rev. [2] 74. 108—09. 1/7. 1948. Stockholm, Ak. u. Sci., Nobel Inst. of Phys.) Lenz. 112

**A. O. Hanson und J. L. McKibben,** *Ein Neutronendetektor mit gleichbleibender Empfindlichkeit von 10 KeV bis 3 MeV.* Der Neutronendetektor besteht in der ersten Ausführungsform aus einem zentralen $BF_3$-Proportionalzähler von 2,54 cm Durchmesser u. 20 cm effektiver Länge, der von Paraffinzylindern von 30,5 cm Länge und 15, 20 u. 30,5 cm Durchmesser umgeben ist. Der Proportionalzähler ist durch einen Cd-Schirm gegen direkte therm. Neutronen geschützt. Ein Al-Rohr bewirkt elektrostat. Abschirmung. Das Zählrohr besteht aus Messing, die Mittelelektrode aus Kovar-Draht von 0,25 mm Dicke. Eine geerdete Zwischenelektrode von 6,3 mm Durchmesser dient als Schutzring. Der Zähler war mit 80% $^{10}B$-angereichertem $BF_3$ von 250 Torr. gefüllt. Bei einem Potential von —2700 Volt am äußeren Rohr betrug die Verstärkung etwa 10. Die Zählstöße wurden geeignet verstärkt. — Die zweite Ausführungsform unterscheidet sich von der ersten hauptsächlich durch einen zusätzlichen Paraffin-Borschirm, um die Empfindlichkeit gegen Streuneutronen herabzusetzen. Der Proportionalzähler ist 27 cm lang, hat 1,28 cm Durchmesser u. wurde mit $BF_3$ von 400 Torr. gefüllt. — Beide Zähler konnten gleichzeitig benutzt werden. Empfindlichkeitskurven im Bereich von 10 KeV bis 3 MeV wurden aufgenommen. (Physic. Rev. [2] 72. 673—77. 15/10. 1947. Santa Fé, Neu Mex., Los Alamos scient. Lab.) Ritschl. 112

**J. W. Keuffel,** *Parallel-Plattenzähler und die Messung sehr kurzer Zeitintervalle.* Die Zählcharakteristik eines Entladungsrohres mit zwei planparallelen Elektroden wird, bes. im Hinblick auf die Messung sehr kurzer Zeitabstände, untersucht. Ein solcher Zähler aus zwei Kupferplatten von 35 cm Fläche u. 2,4 mm Abstand, gefüllt mit 0,5 at Ar u. 6 mm Hg Xylol hat die folgende Charakteristikschwelle 1500 V, Plateau 1500 V mit einem Anstieg von 4% auf 100 V Zählträgheit $5 \cdot 10^{-9}$ Sek. (Physic. Rev. [2] 73. 531. 1/3. 1948. Calif. Inst. of Technol.) O. Eckert. 112

**C. Balakrishnan, J. D. Craggs und A. A. Jaffe,** *Entladungsausbreitung in Geiger-Zählern mit Methan- und Methan/Argon-Füllungen.* (Vgl. Craggs u. Jaffe, C. 1948. II. 1381. u. Nature [London] 159. [1947.] 369.) Verss. über die durch Photoionisation verursachte Entladungsausbreitung in unterteilten Geiger-Zählern. (Physic. Rev. [2] 74. 410—14. 15/8. 1948. Manchester, Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd., Research Dept.) Gottfried. 112

**Aimé Cotton, Eugène Cotton und Pierre Tauzin,** *Bemerkungen zu der Notiz der Herren Felix Ehrenhaft und H. Herzog.* Vff. erheben Einwände gegen die Arbeit von Ehrenhaft u. Herzog (C. 1949. II. 495.), daß die beobachteten Kraftwirkungen von Licht und Magnetfeld auf koll. Teilchen verallgemeinert werden müssen, z. B. auf $\beta$-Strahlen radioakt. Stoffe, u. daß damit die derzeitigen theoret. Gesetzmäßigkeiten keine Gültigkeit mehr besitzen. Die beobachtete Verstärkung der Schwärzung photograph. Platten durch $\beta$-Strahlen beim Anlegen magnet. Felder kann eine Reihe von Gründen haben, die durchaus mit den der theoret. Erkenntnissen, insbesondere mit dem fokussierenden Einfl. s[illegible] Magnetfelder auf die $\beta$-Strahlen, verständlich sind. Die trivialste Erklärung, daß die Empfindlichkeit der Photoplatten bei den Verss. von Ehrenhaft u. Herzog durch die Stromwärme des benachbarten Elektromagneten zugenommen hat und die weiteren Deutungsmöglichkeiten sollen experimentell geprüft werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 794—97. 27/10. 1948.) Fahlenbrach. 112

## $A_2$. Optisches Verhalten der Materie.

**C. F. v. Weizsäcker,** *Kosmogonie.* Zusammenfassende Übersicht über die deutschen Forschungsarbeiten über die Geschichte des Universums (Alter der Welt, radioakt. u. andere Methoden; Weltmodelle, Anfangszustand) u. der einzelnen Objekte. Bes. wird auf die Turbulenz- u. Rotationsphänomene hingewiesen. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 20. 413—26. Sept. 1948. Göttingen.) Klever. 113

**O. Klein,** *Ein Fall von Strahlungsgleichgewicht in der allgemeinen Relativitätstheorie und seine Tragweite für das frühe Stadium der Sternentwicklung.* Es wird gezeigt, daß die Einsteinschen Feldgleichungen der allg. Relativitätstheorie in dem Fall regelloser Strahlung kugelsymmetr. Lösungen zulassen, entsprechend einer Massendichte, welche im Zentrum willkürlich gewählt werden kann u. wobei die D. bei großen Abständen sich einem Wert nähert, der umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes vom Mittelpunkt ist. Dieses Resultat macht es wahrscheinlich, daß in

der allg. Relativitätstheorie Sterne oder Sternsysteme möglich sind, die ganz aus Strahlung in einem nahezu stationären, aber auf die Dauer zunehmend instabilen Zustand bestehen. Ein solcher Stern mit einer Zentraltemp. von $10^{10^{\circ}}$ würde dem Sternmodell von Beskow u. Treffenberg entsprechen, wobei das Gravitationsfeld, abgesehen von den innersten Teilen, fast allein aus dem Strahlungsfeld entsteht. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. A. 34. Nr. 19. 1—11. April 1948. Stockholm, Univ., Inst. für Mechanik u. mathemat. Physik.) Schoeneck. 113

**A. Daudin** und **Ch. Fehrenbach**, *Die CN- und $C_2$-Banden in den Spektren der Kohlenstoff-Sterne (Klasse C).* Die Spektren der sehr kalten Riesensterne der Klasse C sind hauptsächlich durch sehr starke Absorptionsbanden der Mol. $C_2$ (Swan-System) u. CN (Rot-System) charakterisiert. Für die $C_2$-Swan-Banden ergibt ein quantentheoret. Vgl. mit den Vers.-Ergebnissen eine annehmbare Übereinstimmung u. liefert Sterntempp. von etwa 2000°. Bei den roten CN-Banden besteht zwischen Theorie u. Experiment eine merkliche Lücke u. eine Temp.-Best. ist nicht möglich. — Aus der Struktur-Unters. der sehr komplizierten CN-Banden folgt ein überraschend hoher Bestandteil an Isotopen. Während C auf der Erde nur 0,7% $^{13}C$ enthält, wird für die Sterne der Klasse C festgestellt: 65(%) $^{12}C$ u. 35 $^{13}C$, sowie 75 $^{14}N$ u. 25 $^{15}N$. (J. Physique Radium [8] 9. 163—65. Mai 1948. Observatoire de Haute Provence.) Michelssen. 113

**D. Stanley-Jones**, *Pulsierende Sterne und Kernenergie.* Vf. vergleicht die Phänomene pulsierender Sterne mit der Explosion in einer Atombombe. Qualitativ werden die Unterschiede der für beide Ereignisse wirksamen Faktoren (MM. Gravitationskräfte u. a.) erörtert. Die Betrachtung liefert einen Beitrag für das Verstehen der Phasenfolge im Kreislauf der Erscheinungen bei den Cepheiden. In dem Fall der Supernovae unterstützen quantitative Überlegungen der ausgestrahlten Energie die Annahme, daß der Ursprung dieser Energie in einer Kernketten-Rk. zu suchen ist. (Nature [London] 162. 934. 11/12. 1948. Liermann. 113

**W. Becker**, *Über eine empirische Beziehung zwischen Farbtemperatur und Strahlungstemperatur, abgeleitet aus Bedeckungsveränderlichen.* Für 18 Systeme von BV werden aus den Amplituden des Lichtwechsels u. den Radienverhältnissen der beiden Komponenten die Unterschiede der Strahlungstempp. ($T_S$) beider Komponenten berechnet; gleichzeitig werden die Spektralklassen in Farbtempp. ($T_F$) umgewandelt. Aus diesen Daten läßt sich eine Beziehung zwischen $T_F$ u. $T_S$ ableiten, deren Nullpunkt durch die Sonne gegeben ist, bei der $T_F$ u. $T_S$ direkt beobachtet sind. Die so aus den BV gewonnene Beziehung stimmt qualitativ mit der früher aus den Delta-Cephei-Veränderlichen abgeleiteten überein. Mittels der ausgeglichenen Kurven wird die Skala der $T_F$ in eine $T_S$-Skala verwandelt, die, von den Riesen der späteren Spektralklassen abgesehen, gut mit den ganz unabhängigen Ergebnissen von Pilowski bzw. Kuiper vereinbar ist. Zwergsterne führen anscheinend zu der gleichen Beziehung zwischen $T_F$ u. $T_S$ wie Riesen, womit die Wahl unserer Zwergsternes Sonne zur Festlegung des Nullpunktes unbedenklich wäre. (Z. Astrophysik 25. 145—60. 1948. Hamburg-Bergedorf.) Schoeneck. 113

**L. Biermann** und **P. Wellmann**, *Physik der Sternatmosphären.* Übersicht über die deutschen Arbeiten während der Kriegsjahre. Häufigkeit der Elemente in den Sternatmosphären (*H, leichte Elemente, He* in $\tau$-Scorpii, Vgl. mit anderen Sternen). Kontinuierliches Spektrum, Linienspektren ausgewählter Sterne, Turbulenz in Sternatmosphären. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 20. 119—59. Sept. 1948. Hamburg-Bergedorf.) Klever. 113

**E. Schoenberg** und **K. Wurm**, *Das Sonnensystem.* Zusammenfassende Übersicht über die deutschen Forschungsarbeiten über die Planeten, die Meteore, das Zodiakallicht u. die Kometen während des Krieges. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 20. 285—314. Sept. 1948. München u. Hamburg-Bergedorf.) Klever. 113

**J. Hunaerts**, *Betrachtungen über die Möglichkeiten zur Identifizierung der Kometenemissionen im nahen Infrarot.* Durch die Sonnenstrahlung erregt, erscheinen in den Kometenspektren die Fluoreszenzbanden der zweiatomigen Moll. $C_2$, *CN*, *CH*, $CH^+$, *NH*, *OH*, $OH^-$, $CO^+$, $N_2^+$ wie auch der dreiatomigen $CH_2$ u. $NH_2$. Vf. untersuchte bes. das Spektralgebiet oberhalb 7000 Å bis etwa 9000 Å. Für das Mol. *CN* wurde das Bandenprofil berechnet, indem Emission von $^2\Pi$-Niveaus angenommen wurde, deren Besetzungszahlen einer Boltzmann-Verteilung ent-

sprechen. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique 5. 531—46. 1948. Observ. Roy. de Belg.) Wisseroth. 113

**Victor von Keussler,** *Die physikalischen Grundlagen und die technischen Hilfsmittel der Sonnenbeobachtung.* Nach Aufzählung der Aufgaben der Sonnenbeobachtung werden die Einfll. angeführt, die die Atmosphäre u. die Sonnenstrahlung auf die Apparate ausüben. Sodann werden die Grundlagen u. die Wirkungsweise der einzelnen Apparate u. Methoden auseinandergesetzt u. die techn. Ausführungen beschrieben, wobei die Fortschritte der letzten 20 Jahre im Vordergrund stehen. (Z. angew. Physik 1. 232—42. Nov. 1948. Freiburg i. Br.) Schoeneck. 113

**I. Galvenius** und **H. Wold,** *Statistische Prüfungen der Theorie der Sonnenflecken von H. Alfvén.* Eine statist. Analyse des für mehrere Jahrzehnte vorliegenden Materials über die Sonnenfleckentätigkeit bestätigte die Theorie von Alfvén, nach der die Sonnenflecken durch Pulsationen im Inneren der Sonne mit einer Periode von ca. 22 Jahren bedingt sind. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. A. 34. Nr. 24. 1/9. April 1948.) Gottfried. 113

**J. O'Reilly** und **R. F. Christy,** *Anteil der Kohlenstoffreaktionen in der Sonne.* Unter Benutzung der neuen Halbwertbreiten für die Rkk. $p + {}^{12}C$ u. $p + {}^{13}C$ (für $p + {}^{12}C$: $\Gamma p = 35$ bzw. 40 keV für die Resonanzstellen 0,45 u. 0,55 MeV) u. neuer $\gamma$-Strahlbreiten wird der Wrkg.-Querschnitt der genannten Rkk. für die geringen Energien der Sternrkk. extrapoliert (Einniveauformel). Es zeigt sich, daß die ${}^{12}C$-Rk. 40mal öfter vorkommt, als von Bethe errechnet wurde. Das Verhältnis der ${}^{13}C$-Rk. zum Vork. der ${}^{12}C$-Rk. beträgt 9, während auf der Erde ${}^{13}C$ 90mal seltener vorkommt als ${}^{12}C$. Das Verhältnis der Häufigkeit der ${}^{12}C$-Rk. zu der der Rk. ${}^{15}N(p,\alpha)$ beträgt jetzt $3 \cdot 10^{-4}$, in besserer Übereinstimmung mit der Häufigkeitsverteilung. (Physic. Rev. [2] 73. 536. 1/3. 1948. California Inst. of Technol.) Rüdiger. 113

**S. E. Williams,** *Impulsform der von der Sonne ausgehenden Hochfrequenz-Strahlung.* Solare Strahlung wurde auf einer Beobachtungsfrequenz von 75 MHZ hinter dem zweiten Gleichrichter eines Empfängers registriert und die abklingenden Kurventeile der erhaltenen Impulse einer näheren Betrachtung unterzogen. 58 Impulse erwiesen sich dabei als exponentiell abklingend, 15 Impulse zeigten diese Eig. weniger ausgeprägt und fünf waren mit Sicherheit nicht exponentiell abklingend. Es kann angenommen werden, daß der fallende Teil der Impulskurve ein Bild des Ausklingens der Strahlung ist. Um festzustellen, ob zeitlich benachbarte Impulse ähnliche Halbwertszeiten der Abklingfunktion besitzen und damit der gleichen Strahlungsregion zugeordnet werden können, wurden diese Zeiten ermittelt. Die erhaltenen Werte bieten keine sichere Stütze für die genannte Annahme. (Nature [London] 162. 108. 17/7. 1948. Univ. of West. Austr.) A. Engel. 113

**R. G. Giovanelli,** *Wasserstoffatmosphären in Abwesenheit eines thermodynamischen Gleichgewichtes.* 4. Mitt. *Die Sonnenchromosphäre.* (3. vgl. Austral. J. sci. Res. Ser. A 1. [1948] 305 S.) Die Auswertung experimenteller Daten für die Elektronenkonz. in der unteren Chromosphäre führt zu der Beziehung $N_e = 5 \cdot 10^{11} \exp(-6 \cdot 10^{-9} z)/\mathrm{cm}^3$, wo z = Höhe der Chromosphäre, gemessen 500 km oberhalb der Basis der Chromosphäre; diese Gleichung gilt für $0 < z < 2{,}5 \cdot 10^8$ cm. Oberhalb der 500 km-Zone sind die H-Atome prakt. alle vollständig ionisiert; die Temp. berechnet sich aus dem Dichtegradienten zu $2{,}7 \cdot 10^4$ °K. Die untere Chromosphäre scheint sich im therm. u. hydrostat. Gleichgew. zu befinden. Für den Mechanismus der Absorption der Hα-Strahlung durch eine Chromosphäre, die heißer als die Photosphäre ist, wird eine Erklärung gegeben. (Austral. J. sci. Res., Ser. A 1. 360—68. Dez. 1948. C. S. I. R., Div. of Physics.) Fuchs. 113

**E. Regener,** *Das atmosphärische Ozon.* Zusammenfassender Bericht über die $O_3$-Forschung (Geh. der Atmosphäre, Herkunft, Temp., photochem. Gleichgew., obere Grenze der $O_3$-Schicht) in Deutschland während des Krieges. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 18. 297—307. Sept. 1948. Stuttgart u. Weißenau.) Klever. 113

**J. H. Shaw, G. B. B. M. Sutherland** und **T. W. Wormell,** *Stickoxydul in der Erdatmosphäre.* Kurzer Hinweis auf Arbeiten der Vff., die die Ergebnisse von Adel (C. 1940. I. 3369. u. C. 1942. I. 1343) bestätigen. (Physic. Rev. [2] 74. 978—79. 15/10. 1948. Cambridge, England, Solar Phys. Observ.) Gottfried. 113

**F. W. Paul Götz** und **Ernst Schönmann,** *Die spektrale Energieverteilung von Himmels- und Sonnenstrahlung.* Mit dem Aroser Quarz-Prismen-Spektrographen

wurden im Wellenlängengebiet 3300 bis 5500 Å die Spektren des blauen Himmelslichts u. ergänzend die der direkten Sonnenstrahlung mit einer auf schwarze Tempp. geeichten W-Bogenlampe verglichen. Die Abhängigkeit des Zenitlichtes von Sonnenhöhe u. atmosphär. Trübungszustand wird beschrieben; an klaren Tagen entspricht es in Aroser Höhenlage gut einer Rayleigh-Atmosphäre. Für trübe Tage muß die Theorie einer „MIE-Atmosphäre" aufgestellt werden. (Helv. physica Acta 21. 151—68. 15/6. 1948. Arosa, Lichtklimat. Observatorium.) Klever. 113

**K. W. Meissner, L. G. Mundie** und **P. H. Stelson**, *Struktur der $^2D$-Terme des Bogenspektrums von Lithium.* Die Dublettstruktur der Li-Linien war zuerst von Kent (Astrophysic. J. 40. [1914] 337.) genauer untersucht worden. Aus den Messungen war ein definierter Unterschied zwischen den Dublettintervallen der p- u. s-Linien u. der d-Linien festgestellt worden. Zur Bestätigung der Ergebnisse von Kent u. gleichzeitig zur Erweiterung der Kenntnisse der höheren D-Terme wurden interferometr. Wellenlängenmessungen hoher Präzision unter Verwendung einer Atomstrahllichtquelle durchgeführt. Die erhaltenen Wellenlängen u. Wellenzahlen sind tabellar. zusammengestellt. Zur Nachprüfung der erhaltenen Werte wurde noch ein Li-Vakuumbogenspektrum interferometr. vermessen. Die nach den beiden Methoden erhaltenen Wellenlängen stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Es gelang, die Aufspaltung einiger $^2D$-Terme zu bestimmen. Außerdem wurde die Hyperfeinstruktur der Resonanzlinie 6708 Å untersucht. Es ergaben sich die folgenden Intervalle: Multiplettaufspaltung $\Delta P_{^3/_2,\ ^1/_2}$, $\Delta P = 0{,}3360 \pm 0{,}0005$ $cm^{-1}$, Hyperfeinaufspaltung von $2^2S_{^1/_2}$, $\Delta\nu^1 = 0{,}0278$—$0{,}0008$ $cm^{-1}$ u. Hyperfeinaufspaltung von $2^2P_{^1/_2}$ $\Delta\nu^2 = 0{,}007$—$0{,}002$ $cm^{-1}$. Zur Best. der Isotopenverschiebung wurde die Wellenlänge der Resonanzlinie von $^6Li$ u. $^7Li$ gemessen. Für $^6Li$ ergab sich $\lambda = 6708{,}072 \pm 0{,}001$ Å u. für $^7Li$ $\lambda = 6707{,}912$ Å. Hieraus ergibt sich eine Isotopenverschiebung der schwachen Komponente von $\Delta\lambda = +0{,}160$ Å ($\Delta\nu = -0{,}356 \pm 0{,}002$ $cm^{-1}$). (Physic. Rev. [2] 74. 932—38. 15/10. 1948. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) Gottfried. 118

**R. Herman** und **L. Herman**, *Über das Triplettsystem des neutralen Kohlenoxyd-Moleküls.* Das sehr komplizierte CO-Spektrum kann wegen der Dissoziation bei Entladungen schwer ohne Störung durch andere Strahlung, z. B. von C oder $CO_2$, erhalten werden. Es wird hier unter neuen Vers.-Bedingungen (mehrere mm Hg u. tiefe Temp.) untersucht, wobei die Rekombination begünstigt ist. — Die sichtbaren CO-Spektren bei Entladungen a) in Xe-Atmosphäre mit $O_2$-Spuren zwischen C-Elektroden bei n. Temp. u. bei ziemlich hoher Stromdichte u. b) in Ne mit CO-Spuren bei der Temp. des fl. $N_2$ u. bei genügend geringer Stromdichte werden als photograph. Aufnahmen wiedergegeben u. verglichen. a) gibt das CO-Spektrum in Ggw. starker Swan-Banden von $C_2$ u. enthält auch drei Bandenköpfe eines noch nicht geklärten Systems. Aber in b) sind die CO-Tripletts gut erkennbar. Während bei der Quantenzahl $v' = 3$ die Bande sehr schwach ist, ist bei $v' = 2$ u. $v' = 4$ ihre Intensität sehr stark u. wird gedeutet als von der Prädissoziation des Zustandes $d^3$ in zwei angeregte Atome $C(^1D)$ u. $O(^3P)$ herrührend. Auffällig ist bei der tiefen Temp. eine Erweiterung des bisherigen Triplett-Systems bis jenseits der bei $v' = 9$ stattfindenden Prädissoziation des Zustandes $d^3\Pi$. Sogar in den hohen Energiestufen von $v' > 9$ bis $v' = 16$ werden Übergänge beobachtet. Besonders stark tritt die Bande bei $v' = 10$ auf, welche der Rekombination der angeregten Atome $C(^3P)$ u. $O(^1D)$ entsprechen soll. Alle bisher beobachteten CO-Tripletts des sichtbaren Bereichs sind in einer Tabelle nach Wellenlängen u. Quantenzahlen zusammengestellt. (J. Physique Radium [8] 9. 160—62. Mai 1948.) Michelssen. 118

**E. H. Coleman, A. G. Gaydon** und **W. M. Vaidya**, *Das Spektrum von Jodoxyd (JO) in Flammen.* Das JO-Spektr. wird durch Einführung von J in ein Knallgasgebläse erhalten. Da frühere Zuordnungen dieses Spektr. unzufriedenstellende Intensitätsverteilungen ergaben, wurden die Banden zwischen 4189 u. 6273 Å erneut eingeordnet, u. die Molekülkonstanten berechnet. Aus den Werten folgt die Dissoziationskonstante für den Grundzustand zu $1{,}9 \pm 0{,}2$ eV $= 44$ kcal. Ein Teil der Banden ist, wahrscheinlich infolge Prädissoziation, sehr diffus. Die Neueinordnung steht in guter Übereinstimmung mit den Bandensystemen von ClO u. BrO. Bei Einführung von J in eine Methylalkoholflamme erscheinen intensive Banden mit dem Bandenkopf bei 4045 Å u. einem sich anschließenden Kontinuum, bei Einführung von Br dagegen eine schwächere Bande bei 3670 Å. Beide Banden sind unbekannten Ursprunges. (Nature [London] 162.

108—09. 17/7. 1948. London, Imp. Coll. of Sci. a. Technol., Chem. Engin. Dep.) Stahl. 118

**Bengt E. Nilsson**, *Hydrid- und Deuteridbanden von Aluminium, Kupfer, Silber und Gold.* Kurzmitteilung über Spektren, die in einem Hohlkathoden-Entladungsrohr mit He als Grundgas untersucht wurden. Die schon früher gefundene Kante der CuH-Banden bei 4280 Å konnte unter den untersuchten Verbb. nur bei *AlH*, intensitätsschwach u. mit einem Bandenkopf bei 4240 Å aufgefunden werden. (Nature [London] **162**. 109. 17/7. 1948. Univ., Stockholm, Physics Inst.) Stahl. 118

**B. Ja. Dain** und **A. A. Katschan**, *Über die Natur der ultravioletten Absorptionsbande der Ionen des dreiwertigen Eisens.* Fe(III)-Ionen werden in mit $HClO_4$ angesäuerter $Fe(ClO_4)_3$-Lsg. unter der Einw. von UV-Licht der Quarzlampe unter gleichzeitiger Bldg. von $O_2$ zu Fe(II)-Ionen reduziert. Die Red. erfolgt nur im Gebiet der UV-Absorption von Fe(III) (Maximum bei 240 m$\mu$). Die Gasmenge ist proportional der Einw.-Zeit u. unabhängig von der Temperatur. Es wird damit bestätigt, daß die Absorptionsbande von Fe(III) ein „Spektrum der Elektronenüberführung" darstellt. Die photochem. Rk. verläuft nach: $Fe^{3+}$, $HOH \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + H^+ + OH$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **61**. 471—74. 21/7. 1948. Physik.-Chem. Pissanshewski-Inst.der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) Helms. 118

**Austin F. Rogers**, *Cenogonal, eine neue kristallographische Bezeichnung.* Vf. schlägt einen neuen Ausdruck — cenogonal — zur Bezeichnung von Winkeln vor, die an verschied. Kristallarten auftreten. z. B. die Prismenwinkel im tetragonalen u. hexagonalen System. Das Wort ist abgeleitet von griech. *κοινός* u. *γωνία*, also „gemeinsame Winkel". (Science [New York] **108**. 692—93. 17/12. 1948.) Hiller. 119

**Otto Halpern**, *Kleinwinkelbeugung an Gittern.* Kurzer Bericht über eine theoret. Unters. der Beugung von Licht- und Materiewellen unter kleinen Winkeln. Die Effekte erweisen sich als unabhängig vom genauen Einfallswinkel, hingegen ergibt sich ein starker Einfl. der spezif. Natur der Gitterstörungen. Die Beugung an einem kleinen idealen Kristall unter kleinen Winkeln (bei Vernachlässigung der Extinktion) hat einen integralen Querschnitt, der proportional $N^{4/3}$ ist, wo N die Gesamtzahl der Atome des idealen Mikrokristalls bedeutet. Ein entsprechendes Ergebnis wird bei der Behandlung eines „Gases" von unabhängigen Mikrokristallen erhalten, wenn ihr durchschnittlicher Abstand vergleichbar mit ihren linearen Dimensionen ist. Völlig anders liegen die Verhältnisse im normalerweise auftretenden Fall von polykristallinem Material, da hier die Gitterfehler gewöhnlich von der Größenordnung der Gitterkonstanten sind. Es soll besonders die Elektronenbeugung nach Kikuchi unter diesen Gesichtspunkten diskutiert werden. (Physic. Rev. [2] **73**. 653—54. 15/3. 1948. Univ. of Southern California.) Faessler. 119

**P. Kunze** und **Liselotte Hohl**, *Über den Einfluß elektrostatischer Felder auf Licht nach J. Stark.* 1946 hat Stark (Physik. Bl. 3. [1947.] 162.) eine Erscheinung mitgeteilt, der zufolge Lichtstrahlen durch inhomogene Felder abgelenkt werden sollen. Voraussetzung sei die Parallelität der elektr. Vektoren von Feld und Licht. Obwohl mit größeren Feldstärken als bei Stark (2000 kV/cm) gearbeitet wurde, gelang eine Bestätigung des Effektes nicht. Es wird darauf hingewiesen, daß die diskutierte Erscheinung mit dem Effekt der Streuung von Licht an Licht zusammenhängt, der schon früher vergeblich gesucht worden ist. Will man beide Effekte theoret. begründen, so ist es erforderlich, quadrat. Glieder in die Maxwell-Gleichungen einzuführen, so daß die DK des Vakuums eine Funktion der Feldstärke wird. Derartige quadrat. Glieder sind z. B. von Born (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A. **143**. [1934] 410.) vorgeschlagen worden. sie werden jedoch erst bei sehr viel höheren Feldstärken wirksam, als man experimentell herstellen kann. (Ann. Physik [6] **2**. 270—72. 1948. Rostock, Univ., Phys. Inst.) Reichardt. 119

**Robert D. Cowan**, *Die Anwendung von Photozellen im ultravioletten Bereich durch Fluoreszenz.* Vf. berichtet über Multiplier-Photozellen, die bis zu 3000 Å bzw. 2000 Å empfindlich sind. In Verbindung mit fluorescierendem Materialien konnte Licht der Wellenlänge 1942 Å registriert werden. Zwischen 2000 u. 3000 Å wird die Gesamtausbeute der Photozelle bei der Fluorescenzmeth. auf $^1/_{45}$ geschätzt, woraus sich unter Berücksichtigung der geometr. Faktoren ein Fluorescenzquantenaustausch von rund 30% ergibt. Die Verwendung von Photozellen im Bereich des UV-Lichts, in dem mit Vakuum gearbeitet werden muß, konnte bisher wegen

Fehlens genügend starker Lichtquellen in diesem Gebiet nicht erprobt werden. (Physic. Rev. [2] 73. 1234. 15/5. 1948. Chicago, Univ.) Roeder. 119

**Frank Matossi** und **Robert Mayer**, *Eine Erweiterung der Polarisierbarkeitstheorie des Ramaneffektes.* Die Theorie des Raman-Effektes von Placzek besitzt zwei Mängel: 1. es ist bekannt, daß der Depolarisationsfaktor $\varrho$ der kohärenten Rayleigh-Streuung unter der Annahme abgeschätzt werden kann, daß die Streuung durch den induzierten Dipol hervorgerufen wird, der mit der Frequenz der einfallenden Strahlung schwingt u. daß darüber hinaus das induzierte Dipolmoment in verschied. Richtungen des Mol. wegen des wechselseitigen Einflusses der induzierten Dipole in den Atomen des Moleküls verschieden ist (Silbersteinsches Modell der opt. Anisotropie). Nach der Theorie sollte man die Depolarisation der Raman-Linien durch Einsetzen der Änderung der Polarisierbarkeit für das induzierte Moment in die Gleichungen der Rayleigh-Streuung berechnen können. Aber schon bei einfachen Moll. versagt die Theorie; so erhält man z. B. für $O_2$ $\varrho = 0{,}26$, während die allgemeine Theorie $\varrho < 6/7$ für alle totalsymmetr. Schwingungen gibt. Mit Hilfe des Modells von Silberstein erhält man $\varrho = 0{,}63$; 2. der Depolarisationsfaktor der totalsymmetr. Linien von *Calcit* u. *Aragonit* sollte für jede Orientierung der Kristalle Null sein, während für einige Orientierungen endliche Werte experimentell beobachtet worden sind. Mit einigen Annahmen ist es jedoch möglich, eine Übereinstimmung zwischen beobachteten u. theoret. Ergebnissen zu erzielen, ohne die Grundlagen der Polarisierbarkeitstheorie zu ändern. Es wird angenommen, daß die atomare Polarisierbarkeit $\alpha$ von der anregenden Feldstärke E, abhängig ist u. zwar ist $\alpha = \alpha_0 + \beta E^2$. Ferner wird angenommen, daß in den Kristallen ein störendes Feld vorhanden ist, das von der Kristallsymmetrie abhängig ist. (Physic. Rev. [2] 74. 449—55. 15/8. 1948. Washington, D. C., Naval Ord. Labor.) Gottfried. 120

**B. Bleaney**, *Mikrowellen-Spektroskopie von Gasen.* Übersicht über die verwendeten Messmethoden. (J. Instn. electr. Engr., Part III. 95. 340. Sept. 1948. Oxford, Clarendon Lab.) Schramm. 121

**E. Wantuch, J. H. Rohrbaugh, J. P. Cooley, J. H. Greig** und **J. Shmoys**, *Durchlässigkeit von Materialien im Millimeterwellengebiet.* An mehreren handelsüblichen *Polystyrol*-Platten verschied. Herkunft, Dicken 6—15 mm, auch einer *Teflon*-Platte, wurde die Durchlässigkeit für 0,3 bis 2,2 cm-Wellen gitterspektroskop. gemessen. Die Ergebnisse sind in Kurven zusammengestellt. Abgesehen von einer prakt. vollen Durchlässigkeit der Polystyrol-Platten für $\lambda > 1{,}4$ cm zeigen die Materialien charakterist. Unterschiede. (J. appl. Physics 19. 1092—93. Nov. 1948. Niehrs. 121

**Willis Jackson** und **J. A. Saxton**, *Hochfrequenz-Absorptionsphänomene in Flüssigkeiten und festen Körpern.* Die Mikrowellentechnik verlangt die Kenntnis der Leitfähigkeit u. der dielektr. Verluste von fl. u. festen Materialien, die in den App. u. dem übertragenden Medium vorhanden sind, unter ihnen als wichtigsten dem *Polythen* u. *Wasser*. Beide Stoffe weisen maximale Verluste, allerdings verschied. Größenordnung, im Zentimeterwellenband auf. Diese Messungen haben überzeugender als die Messungen bei langen Wellen die Grenzen der Debyeschen Dipoltheorie aufgezeigt. Die Messungen des Absorptions-Streueffektes bei Nebel, Wolken, Regen u. Hagel ermöglichen eine weitgehende Abschätzung der meteorolog. Einfll. auf die Ausbreitung von Zentimeterwellen. Die Unterss. an W. zeigten ferner, daß gelöste Salze die Struktur des W. in gleicher Weise verändern wie eine Temperaturerhöhung. Ferner wurden Verss. unternommen zur Ermittlung der dielektr. Verluste, die sich aus den natürlichen Schwingungen u. Drehungen der Moll. in festen Körpern ergeben. (J. Instn. electr. Engr., Part III 95. 341—42. Sept. 1948. Imp. Coll. u. Nat. Phys. Labor.) Schramm. 121

**T. Schmidt**, *Das Quadrupolmoment des Broms.* Bemerkung zu zwei Arbeiten von Townes u. Mitarbeiter (C. 1947. E. 661.) u. Tolansky u. Trivedi (C. 1941. I. 1515.) über die Absorptionsspektren von *BrCN* u. *ClCN* mit Wellenlängen um 1 cm. Aus ihnen beiden läßt sich ungefähr dasselbe Quadrupolmoment $q = +0{,}2 \cdot 10^{-24}$ berechnen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 101. Jan. 1948.) Helms. 121

**Nobuji Sasaki**, *Ein Ionenmikroskop mit transversalem Magnetfeld.* Es wird ein elektrostat. Ionenmikroskop für 4 kV, 6fache Vergrößerung, mit massiver, indirekt heizbarer Anode für Emissionsunterss. beschrieben. Bei der Erprobung geeigneter Leuchtschirme (Unterdrückung der Aufladung!) wurden beste Ergebnisse erzielt,

wenn der Leuchtstoff durch eine bes. Präparation in die Maschen eines feinen Drahtnetzes eingebracht war. Untersuchungsobjekte waren hauptsächlich *KCl* u. *NaCl*, das in kreuzförmige Ritze der Fe-Anode eingerieben war. Beim Abdampfen der Spuren überschüssigen Materials auf der Anode wurde das Fortschreiten einer scharfen Grenze des emittierenden Bereichs beobachtet, bis schließlich nur das emittierende Kreuz ein scharfes Bild gab. Bei Mischung KCl + NaCl konnten die Bilder von $K^+$ u. $Na^+$ durch regulierbare Auslenkung mit transversalem Magnetfeld getrennt erhalten werden. Dabei war im 1. Stadium stets nur das $K^+$-Bild beobachtbar (Umwandlung $Na^+ + K \rightarrow Na + K^+$?). Erst nach starker Verarmung von K in der Anode wurde auch das $Na^+$-Bild sichtbar. — Trotz geringer Vergrößerung erlaubt dieses Verf., einerseits die Emissionsvorgänge verschied. Stoffe nebeneinander getrennt zu beobachten, andererseits die emittierten Stoffe auch massenspektroskop. zu analysieren. (J. appl. Physics 19. 1050—53. Nov. 1948. Kyoto, Japan, Univ., Inst. of Chem.) Niehrs. 125

**Je. M. Brumberg** und **F. M. Pekerman**, *Eine neue Methode zur Untersuchung der Absorptionsspektren von Kristallphosphoren.* Aufnahme der Spektren von Einkristallen. Die Kristalle werden mit Vaseline bestrichen und unter ein Mikroskop mit 40facher Vergrößerung gelegt. Die Kristallindividuen sollen möglichst eben sein, hinreichend dünn in Strahlrichtung und hinreichend groß senkrecht dazu. Mit einer hochbelastbaren Kryptonlampe wurden Belichtungszeiten von 20 bis 40 Sec. erhalten. Über Meßergebnisse, gewonnen an Zinksulfidphosphoren, wird berichtet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 43—46. 1/7. 1948.) K. Schubert. 125

**Wilfrid R. Foster**, *Bedeutung der Fluorescenz des akzessorischen Minerals Zirkon.* (Vgl. C. 1948. E. 13.) Auf Grund der Unters. sehr vieler Zirkon enthaltender Proben von Erstarrungsgesteinen, Sedimentgesteinen und Konzentraten findet Vf., daß Zirkon im ultravioletten Licht stärker fluoresciert als allgemein angenommen wird. Seine Ergebnisse sucht Vf. auf die Beurteilung von Handelskonzentraten u. auf die Lösung petrograph. Fragen anzuwenden. (Amer. Mineralogist 33. 724—35. Nov./Dez. 1948. Detroit, Champion Spark Plug Co.) W. Faber. 125

**Ss. A. Friedman** und **N. O. Tschetschik**, *Photoelektrische Photometrierung bei Leuchtphosphoren vorübergehender Wirkung.* Zur Unters. des Abklingens von Leuchtphosphoren, das sich über längere Zeiten erstreckt u. Änderungen der Lichtintensität über fünf Zehnerpotenzen mit sich bringt, ist die photoelektr. Photometrierung der visuellen überlegen. Als Photoverstärker dient eine Röhre nach Kubetzki, der Verstärkungskoeff. kann zu $10^2$, $10^3$, $10^4$ u. $10^5$ gewählt werden. Ferner wird ein Sekundärelektronenvervielfacher verwendet. Vff. benutzen eine Kompensationsmeth. u. kühlen mit fl. Luft. Es erfolgt eine photograph. Registrierung des Galvanometers. Die Schaltskizze sowie das Schema der Anordnung sind wiedergegeben. Der Zeitmaßstab kann verschied. gewählt werden. Einige Abklingkurven sind wiedergegeben. Es kann auch der Anfang der Phosphorescenz, beginnend bei 0,1 bis 0,2 Sek., registriert werden. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 35—38. Jan. 1948. Physik. Lebedew-Inst. u. Inst. für Automatik u. Mechanik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Wiedemann. 125

**Ss. I. Pekar** und **M. F. Deigen**, *Quantenzustände und optische Übergänge eines Elektrons im Polaron und im Farbzentrum eines Kristalls.* Die Energiespektren, die $\psi$-Funktion der Elektronen- u. die Oszillatorstärke der Übergänge werden behandelt. Sowohl im Polaron, worunter der lokale Quantenzustand des Elektrons im idealen Ionenkristall verstanden wird, der dadurch zustande kommt, daß das Elektron den Kristall polarisiert u. dann seinerseits in einer Potentialmulde festgehalten wird, als auch in den Farbzentren nähert sich das Energiespektrum mit wachsender Quantenzahl asymptot. dem eines H-ähnlichen Atoms. Unter dem Einfl. des Lichts ist der Elektronenübergang $1s \rightarrow 2p$ bei weitem wahrscheinlicher als alle übrigen Übergänge. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 481—86. Juni 1948. Kiew, Univ. u. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der Ukr. SSR.) Wiedemann. 125

## $A_3$. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

—, *Allgemeine und physikalische Chemie.* Fortschrittsberichte des Jahres 1947 über die *Kinetik von Elektrodenprozessen* von **J. A. Agar** (experimentelle Methoden, die elektrolyt. Doppelschicht, Theorie der H-Überspannung, experimentelle Unterss.

über die Abscheidung von $H_2$ aus wss. Lsg., anod. Prozesse, nichtwss. Lsgg., Diffusions- u. Konvektionsprozesse) u. über die *Spektren im fernen UV* u. verwandte Themen von A. D. Walsh. (Annu. Rep. Progr. Chem. 44. 5—49. 1948.)

B. Reuter. 130

**Jerzy Rayski**, *Negative Energien in der verallgemeinerten Elektrodynamik.* Zur Vereinfachung der Berechnung für die Feldenergie unter gleichzeitiger Vermeidung komplizierter Hilfsbedingungen wird eine skalare verallgemeinerte Theorie mit einem skalaren Potential berechnet. Bei der aufgestellten Bedingung für die Hamiltonsche Gleichung sind die gewöhnlichen u. außergewöhnlichen Felder reell, die Energie jedoch bleibt unbestimmt. (Physic. Rev. [2] 74. 629. 1/9. 1948. Toruń, Polen, N. Copernicus Univ.)

Gerhard Schmidt. 130

**Ludwig Flamm**, *Elektrische Feldmechanik.* Nach einer allgem. Einführung in die Feldmechanik berechnet Vf. elektr. Elementarwellen, diskutiert die Formeln für kinet. Energie u. Impuls der Feldmaterie u. zeigt, wie an die Stelle der Dynamik des Massenpunktes die Dynamik der Massenlinie tritt. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 156. 176—202. 1948.) v. Harlem. 130

**Hansgeorg Laporte**, *Energiemesser zur Messung des Energieinhaltes einzelner elektrischer Impulse beliebiger Kurvenform, besonders zur Messung einzelner gedämpfter Schwingungen.* Da es umständlich ist, gedämpfte, hochfrequente Schwingungen (Zeitdauer 1 msec u. Energieinhalt etwa 50 mWsec) im Oscillographen aufzunehmen, das Oscillogramm auszuplanimetrieren u. daraus den Energieinhalt zu bestimmen, verwandelte Vf. in einem Konstantanwiderstand elektr. Energie in Wärme, die zum Verlängern der Meßzeit in einem Wärmespeicher gesammelt wurde. Temp.-Erhöhung wurde an Thermolelementen mit angepaßtem Spiegelgalvanometer bestimmt. Die kleinste gespeicherte Wärmemenge betrug $2 \cdot 10^{-3}$ Wsec. Abschließend beschreibt Vf. konstruktive Einzelheiten der Thermosäule. (Z. angew. Physik 1. 187—89. Sept. 1948.) Roeder. 130

**N. D. Morguliss** und **W. Ss. Jagowdik**, *Einige physikalische Eigenschaften der Oxyd-Barium-Thermokathoden.* Die untersuchte Oxydkathode hatte einen zylindr. Ni-Kern mit Innenheizung; eine Schicht von $d \leq 200\ \mu$ Dicke der gewöhnlichen Oxydpaste war aufgetragen. In der Oxydschicht waren drei Sonden (Ni-Streifchen $\sim 7\ \mu$ dick, 0,15 mm breit, 2—3 Wicklungen) in 50, 80—100 u. 150 $\mu$ Abstand vom Kern eingeschmiert. Die Tempp. wurden mit Siemens' opt. Mikropyrometer gemessen, die Meßapp. — ein Tyratron-Generator für Relaxationsschwingungen. — Vgl. Morguliss-Gabonitsch (Журнал Технической Физики [J. techn. Phys.] 16. [1946] 1097). Die emittierten Exponential-Impulse von 1 Hz-Frequenz ermöglichten die Aufzeichnung der VA-Charakteristik mittels eines Dumont-208-B-Kathoden-Oszillographen. — Es konnte der Temp.-Abfall (Oxyd → Kern) gemessen werden ($\approx 100°$) sowie einige Vol.-Eigg. der Thermokathode gefunden werden, die die Erscheinungen kennzeichnen, die innerhalb einer realen Oxyd-Thermokathode während der Elektronenemission auftreten. Sie wurden den VA-Charakteristikkurven entnommen. Es kann namentlich der Totalwiderstand der Schicht zwischen den Sonden sowie die spezif. Leitfähigkeit der Oxydschicht bestimmt werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 247—50. 11/1. 1948. Kiew, Schewtschenko-Univ.) v. Wilpert. 131

**Karel Frederik Niessen**, *Die Erdkonstanten aus kombinierten elektrischen und magnetischen Messungen, die teilweise in der Nähe des Senders ausgeführt wurden.* Theoret. Arbeit, die sich mit der Best. der DK. u. der elektr. Leitfähigkeit der Erdoberfläche in der Nähe des Senders (d. h. für Entfernungen r, für die gilt $2\lambda < r < 4\lambda$, worin $\lambda$ = Meßwellenlänge) befaßt. Die Meßwerte können mittels eines einfachen Syst. von Kurven, deren Gleichungen abgeleitet werden, in einfacher Weise ausgewertet werden. (Z. Naturforsch. 3a. 552—58. Aug./Nov. 1948. Eindhoven, Holland, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Philips Res. Labor.) Fuchs. 132

**Erwin Lohr**, *Thermoelektrizität, thermomagnetische und galvanomagnetische Transversaleffekte, behandelt vom Standpunkte der Differentialform des Entropiesatzes.* Es wird gezeigt, wie ein phänomenolog.-kontinuitätstheoret. Verf. für die Erklärung der thermoelektr. Erscheinungen herangezogen werden kann. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 156. 355—81. 1948. Anz. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 84. 89—91. 1947.) v. Harlem. 133

**N. I. Ionow**, *Die energetische Verteilung der positiven Kaliumionen, die sich bei der Oberflächenionisation am Wolfram bilden.* In dem Felde eines zylindr. Kon-

densators wurde die Energieverteilung der Thermoelektronen u. der positiven K-Ionen, die durch oberflächliche Ionisation von K, KBr u. KCl am W-Draht erzeugt wurden, untersucht. Zwischen 1300 u. 2400° K des Drahtes war die Verteilung der K-Ionen eine Maxwellsche. Die Verteilungstemp. für die positiven Ionen entspricht der der Thermoelektronen, die von derselben emittierenden Oberfläche ausgesandt werden. Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 96—100. Jan. 1948. Leningrad, Physiko-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Helms. 133

**Bertil Stålhane**, *Der nichtlineare Widerstand von Halbleitern und Sperrschichten bildendem Material.* Es werden auf Grund der Literatur die Widerstandseigg. von in der Elektrotechnik als Halbleiter u. Sperrschichten, bes. bei Gleichrichtern, verwendeten festen Körpern geschildert. Diese Stoffe sind durch einen gekrümmten Verlauf der Abhängigkeit der Spannung von der Stromstärke gekennzeichnet. Diese wird durch 2 Faktoren, nämlich die Temp.-Änderung bei großer Temp.-Abhängigkeit des Widerstandes u. den Sperrschichtwiderstand bedingt. Diese beiden Faktoren werden eingehend behandelt. (Tekn. Tidskr. 78. 65—74. 7/2. 1948. Stockholm.) Jürgen Schmidt. 134

**J. R. Partington, G. V. Planer** und **I. I. Boswell**, *Spannungseffekte in Titanatpolykristallen.* (Vgl. C. 1948. I. 1381.) Für Titanate vom Perowskittyp, wie $BaTiO_3$ mit ferroelektr. Eigg. bei Tempp. bis zum Curie-Punkt, bei welchem eine $\lambda$-Umwandlung von einer ungeordneten zu einer kub. Kristallstruktur stattfindet. Materialien dieses Typs besitzen hohe Durchlässigkeiten, die bis zu einem Maximum im Temperaturgebiet der Umwandlung ansteigen. Oberhalb des Curie-Punktes wird die Beziehung zwischen Polarisation u. angelegtem Feld linear. Es wurden die Kurven bestimmt, die eine Beziehung der Durchlässigkeit aufzeigten, während ein Gleichstromfeld (3300 V/cm) dem polarisierenden Feld überlagert wurde. Vff. nehmen an, daß bei Anlegung des Feldes orientierte Gebiete auf Kosten anderer wachsen, wodurch anisotrope Spannungen hervorgerufen werden, die eine Verschiebung des Curie-Punktes nach tieferen Tempp. hin bewirken. Gleichzeitig wird das Maximum der Durchlässigkeit-Temperaturkurve progressiv nach niedrigeren Werten der Durchlässigkeit herabgesetzt, u. zwar infolge der zunehmenden Polarisation des Materials. Nach Abschalten des Feldes stellt sich die ursprüngliche Lage wieder ein. (Nature [London] 162. 151—52. 24/7. 1948. London, Univ., Queen Mary College, Chem. Dep.) Gottfried. 135

**L. Apker, E. Taft** und **J. Dickey**, *Photoelektrische Emission und Kontaktpotentiale von Halbleitern.* In kugelförmigen Photoröhren mit auswechselbaren Strahlern wurde die Energieverteilung der äußeren Photoelektronen von den Halbleitern *Te*, *Ge* u. *B* mit denen mehrerer Metalle verglichen. Die Kontaktpotentiale wurden aus den Sättigungspunkten der Strom-Spannungscharakteristiken bestimmt. Für die Halbleiter traten, im Gegensatz zu den Metallen mit der gleichen Arbeitsfunktion, ausgesprochen wenig Elektronen mit Energien nahe dem Einstein-Maximum auf. Die Verteilungen lassen sich ganz allgemein wiedergeben durch den Ausdruck: $N(\nu, E)\,dE \sim q(\nu)\,E\,(h\nu - \varphi - \delta - E)^m dE$; dabei bedeuten $\varphi$ die Arbeitsfunktion, $\delta$ die Energiedifferenz zwischen dem Fermi-Niveau u. der Oberfläche des besetzten Bandes der Energiezustände, m einen Parameter, der abhängig ist von der Form dieses Bandes u. der Energieabhängigkeit der photoelektr. Anregungswahrscheinlichkeit u. q eine sich langsam ändernde Funktion von $\nu$. Die spektralen Verteilungen der photoelektr. Ausbeuten variierten sehr viel schneller mit $\nu$ als jene für Metalle u. waren nicht meßbar, wenn nicht $h \cdot \nu\varphi$ um einige Zehntel eines eV überstieg. Nahe dem Einstein-Maximum wichen die Energieverteilungen von der oben gegebenen einfachen Beziehung ab. Experimentell konnten keine scharf definierten Stoppotentiale festgelegt werden, die den oberen Kanten der besetzten Bänder der Energiezustände in den Halbleitern entsprachen. m u. $\delta$ konnten nicht eindeutig definiert werden; typ. Werte von m, die sowohl aus Energie wie aus Spektralmessungen erhalten worden waren, waren $^3/_2$ u. 2. Werte von $\delta$ waren 0,10—0,18 eV für aufgedampftes Te ($\varphi \sim 4$, 76 eV), 0,2—0,3 eV für aufgedampftes Ge ($\varphi \sim 4{,}8$) u. 0,3—0,5 für pyrolyt. Filme von B ($\varphi \sim 4{,}6$ eV). Aus thermoelektr. Messungen ergab sich, daß alle Proben vom P-Typ waren. (Physic. Rev. [2] 74. 1462—74. 15/11. 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Res. Labor.)
Gottfried. 135

**W. C. Dunlap jr.** und **E. F. Hennelly**, *Nichtgleichrichtendes Germanium.* Durch Schmelzen von Ge-Pulver bei einem Druck von $< 10^{-4}$ mm Hg hergestelltes *Ge* zeigte keinerlei Oberflächengleichrichtung am Ge-Metallkontakt. Das mittlere Gleich-

gewichtsverhältnis von daraus hergestellten zehnpunktigen Kontaktgleichrichtern für 20 V bei Zimmertemp. war 3,54. Bei —196° war das mittlere Verhältnis 1,22. Das Metall war bei Zimmertemp. von schwachem N-Typ, bei —196° vom P-Typ. Hall-Effektmessungen an größeren Proben ergaben, daß das Material bei tiefen Tempp. vom P-Typ war u. bei 70° zum N-Typ umschlägt. (Physic. Rev. [2] 74. 976. 15/10. 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) Gottfried. 135

**Richard K. Cook, Martin Greenspan und Pearl G. Weissler,** *Thermische Spannung eines Kristallquarzes.* Ausführl. Wiedergabe der C. 1948. I. 976. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 74. 1714—19. 1/12. 1948. Washington, D. C., Nat. Bur. of Stand.) Gottfried. 135

**Richard K. Cook,** *Gleichungen der Piezoelektrizität.* Vf. macht auf einige Fehler in den Gleichungen der Piezoelektrizität in dem Buch von Cady „Piezoelectricity" aufmerksam. (Nature [London] 161. 524—25. 3/4. 1948. Washington, Nat. Bur. of Stand.) Gottfried. 135

**G. K. T. Conn und B. Donovan,** *Anomale Widerstandsänderungen im Magnetfeld bei Wismut.* An dünnen Bi-Folien (5—150 $\mu$ dick), die aus Einkristallen bestehen, deckt Vf. Anomalien in der Widerstandsänderung in relativ kleinen Magnetfeldern auf. Im Gegensatz zu dem üblichen Verh. der Widerstandszunahme des Bi mit wachsendem Magnetfeld nahm der Widerstand einiger dieser Proben mit wachsendem Magnetfeld bis 400—500 Oe zunächst ab bis zu 0,4% u. stieg dann erst mit wachsendem Felde an. Nicht alle Proben zeigten dieses anomale Verhalten. Da die Erscheinung nicht durch Hall-Effekt zustande gekommen sein kann, bleibt sie zunächst theoret. ungeklärt. (Nature [London] 162. 336. 28/8. 1948. Sheffield, Univ., Dep. of Physics.) Fahlenbrach. 137

**Antonio Gião,** *Über das Magnetfeld im Inneren der Erde.* Auf der Grundlage der Theorie des mechanomagnet. Effektes stellte Vf. Berechnungen an über die Änderung der horizontalen u. vertikalen Komponente des magnet. Feldes mit der Tiefe. Festgestellt wurde, daß sich die horizontale Komponente des Magnetfeldes mit der Tiefe erniedrigt, daß die vertikale Komponente dagegen mit der Tiefe zunimmt. Dementsprechende Messungen in einer Grube in Transvaal (Tiefe 1463 m) u. einer Grube in Lancashire (Tiefe 1300 m) ergeben eine Bestätigung der theoret. Überlegungen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1298—1300. 19/4. 1948.) Gottfried. 137

**Hiroshi Watanabe,** *Kollektiver Elektronen-Ferromagnetismus. 2. Mitt.* In Fortsetzung der 1. Mitt. (C. 1948. E. 2595) behandelt Vf. jetzt nach der Theorie des kollektiven-Elektronen-Ferromagnetismus das Problem der magnet. Susceptibilität oberhalb des Curie-Punktes u. der mit dem Ferromagnetismus verbundenen spez. Wärme. Als Beispiele werden *Ni* u. Ni-Legierungen mit *Cu, Zn* u. *Cr* herangezogen. J. physic. Soc. Japan 3. 317—22. Sept./Dez. 1948. (Tohoku Univ., Res. Inst. for Iron, Steel and other Metals. [Orig.; engl.].) J. v. Harlem. 137

**Hiroshi Sato,** *Über die Theorie der Bildung ferromagnetischer Überstrukturlegierungen.* Bei der Bldg. einer Überstruktur in ferromagnet. Legierungen (etwa $Ni_3Mn$, $Fe_3Al$) treten, wie experimentell gefunden, einige Anomalien in den physikal. Eigg. auf. Es wird gezeigt, daß diese Anomalien das Ergebnis zweier zusammenwirkender Effekte sind: Bldg. einer Überstruktur u. Auftreten einer spontanen Magnetisierung. J. physic. Soc. Japan 3. 91—92. Jan./Febr. 1948. (Sendai, Tohoku Univ., Res. Inst. for Iron, Steel and other Metals [Orig.: engl.].) v. Harlem. 137

**J. B. Birks,** *Natürliche und induzierte ferromagnetische Resonanz.* (Vgl. C. 1950. II. 1323.) Die natürliche ferromagnet. Resonanz ist der Larmor-Spinresonanz in der inneren Anisotropie u. (oder) dem Spannungsfeld $H_n$ des Materials zuzuschreiben. Unter Benutzung der Beziehung $h\nu_n = g\mu_B H_n$, wo $\mu_B$ das Bohrsche Magneton bedeutet u. g = z für ein Elektronenspin ist, wurde $H_n$ aus den experimentellen Werten von $\nu_n$ für *Ni-Zn-Ferrit*, $Fe_3O_4$ u. $\gamma$-$Fe_2O_3$ berechnet sowie induzierte ferromagnet. Resonanz aus der von Kittel (C. 1949. I. 15.) angegebenen Beziehung $H\nu_i = g\mu_B H_i$ für kugelförmige Proben. Vf. bestimmte das Feld $H_p$, bei dem maximale Absorption eintrat. $H_p$ erwies sich als unabhängig von der Gemischkonzentration. Setzt man $H_i = (H_p^2 + H_i^2)^{1/2}$, dann erhält man gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. (Physic. Rev. [2] 74. 988. 15/10. 1948. Glasgow, Univ., Dept. of Natural Philosophy.) Gottfried. 137

**J. L. Snoek,** *Dispersion und Absorption von magnetischen Ferriten oberhalb ein Megahertz.* Die vom Vf. u. seinen Mitarbeitern entwickelten Ferrite zeigen nennenswerte Absorption u. Dispersion in magnet. Wechselfeldern erst bei sehr hohen Frequenzen oberhalb 1 Megahertz, und zwar bei hohen Permeabilitätswerten (z. B.

FerroxcubeIII = Mangan-Zinkferrit) früher als bei kleinen Permeabilitätswerten (z. B. FerroxcubeIV = Nickel-Zinkferrit.) Die Ursache dieser Hochfrequenzverluste wird in Anlehnung an eine Theorie von Landau u. Lifshitz (C. 1936. I. 1188.) Magnetisierungsprozessen durch Kreiselbewegungen der Elementarbereiche zugeschrieben. Für reine u. unverspannte Polykristalle wird unter der Annahme geringer Dämpfung zwischen Grenzfrequenz $\omega_0$, Susceptibilität $\chi$ u. magnet. Moment pro cm³M die Beziehung: $\omega_0 \chi = \frac{3}{2} g/M$ ($g = e/mc = 1{,}7610^6$) errechnet. Der Einfl. innerer Spannungen geht nach Aussage des Experiments in Richtung einer Vergrößerung der Verluste bei niedrigen Frequenzen u. einer Verkleinerung bei hohen Frequenzen. (Physica 14. 207—17. Mai 1948. Eindhoven. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Naturk. Labor.) Fahlenbrach. 137

**L. F. Bates** und **E. G. Harrison**, *Die adiabatischen Temperaturveränderungen, die die Magnetisierung einiger ferromagnetischer Legierungen in kleinen und mittleren Feldern begleiten.* Es wurden von 7 verschied. ferromagnet. Legierungen die Änderung im Wärmeinhalt beim Durchlaufen durch eine magnet. Hysteresisschleife nach der Meth. von Bates u. Weston (C. 1940. II. 1404) gemessen. Beim Rückgang der Magnetisierung vom Maximum tritt bei allen Legierungen Abkühlung auf. Geringe Änderungen der Zus. der Legierungen scheinen bedeutenden Einfluß auf die thermomagnetischen Eigg. zu haben. Dies trifft vor allem zu bei Legierungen, die etwa die Zus. von Invar haben. Die Ergebnisse werden an Hand der modernen Vorstellungen über thermomagnet. Prozesse diskutiert. (Proc. physic. Soc. 60. 213 bis 225. 1/3. 1948. Nottingham, Univ. College.) Werner Albrecht. 137

**R. G. Annajew**, *Über die Änderung des elektrischen Widerstandes und der thermoelektrischen Kraft im longitudinalen Magnetfeld in einer $Ni_3Mn$-Legierung als Funktion der geordneten Phase.* Vf. untersucht die Magnetisierung von $Ni_3M_n$-Proben, die zwischen 20 Min. u. 30 Std. auf 370° gehalten u. anschließend an der Luft abgekühlt waren, ferner den longitudinalen galvanomagnet. Effekt als Funktion der magnet. Feldstärke sowie den longitudinalen thermodynam. Thomson-Effekt im Sättigungsfeld als Funktion von $(T_2 - T_1)$. Danach liegt im starken Feld ein Paraprozeß vor. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 1009—12. 21/8. 1948. Moskau, Lomonossow-Univ., Wiss. Forschungsinst. für Physik.) Amberger. 137

**Paul Pascal**, **Adolphe Pacault** und **Arakel Tschakirian**, *Magnetochemie des Germaniums und seiner Verbindungen.* Es wurden für die folgenden Ge-Verbb. die molaren Susceptibilitäten (1. Zahl) bestimmt, u. nach Abzug der Pascalschen Inkremente für die an das Ge gebundenen Atome die Atomsusceptibilität des Ge (2. Zahl) errechnet. (Alle Werte $\times -10^6$) Ge-Metall 8,1, —; GeO 28, 8, 24,2; $GeO_2$ 34,2, 25,1; GeS 40,9, 25,9; $GeS_2$ 53,3, 23,3; $GeCl_4$ 72,0, —8,4; $GeJ_4$ 174,0, —4,4; $GeCl_3Cs$ 114,0, 12,7; $Ge(C_2H_5)_4$ 125, 18,4; iso-$Ge(C_5H_{11})_4$ 267,2, 18,3; $Ge(C_6H_5)_4$ 218,0, 9,8; $Ge(C_6H_5S)_4$ 295,0, 26,8; $Ge_3N_4$ 90,6, 22,9. Die Meßgenauigkeit wird im Hinblick auf die präparativen Schwierigkeiten u. die Empfindlichkeit der Präpp. auf 2% eingeschätzt. Das Gesetz der Additivität der Atomsusceptibilitäten läßt sich nicht allg. auf Metallverbb. anwenden, da die Atomsusceptibilitäten der Metalle durch die Bindungsart stark beeinflußt werden. Das Gesetz der Additivität gilt nur für Verbb., bei denen sich die Elektronenhüllen der Atome nicht durchdringen, wie sich hier für GeO u. GeS aus dem Vergleich der Ge—O bzw. Ge—S-Abstände mit den Ionenradien zeigen läßt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 849—51. 15/3. 1948.) Rüdorff. 137

**A. I. Schalnikow** und **Ju. W. Scharwin**, *Untersuchung der Eindringtiefe eines magnetischen Feldes in einen massiven Supraleiter.* Vff. untersuchten ein massives Sn-Stück in Form eines Ellipsoides von 4 cm Länge u. 1 cm Durchmesser in einem Felde von 0,44 bis 49,8 Oe bei Tempp. von 3,0 bis zur krit. Temp. des Sn bei 3,704° K. Aus der durch die Temp.-Änderung in einer die Sn-Probe umgebenden Spule hervorgerufenen EMK kann die Eindringtiefe $\delta$ des magnet. Feldes berechnet werden. Für $\partial\delta/\partial T$ findet man bei niedrigen Feldstärken u. Tempp. das asymptot. Gesetz: $\partial\delta/\partial T = 5{,}4 \cdot 10^{-6}/(3{,}715 - T)^{1.5}$. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 102—03. Jan. 1948. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Helms. 137

**J. G. Daunt**, *Die magnetischen Schwellenkurven von Supraleitern.* Berichtigung zu der C. 1948. I. 1383 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 74. 985. 15/10. 1948. Columbus, Ohio, Univ., Mendenhall Labor.) Gottfried. 137

**Felix Ehrenhaft,** *Spiralförmige Bahnen bei der longitudinalen und transversalen Photophorese und über Brownsche Bewegungen. Die einpolige magnetische Ladung.* Im wesentlichen inhaltlich gleich mit der C. **1946.** I. 713 referierten Arbeit. (Acta physica austriaca **2.** 187—97. 1948. Wien, Univ., 1. Physikal. Inst.)
Fahlenbrach. 137

**O. Jessin,** *Geschmolzene Silicate als mikroheterogene Elektrolyte.* Vf. behandelt vergleichsweise die *Silicate* zweiwertiger Oxyde, u. zwar die Verbb. des $SiO_2$ mit *MgO, FeO, MnO, ZnO, CaO, SrO, BaO,* wobei Entmischung der geschmolzenen Silikate I, Oberflächenspannung, Aktivität der Oxyde, elektr. Leitfähigkeit u. Viscosität zugrunde gelegt werden. Die mikroheterogene Struktur der geschmolzenen Silikate wird aus der Entmischung u. aus der Abnahme der Oberflächenspannung des FeO bei Zusatz von $SiO_2$ u. a. Oxyden ermittelt. Die mikroheterogene Struktur erlaubt einige Eigenheiten der geschmolzenen Silicate zu erklären: das langsame Absinken der Aktivitäten der Metalloxyde im Vgl. zu dem Prod. ihrer Ionenanteile sowie des $SiO_2$ im Vgl. zu seinem Mol-Anteil; die hohe Viscosität, ihre große Leitfähigkeit, deren Absinken beim Ersatz starker Kationen durch schwache, die Temp.-Abhängigkeit der Viscosität tern. Systeme. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] **1948.** 561—67. Nov./Dez. Uraler Polytechn. Kirow-Inst. u. Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
v. Wilpert. 138

**Ja. A. Fialkow** und **O. I. Schor,** *Thermische Dissoziation und elektrische Leitfähigkeit des Chlorjods im geschmolzenen Zustande.* Die Leitfähigkeitsmessungen bei JCl wurden bei 35—97° nach Kohlrausch-Ostwald durchgeführt u. ergaben die Werte für $\varkappa \cdot 10^3 = 4{,}52$ (35°); 5,11 (45°); 5,14 (konstant bei 50—70°); 3,49 (97°). Auf der Erhitzungskurve in demselben Temp.-Bereich zeigte sich ein endothermer Knick bei 65—70°: Beginn der therm. Dissoziation $2\,JCl \rightleftharpoons J_2 + Cl_2$. Auch $JCl + Cl_2 \rightleftharpoons JCl_3$ ist möglich, da orangegelbe Kristalle (Anflug, verschwand beim Abkühlen) beobachtet werden konnten. Die therm. Dissoziation ist daher umkehrbar, wie bei JBr. — Der Befund betr. JCl deckt sich mit jenem von Cornog u. Karges (J. Amer. chem. Soc. **54.** [1932] 1882.). (Журнал Общей Химии. [J. allg. Chem.]. **18** (**80**). 14—17. Jan. 1948. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)
v. Wilpert. 138

**W. Ss. Ssyrokomski** und **W. B. Awilow,** *Einfluß der Komplexbildung auf den Potentialwert von Systemen mit analytischer Bedeutung.* 1. Mitt. Es wurde das Redoxpotential des Syst. $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ in Ggw. von Komplexbildnern untersucht u. als formales Potential (bei mol. Ionenkonz.) bestimmt. Bei der Best. wurde $N_2$ durchgeleitet. Während das n. Potential für $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 0,77 beträgt, wurde für das formale Potential in schwefelsaurer Lsg. 0,714 (bezogen auf n. $H_2$-Elektrode) gefunden, in HCl-Lsg. 0,704. Zusatz von Komplexbildnern senkte den Wert in $H_2SO_4$: *Weinsäure* 0,706, *Citronensäure* 0,688, $H_3PO_4$ 0,516, *Oxalsäure* 0,462, *HF* 0,422, $H_4P_2O_7$ 0,416; in *HCl*: $H_3PO_4$ 0,505, *Oxalsäure* 0,493, $H_4P_2O_7$ 0,416. Man kann daher mit diesem Syst. unter Anwendung der 3 letztgenannten Säuren Lsgg. mit auf $\pm$ 5 mV genau einstellbarem Potential zwischen 0,714 u. 0,416 herstellen. Für $Fe^{3+}$ sind Phosphor-, Pyrophosphor-, Oxal- u. Flußsäure, für $Fe^{2+}$- o-Phenanthrolin u. α,α'-Dipyridyl „spezifisch". Der Einfl. des Mediums (der Konz.) wirkt sich meßbar aus: Je stärker die Senkung, desto stabiler ist die Komplexverb.: stärkster Komplex mit Pyrophosphorsäure, schwächster mit Wein- u. Citronensäure. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **14.** 1151—59. Okt. 1948. Uraler Gorki-Univ.)
v. Wilpert. 138

**T. Iwanowskaja** und **I. Motschan,** *Die Dissoziation des Wasserstoffs an reinem und mit Thoriumauflage versehenen Wolfram.* Untersucht wird die $H_2$-Dissoziation an 80 μ starken Drähten aus reinem oder mit verschied. starken Th-Schichten versehenem W bei Tempp. zwischen 1196 u. 1700° K. Die Dissoziationswärme wurde zu ~ 43000 cal/Mol bestimmt, ihre Geschwindigkeit nimmt mit Zunahme des Th-Anteils an der Oberfläche ab. Die Aktivierungsenergie am mit Th belegten W ist größer als beim reinen W, weil im ersteren Fall eine geringere Kompensierung der Ladungen des $H_2$-Mol eintritt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **22.** 439—43. April 1948. Leningrad, Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
Helms. 139

**K. V. Grove-Rasmussen,** *„Äquitransferente" Lösungen.* Nach Ansicht des Vf. besteht kein Ausdruck dafür, wenn die Kation- u. Anionbeweglichkeiten in einer Lsg. gleich sind, entsprechend der Gleichung: $\Sigma u_i c_i = \Sigma v_j c_j$. Acree u. Mitarbeiter prägten für diese Beziehung den Ausdruck: isoelektrisch. Eine ideale Halbzelle

ist eine solche mit einer stabilen, reversiblen Elektrode, ohne Hysteresis, niedrigen EMK-Temp.-Koeff., deren Elektrolyt konz. u. isoelektr. ist. Vf. lehnt diesen Ausdruck ab u. schlägt dafür „äquitransferent", vor. (Acta chem. scand. 2. 937. 1948.)
J. Fischer. 139

**Je. A. Kanewski**, *Zur Theorie des Elektrodenpotentials.* 1. Mitt. *Das Wesen des Elektrodenpotentials und die Möglichkeit der Berechnung des absoluten Potentials.* (2. vgl. C. 1953. 9396.) Durch theoret. Überlegungen wird gezeigt, daß die Berechnung des absol. Elektrodenpotentials rein thermodynam. nicht möglich ist, da die chem. Energie der Ionenhydratation unbekannt ist. Ist die letztere bekannt, dann brauchen die Werte für die einzelnen Potentialsprünge an der Phasengrenze nicht bekannt zu sein. Es wird eine Formel zur Berechnung des absol. Elektrodenpotentials abgeleitet. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1397–1404. Nov. 1948. Moskau, Staatl. Inst. für seltene u. Spurenmetalle.) Amberger. 140

**D. Thomas Ferrell jr., Jone Blackburn** und **W. C. Vosburgh**, *Die Silber-Silberoxalat-Elektrode.* Zur Berechnung des Löslichkeits-Prod. von Ag-Oxalat wurde die EMK der Kette $H_2$(Pt), $H_2C_2O_4$, $Ag_2C_2O_4$, Ag gemessen. — Die Herst. der Ag-Oxalat-Elektroden aus Ag-Oxyd führte nicht zu reproduzierbaren Werten, dagegen wurde mit Elektroden aus Ag-Oxalat, bes. wenn dieses 3fach umkristallisiert war, Übereinstimmung innerhalb 0,01 mV erreicht. Die Gefäße waren aus Pyrex-Glas u. H-förmig mit einem Hahn in der Verbindungsleitung. Die Einstellung des Gleichgewichts wurde durch Verwendung einer Stickstoff-Vakuumtechnik beschleunigt. — EMK-Messungen wurden (nach einigen vorläufigen Messungen an Elementen mit Elektroden aus 1mal umkrist. Ag-Oxalat, die jedoch nur auf 0,1 mV übereinstimmten) an Elementen mit Ag-Elektroden aus 3fach umkrist. Ag-Oxalat bei Tempp. zwischen 22 u. 40° gemacht. Die Werte stimmten durchschnittlich überein auf 0,03 mV. Die Berechnung der Normal-EMK ergab nach Extrapolation auf eine gesamte ionale Konz. von 0 die Werte 0,4723 V bei 25°, 0,4679 V bei 30° u. 0,4624 V bei 35° (in absol. V umgewandelt 0,4725, 0,4681 u. 0,4626 V). — Die Ergebnisse werden mit den Messungen für die Mercurooxalat-Elektrode von Larson u. Tomsicek (C. 1942. II. 985.) verglichen. Aus den Normal-Elektrodenpotentialen der Ag-Oxalat-Elektrode u. der Silberelektrode (letztere nach Owen u. Brinkley jr. C. 1939. I. 1324.) wurden die Löslichkeitsprodd. von Ag-Oxalat $8{,}8_8 \cdot 10^{-12}$, $1{,}4_1 \cdot 10^{-11}$ u. $2{,}0_3 \cdot 10^{-11}$ bei 25, 30 bzw. 35° erhalten. Aus den Löslichkeitsprodd. u. den nach der Debye-Hückelschen Gleichung berechneten Aktivitäts-Koeff. wurde die scheinbare Löslichkeit berechnet, wobei sich durch Extrapolation auf 18° 31,7 mg ionisiertes Ag-Oxalat je Liter ergibt. Ag-Oxalat scheint zu 93% in Ag- u. Oxalat-Ionen dissoziiert zu sein. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3812—15. Nov. 1948. Duke, Univ., Abt. Chemie.) v. Dechend. 140

**Oscar Scarpa**, *Über die Gültigkeit der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung für Konzentrationselemente.* Für Konz.-Elemente erster Art (2 gleiche Metallelektroden) trifft, wie Vf. für 10 Elektrolyte zeigt, eine notwendige Voraussetzung für die Gültigkeit der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung, nämlich die Bedingung $u \cdot dv/dt - v \cdot du/dt = 0$ (u,v-Beweglichkeiten des Anions bzw. Kations) im allgemeinen nicht zu, ist dagegen für Konz.-Elemente zweiter Art gültig. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 5. 226—30. Nov. 1948.)
Amberger. 140

**S. A. Iofa, N. B. Moissejewa, Ss. Ja. Mirlina** und **Je. Je. Krymakowa**, *Über die Bildung von Wasserstoffperoxyd im alkalischen Kohleelement mit Luftdepolarisation.* Es wird gezeigt, daß der bei der Depolarisation von kaltgepreßten Kohleelektroden (mit Luftdepolarisation) adsorbierte Luft-$O_2$ hauptsächlich in $H_2O_2$ umgewandelt wird. Die experimentelle Best. der Gewichtszunahme des arbeitenden Elementes (Zn, Kohleelektroden mit 30%ig. KOH als Elektrolyt) zeigt, daß im Elektrolyten 40—70% des aus $H_2O_2$ gebildeten $O_2$, bezogen auf die theoret. maximale Menge, verbleiben. $H_2O_2$ reichert sich im Elektrolyten bis zum Gleichgewicht an, das von der Temp. u. anderen Faktoren abhängig ist. Der überwiegende Teil beteiligt sich an der Depolarisation. Dadurch werden 40—70% mehr Zn verbraucht als durch den Strom aufgelöst werden. Durch Zugabe von $KMnO_4$ (2,6 u. 1,3%) $AgNO_3$ (2,6%) zur Kohleelektrode oder Auftrag von $PdCl_2$ (0,06 u. 0,01 g) u. $KMnO_4$ (0,15 g) wird der Bldg. von $H_2O_2$ vorgebeugt. Salze u. Oxyde von Ni u. Co sind unwirksam. Die mit Katalysatoren versehenen Elektroden adsorbieren den Luft-$O_2$ nur halb so stark wie ohne Katalysator. Bei Verwendung der katalysierten Kohleelektroden konnte die Kapazität um 30—50% u. die Arbeitsspannung um 10—20% erhöht werden. Die Rolle der Zusätze zur Kohleelektrode mit Luftdepolarisation besteht

darin, daß die Depolarisation bei Absorption der halben $O_2$-Menge ohne $H_2O_2$-Bldg. verläuft. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 329—40. April 1948. Moskau, Univ. Lehrstuhl für Elektrochem. u. Wiss. Forschungsinst. für Elektrokohleelemente.) Helms. 140

**M. H. Everdell**, *Änderung des Standardelektroden-Potentials mit der Temperatur.* Im Anschluß an eine Arbeit von Gilbert (Discuss. Faraday Soc. 1. [1947] 320.) untersucht Vf. die Möglichkeit die Änderung des H-Standardelektrodenpotentials zu bestimmen. (Nature [London] 162. 995—96. 25/12. 1948. Nottingham, Univ.) J. Fischer. 140

**N. P. Fedotjew, N. W. Beresina** und **Je. G. Kruglowa**, *Kathoden mit herabgesetztem Wasserstoffabscheidungspotential.* Verss. zeigten, daß eine merkliche Senkung des Kathodenpotentials bei der $H_2$-Entw. ohne große Schwierigkeiten möglich ist. 15 C-haltige u. mit Cr, Ni, Mo, V legierte Stähle ergaben keine positiven Resultate. Bessere Aussichten boten richtige mechan. Bearbeitung der Oberfläche. Es wurden verglichen: Sandstrahlen, Schmirgeln u. Elektropolieren. Die erste Art zeigte die besten Ergebnisse. Die aus einem chem. beständigen u. einem unbeständigen galvan. Belag bestehenden Elektroden ergeben deutliche Potentialerniedrigungen. Im Vgl. zu einem reinen Ni-Belag zeigen kombinierte Elektroden aus Ni und S, Se, Te, As, Sb, Bi, Zn bei allen Stromdichten von 50 bis 1000 A/m² ein geringeres Potential. Im Betrieb wird die chem. unbeständige Komponente entfernt u. ruft die Bldg. einer mikroporigen Oberfläche hervor, wodurch die tatsächliche kathod. Stromdichte geringer wird. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 317—28. April 1948. Leningrad, Technolog. Inst. Labor. für Elektrochemie.) Helms. 140

**G. Bianchi**, *Über die Diffusion von kathodischem Wasserstoff in Platin.* Die teilweise einander widersprechenden Literaturangaben über die Diffusion von kathod. abgeschiedenem H durch dünne Pt-Folien finden ihre Erklärung durch eine (unveröffentlichte) Beobachtung von Scarpa u. Colombo, daß man neben völlig „gesunden" Pt-Folien häufig solche mit mikroskop. Löchern oder Rissen findet, durch welche eine schnelle Wanderung des H eintreten kann, die dann eine echte Diffusion vortäuscht. Vf. knüpft an diese Beobachtung an u. mißt die zeitliche Änderung des elektrochem. Potentials auf der Rückseite einer Pt-Kathode. Er verwendet hierzu in Anlehnung an frühere Autoren als Elektrolysiergefäß einen Ebonit-Becher, dessen Boden durch die Pt-Kathode gebildet wird u. der selbst in eine HCl-Lsg. eintaucht. Als Kathoden dienen Pt-Folien von 0,02 u. 0,03 mm Stärke: 1. im rohen Walzzustand, 2. nach 8std. Tempern bei 950°, 3. ebenso getemperte Folien mit einem Pt-Schwarzüberzug auf der Seite der H-Abscheidung. Das Tempern bewirkt eine starke Kornvergröberung u. gleichzeitig Verschwinden der in der unbehandelten Folie vorliegenden bevorzugten Orientierungsrichtung, wie das Röntgenbild ausweist. Nach Einschalten der Elektrolyse mit 0,4 A/dm² läßt sich eine langsame Diffusion des H durch das Pt nachweisen, die nach 7—15 Stdn. zu einer Gleichgewichtseinstellung des Potentials führt. Die Diffusion wird deutlich durch die Struktur (Vorbehandlung) des Metalles beeinflußt. Die starke Herabsetzung des Kathodenpotentials durch die Platinierung verringert unter sonst gleichen Bedingungen die durch das Pt hindurchdiffundierende H-Menge. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 206—11. Febr. 1948.) Reitz. 141

**N. Ja. Chlopin, N. A. Rafalowitsch** und **G. P. Akssenowa**, *Das Maximum auf den Stromspannungskurven des Arsens.* 2. Mitt. *Bewegungen im Kathodenraum bei der Maximumbildung auf den polarographischen Kurven.* (1. vgl. C. 1949. II. 496.) An einer festen Hg- u. an einer Hg-Tropfelektrode in verschied. Elektrolyten ($KNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$, $NH_3$, $Na_2SO_3$, *Dimethylglyoxim*, *Cystenchlorhydrat*, $MgSO_4$, $As_2O_3$, *Essigsäure*) untersuchten Vff. die Bewegung der Elektrolyt-Fl. in der Nähe der Kathodenoberfläche bei verschied. Spannungen u. Tropfgeschwindigkeiten. Bei der Kompliziertheit der Erscheinungen läßt sich noch keine Entscheidung zugunsten einer der zahlreichen Deutungsverss. (21 Literaturzitate) fällen. Die Erscheinungen an der festen u. an der Tropfelektrode sind nur unterhalb —1,8 V einander ähnlich, zwischen 0 u. —1,8 V sind keine Regelmäßigkeiten zu beobachten. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1009—18. Juni 1948. Molotow, Staatl. Pharmaz. Inst. u. Sanitärhygien. Bezirkslabor.) Kirschstein. 141

**N. Ja. Chlopin**, *Das Maximum auf den Stromspannungskurven des Arsens.* 3. Mitt. *Reaktionen bei der Elektrolyse des Arsens an der Hg-Tropfelektrode.* (2. Mitt.

vgl. vorst. Ref.) Die Maximumbldg. ist durch bestimmte Verhältnisse bei der Red. an der sich ständig erneuernden Oberfläche der Hg-Tropfen bedingt. Aus Analogiebetrachtungen schließt Vf., daß Komplexbldg. den Effekt verursacht. Nach eingehender Erörterung der Anteile, die die verschied. Komponenten des Elektrolyten dabei haben können, kommt Vf. zu dem Schluß, daß As mit einer schwachen Säure einen Komplex bildet, der zur Hg-Elektrode diffundiert u. dort mit hydratisierten Co- oder Fe-Ionen als Katalysator reduziert wird, wobei $H_2$ abgeschieden wird. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **18** (**80**). 1019—26. Juni 1948. Molotow, Pharmazeut. Inst. u. Sanitärhygien. Bezirkslabor.) Kirschstein. 141

**Hans Schmidt**, *Elektrolysen in wasserfreier Essigsäure.* Als Weg zur Darst. reiner anorgan. Verbb. wurden aus Lsgg. von Salzen in Eisessig Kationen (Sb, As, Bi, Ag, Au) u. Anionen (Halogene, $NO_3^-$ usw. an Ag- bzw. Ni-Anoden als entsprechende Verbb., Halogene auch unter Halogenierung zugesetzter, ungesätt. KW-stoffe) elektrolyt. abgeschieden, wobei das Faradaysche Gesetz im allgemeinen gilt. (Forsch. u. Fortschr. **24**. 1. Sonderheft. 23. Nov. 1948. Greifswald.)
Blumrich. 141

**A. Klemenc**, *Glimmlicht-Elektrolyse.* 15. Mitt. *Die polare Stromleitung bei der Glimmlichtelektrolyse und die damit zusammenhängenden besonderen Vorgänge.* (14. vgl. C. **1950**. II. 384.) Inhaltlich ident. mit der C. **1949**. II. 389. referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb **157**. 243—57. 1948. Wien, TH, Inst. für anorgan. u. analyt. Chemie.) Herr. 141

**Hugh A. McKenzie**, *Polarographische Strom-Zeit-Kurven.* Vf. untersucht die Strom-Zeit-Beziehung für den einzelnen Hg-Tropfen im Diffusionsgebiet für 0,001 Mol Pb in 1 n KCl (0,01% Gelatine), 0,001 Mol Cd in 0,1 n KCl (0,01% Gelatine) u. $O_2$ in 0,1 n KCl (0,01% Gelatine). Die Strom-Zeit-Kurven bildeten angenähert Parabeln der Ordnung $^1/_3$ mit einer leichten Diskontinuität nach etwa den ersten 0,3 Sek. (Tropfzeit 0,4 Sek.). Die Beziehung zwischen log i u. log t war angenähert linear. Die mittlere Neigung war 0,29 u. nicht 0,17, wie nach der Beziehung von Ilkovič zu erwarten war. Das Verhältnis des maximalen Stroms zum mittleren Strom hatte einen mittleren Wert von 1,29 anstatt 1,17. Unter Benutzung der neuen Strom-Zeit-Beziehung konnte Vf. den mittleren Strom für eine gegebene EMK u. große Serienwiderstände genau berechnen. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 3147—48. Sept. 1948. Sydney, Australien, Counc. for Sci. and Ind. Res.)
Gottfried. 142

**Je. M. Skobetz, P. P. Turow** und **W. D. Rjabokon**, *Über die Anwendung fester Elektroden in der Polarographie.* 3. Mitt. (2. vgl. C. **1949**. I. 712.) Durch Verss. wird gezeigt, daß entgegen der Ansicht von Heirowsky nicht die Oberflächenerneuerung, sondern die Fl.-Bewegung in Elektrodennähe für die zeitliche Stabilisierung der Stromstärke an der festen Elektrode verantwortlich ist. Nur durch ausreichende Erneuerung der Lsg. bei ausreichender Rotation erhält man an der Oberfläche der festen Elektrode eine dünne Elektrodenschicht, deren Dicke der Schichtdicke der Kapillartropfen entspricht. Bei ca. 300 Umdrehungen/Min. erreicht der Diffusionsstrom fast den Grenzwert. An der rotierenden Elektrode tritt fast momentan eine Stabilisierung des Stromes ein. Die Polarogramme bei stationärer u. rotierender fester Elektrode werden theoret. gedeutet. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **14**. 772—77. Juli 1948. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) v. Wilpert. 142

**A. D. Obrutschewa** und **I. L. Rubinstein**, *Die Polarisationskapazität einer mit Iridiumschwarz bedeckten Elektrode.* Die Elektrode, ein dünnes Pt-Netz von 10 $cm^2$ Fläche, wurde erst iridiumgeschwärzt, dann zusammengerollt. Die Aufladungskurven der mit Ir-Schwarz bedeckten Elektrode zeigten, im Gegensatz zu Pt-Elektroden, deutlich drei Gebiete: H-Gebiet, Doppelschicht, O-Gebiet, eine andere Reihenfolge der Bindefestigkeit von H u. Ir: $HBr < HCl < KOH < H_2SO_4$ (Pt-Elektrode: $HBr < HCl < H_2SO_4 < KOH$). Die O-Verzögerung beginnt in KOH bei 0,34 V, in $H_2SO_4$ 0,5, in HCl 0,73, in HBr bei 0,97 V. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **63**. 403—06. 1/12. 1948. Moskau, Lomonossow-Univ.) v. Wilpert. 142

**I. A. Lewin, G. B. Klark** und **G. W. Akimow**, *Teilweise polarisierte Mehrelektrodensysteme.* In Fortführung der Arbeiten über das elektrochem. Verh. von mehreren Elektroden in Sternschaltung (vgl. C. **1947**. E. 176. C. **1949**. I. 16.) im teilweise polarisierten Mehrelektrodensyst. wird die graph. Ermittlung der Polarisationskurven für 3 Elektroden in Reihenschaltung theoret. erörtert. Das Verf. wird an *Cu-Cd-Zn* u. *Cu-Fe-Zn* in 1n *NaCl* nachgeprüft. (Доклады Академии Наук

CCCP [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **63**. 399—402. 1/12. 1948. Inst. für physik. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 142

**N. D. Tomaschow** und **M. A. Timonowa**, *Elektrochemische Untersuchung der Korrosionsprozesse der Metalle in Äthylenglykollösungen*. Untersucht wurden die anod. u. kathod. Polarisationskurven für *Cu*, *Fe* u. *Al* bei der Korrosion in wss. Äthylenglykol(I)-Lösungen. In 55%ig. wss. I zeigte sich eine bedeutende kathod. u. eine sehr geringe anod. Polarisierbarkeit der Elektroden. Geringerer I-Geh. ändert den Charakter der anod. Kurven nicht; es wird jedoch der maximale Diffusionsstrom erhöht u. die Überspannung bei der $H_2$-Entw. erniedrigt. Durch Auswertung der Polarisationskurven wird gezeigt, daß trotz der geringen spezif. Leitfähigkeit des wss. I der Widerstandsfaktor bei der Korrosion der Metalle in diesen Medien nur eine untergeordnete Rolle bei den Mikroelementprozessen spielt. Erst bei größeren Makroelementen wird er von Bedeutung. Zugabe eines Inhibitors wirkt nur schwach auf die kathod. Polarisation der Metalle, hindert aber stark den anod. Prozeß. Es tritt starke anod. Polarisierbarkeit der Elektroden auf. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **22**. 221—31. Febr. 1948. Moskau, Allunions-Inst. für Flugzeugmaterialien.) Helms. 142

**A. Hickling** und **W. H. Wilson**, *Grenz-Diffusionsströme an Drahtelektroden*. Vf. stellen Unterss. an über polarograph. Diffusionsströme bei Drähten verschied. Stärke u. geben an, welche Stärken für bestimmte Grenzstrommessungen besonders geeignet sind. (Nature [London] **162**. 489—90. 25/9. 1948. Univ. Liverpool, Inst. f. Anorg. u. Phys. Chem.) E. Seidel. 142

**Ss. A. Rosenzweig** und **B. N. Kabanow**, *Passives Eisen und kathodische Reduktion des Eisenoxydhydrats*. Bei der Suche nach den Gründen für die beschleunigte Passivierung von *Fe* bei der wiederholten anod. Oxydation wurde gefunden, daß $Fe(OH)_2$ an der Kathode nicht völlig reduziert wird. Weiter ergab sich, daß sich beim prim. anod. Prozeß eine passivierende Haut bildet, die eine tiefere Oxydation des Fe verhindert. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **22**. 1214—18. Okt. 1948. Moskau, Inst. für phys. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Abt. für Elektrochem.) Kirschstein. 143

**Ss. A. Rosenzweig** und **B. N. Kabanow**, *Die Überspannung des Wasserstoffs an der Eisenpulverelektrode*. Die Überspannung des *H* an einer red., anod. oxydierten u. mit Luft oxydierten reinen Fe-Pulver-Elektrode in 5n NaOH-Lsg. wurde gemessen. Die Neigung der Kurve der Überspannung zum Logarithmus der Stromdichte ist für die oxydierte Elektrode vergrößert; sie ändert sich mit dem Oxydationsgrad der Oberfläche von 0,12 bis 0,22 V. Im Gebiet der Stromdichte $> 10^{-8}$ A/cm² ist die Überspannung des H an einer oxydierten Oberfläche des Fe erhöht. Bei $10^{-5}$ A/cm² beträgt der Unterschied ungefähr 0,2 V. Der anormale Gang der Überspannungskurve des H am reinen Fe bei geringen Stromdichten wird erklärt durch die Oxydation der Fe-Oberfläche, die in alkal. Medium bei Potentialen vorkommt, die wesentlich negativer sind als die gewöhnlichen, stationären Potentiale. (Журнал Физической Химии. [J. physik. Chem.] **22**. 513—20. April 1948. Moskau, Inst. für phys. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Helms. 143

**S. A. Iofa** und **S. B. Petschkowskaja**, *Die Kinetik der Zersetzung von Amalgam und die Überspannung des Wasserstoffs an der Quecksilberkathode in alkalischen Lösungen*. Die Geschwindigkeit der Zers. von Na-Amalgam mit 0,0144 bis 0,51g-Mol/Liter in reinem W. wurde unter $H_2$-Atmosphäre bei 20° gemessen. Die Änderung der Konz. des Na im Amalgam bestimmte sich im Laufe der Rk. aus der Änderung der Konz. an NaOH in der Lsg., die durch Messung der Leitfähigkeit mittels Pt-Elektroden erhalten wurde. Gleichzeitig dienten diese Elektroden zur Messung des Potentials des Amalgams, das unmittelbar die H-Überspannung anzeigt. Die Gleichung $-dx/dt = k\sqrt{x}$ mit $x$ = Na-Konz. im Amalgam zur Zeit $t$ konnte bestätigt werden. Demnach ist die Anschauung Frumkins über den elektrochem. Mechanismus der Zers. des Amalgams richtig, der zwei Prozesse vorsieht, die Ionisation des Alkali-Metalls u. die Entladung der H-Ionen, von denen der 2. geschwindigkeitsbestimmend ist. Die H-Überspannung ist in alkal. Lsgg. an der Hg-Elektrode um 55 mV höher als in sauren. Die Abhängigkeit der Überspannung von der Zus. der Lsg. nach $\eta = A - \psi_1 (RT \ln OH'/F) + 2RT \ln i/F$ ($\psi_1$ in verdünnten Lsgg. ident. mit dem elektrokinet. $\zeta$-Potential, in Abwesenheit neutraler Salze $\psi_1 = RT \ln OH'/F + k$) wurde bestätigt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **59**. 265—68. 11/1. 1948. Moskau, Lomonossow-Univ., Lehrstuhl für Elektrochemie.) Wiedemann. 143

## $A_4$. Thermodynamik. Thermochemie.

**P. T. Landsberg**, *Lorentz-ähnliche Transformationen.* Die Analogie zwischen der Dinglеschen relativist. Theorie der Wärmestrahlung u. der speziellen Theorie der Relativität kann durch die Einführung einer Transformation, bei der sich die Lorentzsche u. Dinglesche Transformation als Spezialfälle erweisen, in eine genaue mathemat. Form gebracht werden. Hierdurch wird ein weiterer Beitrag zur Entw. der Wärmetheorie geleistet. (Nature [London] 161. 208—09. 7/2. 1948. Aldermaston, Borks., Associated Electrical Industries Ltd., Res. Labor.)
Gerhard Schmidt. 146

**Herbert Dingle**, *Lorentz-ähnliche Transformationen.* Die vorst. ref. Arbeit von Landsberg ist von besonderem physikal. Interesse, da sie die Differenz zwischen den verschied. Eigg. der Strahlungs- u. Bewegungsgesetze erläutert. Die Landsbergschen Gleichungen ermöglichen die Ableitung einer rohen Relation zwischen spezif. Wärme u. Temp. durch Analogie mit der mechan. Relation zwischen M. u. Geschwindigkeit. (Nature [London] 161. 209. 7/2. 1948.) Gerhard Schmidt. 146

**Max Kohler**, *Die Volumviskosität in idealen Gasen als gaskinetische Transporterscheinung.* (Vgl. C. 1946. I. 879.) Die phänomenolog. Mechanik deformierbarer Körper liefert für ein Gas 2 Reibungskonstanten: die gewöhnliche Konstante $\eta$ u. die der sogenannten Volumreibung. In mehratomigen Gasen ist diese im allg. ungleich Null, dagegen in mäßig verdünnten einatomigen Gasen streng gleich Null. Für das idealrauhe Kugelmol., dessen innere Bewegung nur aus Rotation besteht, wird die Volumreibung nach der Chapman-Enskogschen Meth. in erster Näherung berechnet. Es ergibt sich, daß der Koeff. der Volumreibung infolge Rotation der Moll. immer mindestens von der gleichen Größenordnung ist wie der gewöhnliche Reibungskoeff. u. daß er die gleiche Temp.- u. Druckabhängigkeit besitzt. Die Volumreibung tritt bei der Schallabsorption in der Akustik u. in der Gasdynamik in Erscheinung. Sie liefert einen Beitrag zur klass. Schallabsorption. Beim rauhen Molekülmodell beträgt er mindestens 20% der Schallabsorption, die sich aus der Kirchhoffschen Formel bei alleiniger Berücksichtigung der gewöhnlichen Reibung u. Wärmeleitung ergibt. Schallabsorptionsmessungen an ebenen Wellen kleiner Amplitude bei mehratomigen Gasen stehen in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Die theoret. Forderung, daß die Volumviscosität infolge Mol.-Rotation bei einatomigen Gasen gleich Null sein soll, wurde von Keller (C. 1940. II. 2577) an *Ar* bestätigt, nicht dagegen von Itterbeek u. Mitarbeiter (C. 1940. I. 2431) bei Messungen an *He* u. *Ne*. Die Diskrepanz konnte jedoch nicht geklärt werden. (Z. Physik 124. 757—71. 8. Sept. 1948. Horb am Neckar.) Lindberg. 146

**Je. N. Wassenko**, *Thermodynamische Eigenschaften der Lösungen starker Elektrolyte in Formamid.* 2. Mitt. *Aktivitätskoeffizienten der Chloride des Kaliums, Rubidiums und Caesiums im Formamid.* (1. vgl. C. 1948. II. 565., 3. vgl. C. 1949. E. 19.) Es werden die Gefrierpunktserniedrigungen für 0,02—0,8 mol. *KCl*, 0,02—0,4 mol. *RbCl* u. 0,001—0,5 mol. *CsCl* in Formamid bestimmt, ferner die Gleichungen für die Abhängigkeit der Funktion $j/m^{1/2}$ von der Konz. dieser Lsgg. gefunden u. der Aktivitätskoeff. dieser Salze für die angegebenen Konzz. berechnet. Diese für Formamid als Lösungsm. durchgeführten Best. u. Gleichungen bestätigen dessen Ähnlichkeit mit W. als Lösungsmittel. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 999—1001. Aug. 1948. Lwow, Polytechn. Inst., Lehrstuhl für physik. Chemie u. Charkow, Univ., Labor für physik. Chemie.) v. Wilpert. 150

**V. de Landsberg**, *Anwendung der Gleichung von Duhem-Margules auf die Absorption von Dämpfen durch die Lösungsmittel.* Vf. behandelt die Extraktion einer Gaskomponente aus einer Mischung mittels eines Lösungsm., in dem rein physikal. Lsg. stattfindet (Gaswaschen). Es wird angenommen, daß die binäre fl. Mischung nicht dem Raoultschen Gesetz gehorcht. Durch Anwendung der Gleichung von Duhem-Margules gelangt Vf. zu einer Meth. der Berechnung der Partialdrucke bei Kenntnis einiger experimenteller Werte des Gesamtdrucks bei mittleren Konz. u. der Sättigungsdrucke der reinen Komponenten bei derselben Temperatur. Als Beispiel wird das System: A.-W. durchgerechnet (25°). Als prakt. Beispiele werden einige Fragen bei der Trocknung von Gas durch *Glykol* u. bei der Entfernung von *Benzol* aus *Schwerölgas* behandelt. (Ind. chim. belge 13. 37—50. März/April 1948. Tilleur, S. A. des Engrais et des Produits Chimiques de la Meuse, Labor.)
Wiedemann. 150

**M. D'Hont** und **J. C. Jungers**, *Die Berechnung des chemischen Gleichgewichts.* 4. Mitt. *Bestimmung der spezifischen Wärme.* (3. vgl. C. 1948. E 1377.) Zusammen-

fassender Bericht über Definition, Berechnung u. Bestimmungsmethoden der spezif. Wärme fester u. fl. Stoffe. Krit. Betrachtung der verschied. Verff. an Hand von Beispielen. (Meded. vlaamse chem. Veren. **10**. 173—92. Aug. 193—206. Sept. 1948.) Rudolph. 151

**W. W. Wojewodski** und **G. K. Lawrowskaja**, *Die Rekombination der Atome auf festen Oberflächen.* Vff. messen die Erwärmung, die bei der Rekombination von O-Atomen zu Moll. auf Quarz, gewöhnlichem Glas, Molybdänglas u. Glas mit KCl-, LiCl- oder $K_2B_4O_7$-Überzug auf Pt u. auf mit $ZnO \cdot Cr_2O_3$ oder $AgNO_3$ bearbeitetem Quarz auftritt. Überlegungen über Diffusion u. Wärmeleitung führen zu dem Ergebnis, daß die Wahrscheinlichkeit $\varepsilon$ für die Wiedervereinigung $\varepsilon_0 \rightarrow_{Pt} = 0{,}3 \cdot e^{-4900/RT}$ bzw. $\varepsilon_{0 \rightarrow ZnO \cdot Cr_2O_3} = 0{,}6 \cdot e^{-5200/RT}$ ist. Für H auf $ZnO \cdot Cr_2O_3$ ist $\varepsilon = 8 \cdot e^{-5000/RT}$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **63**. 151—54. 11/11. 1948. Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Kirschstein. 155

**Hans Tollert**, *Über die Gültigkeit des Stefanschen Satzes für assoziierte Flüssigkeiten.* Nach K. L. Wolf u. Mitarbeitern soll das Verhältnis von innerer Verdampfungswärme zu mol. Oberflächenenergie zwischen den Grenzen 3 u. 4 liegen, tatsächlich werden aber infolge Assoziation, wie bei A., Werte bis über 10 gemessen. Bei W. beträgt der Wert 6,8. Es wird nun versucht, mit Hilfe dieses modifizierten Stefanschen Satzes die Assoziationswärme, speziell bei W., zu ermitteln. Infolge der Ähnlichkeit des Ordnungszustandes von fl. W. u. Kristallen liegt es nahe, zu Aussagen über das fl. W. von kristallwasserhaltigen anorgan. Salzen her zu gelangen. Das Mol.-Vol. u. die Molwärme von Kristallwasser wird ermittelt, ferner auch die Enthalpieänderung, die bei der Bindung des W. als Kristallwasser auftritt. Bei Extrapolation der Molwärme auf das Molvol. des freien W. von 18,05 cm wird der Grenzwert $Cp_0 = 11{,}6$ cal/mol/grad für das Kristallwasser gefunden, für den Grenzwert der Enthalpieänderung 1,44 kcal. Dieser Wert stellt zugleich die Schmelzenthalpie des Eises dar. Die wahre Verdampfungswärme des W. ist nun berechenbar nach $\lambda_w/\lambda = Cp_0/Cp = \lambda_w/10540 = 11{,}4/18{,}05$; $\lambda_w = 6657$ cal/mol. Nach dem Stefanschen Satz erhält man damit den um etwa 7% die obere Grenze übersteigenden Wert von 4,30. Berücksichtigt werden müßte noch der Einfl. der Assoziation auf die Oberflächenspannung, wozu Messungen dieser Größe unter Druck notwendig wären. (Z. Naturforsch. **3b**. 249—53. Juli/Aug. 1948. Clausthal, Chem. Inst.) Schütza. 155

**M. Sch. Gelfman**, *Untersuchung der Zusammensetzung von Säuregemischen nach den Wärmeeffekten der Gemische.* Diese von Kurnakow empfohlene graph. Untersuchungsmeth.: Zus. — Eigg. wird folgendermaßen angewendet: Auf die Abszisse des Koordinatensyst. wird die Zus. des Syst. und auf die Ordinate eine seiner physikal. Eigg. (F., Viscosität, elektr. Leitfähigkeit, Spez. Gew., u. a. — in den Unterss. des Vf. die Bildungswärme Q) aufgetragen. Nach den erhaltenen Kurven kann man über die Verbb. urteilen, die aus den Komponenten entstehen. Vf. untersucht die Säuregemische $H_2SO_4$—$SO_3$, $H_2SO_4$—$HNO_3$, $HNO_3$—$SO_3$ auf ihre Wärmebldg. und stellt fest, daß hierbei verschied. bisher nicht bekannte chem. Verbb. entstehen können. Aus den erhaltenen Kurven wurden die molaren Werte der Wärmebldg. dieser Verbb. gefunden, wobei die größten Werte der Verbb. aus $HNO_3$ und $SO_3$ darauf hin deuten, daß diese im Vergleich mit den anderen besonders stabil sind. Das wird auch durch den großen Wert der maximalen Arbeit der Entstehung dieser Verbb. und durch die bedeutende Dampfspannung bestätigt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **21**. 1099—1106. Nov. 1948.) Steinberg. 156

**N. S. Hush**, *Die freie Energie der Hydratation von gasförmigen Ionen.* Für die freie Energie der Hydratation von isolierten („gasförmigen") Ionen wird die Beziehung abgeleitet: $-\Delta F_h = -\Delta F_i + \Delta F_i + \Delta F_s - 103 \cdot 92 \cdot z$ kcal ($\Delta F_i$ = freie Energie der Bldg. von hydratisierten Ionen, $\Delta F_i$ = freie Energie der Ionisation, $\Delta F_s$ = freie Energie der Bldg. des gasförmig. einatomigen Elementes, $z$ = Wertigkeit). Auf Grund bekannter Daten werden so folgende Werte für $-\Delta F_h$, die als Standardwerte anzusehen sind, berechnet (in kcal u. bezogen auf 298,2°): $Cs^+$ 68,8, $Rb^+$ 74,9, $K^+$ 78,6, $Na^+$ 96,1, $Li^+$ 120,1, $Au^+$ 152,7, $Ag^+$ 110,8, $Cu^+$ 108,3, $Tl^+$ 76,6, $H^+$ 257,3, $J^-$ 62,8, $Br^-$ 70,8, $Cl^-$ 77,2, $F^-$ 106,7, $Be^{2+}$ 570,8, $Mg^{2+}$ 450,9, $Ca^{2+}$ 374,0, $Sr^{2+}$ 341,6, $Ba^{2+}$ 318,1, $V^{2+}$ 433,7, $Cr^{2+}$ 449,8, $Mn^{2+}$ 436,3, $Fe^{2+}$ 460,9, $Co^{2+}$ 459,7, $Pd^{2+}$ 497,1, $Ni^{2+}$ 486,3, $Ag^{2+}$ 357,3, $Cu^{2+}$ 492,8, $Hg^{2+}$ 432,1, $Cd^{2+}$ 425,6, $Zn^{2+}$ 479,9, $Pb^{2+}$ 354,8, $Sn^{2+}$ 374,6, $Se^{2-}$ 320,5, $S^{2-}$ 320,0, $La^{3+}$ 796,7, $Y^{3+}$ 824,3, $Sc^{3+}$ 843,4, $Al^{3+}$ 1086,7, $V^{3+}$ 860,1, $Cr^{3+}$ 989,9, $Fe^{3+}$ 1124,5, $Co^{3+}$ 1123,3, $Tl^{3+}$ 965,7,

$In^{3+}$ 968,3, $Ga^{3+}$ 1048,5, $Th^{4+}$ 1819,2, $Pb^{4+}$ 1499,2, $Sn^{4+}$ 1799,8. Ferner wird noch $\Delta F_h$ von $OH^-$ zu —81 u. von $SH^-$ zu —64 berechnet. Aus den $\Delta F_h$-Werten wird nach der Beziehung $\Delta F_h = \Delta F_h' - z_x$, wo $\Delta F_h'$ = freie Energie der Wechselwrkg. zwischen einem Ion u. einem W.-Mol. (auch die „chem. freie Energie der Hydratation" genannt), $x$ = Oberflächenpotential der Salzlsg., die Größe x für reines W. berechnet zu —0,30 V; daraus folgt weiter, daß die positiven Pole der Moll. an der Grenzfläche W./Gas nach der Gasphase hin orientiert sind. Für edelgasähnliche Ionen wird die Anwendbarkeit einer modifizierten Bornschen Gleichung in der Berechnung der freien Energie der Hydratation behandelt u. eine Gleichung vorgeschlagen, die in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten steht. 41 Literaturangaben. (Austral. J. sci. Res., Ser. A. 1. 480—93. Dez. 1948. Sydney, Univ., Dep. of Org. and Appl. Chem.) Fuchs. 156

**F. I. Dubowitzki** (unter Mitarbeit von **M. Kusmina**), *Gekoppelte Reaktionen bei der Oxydation der Gemische von 2 CO + $O_2$ + $H_2$ und 2 CO + $O_2$ + $PH_3$.* Zur Versuchs-App. gehörten 3 Kolben, in denen die Gemische hergestellt wurden, die durch Glashahn- u. -rohrverbb. über ein Sammelgefäß ins Reaktionsgefäß geleitet wurden; dabei passierten sie ein U-Rohr mit starker Kühlung (fl. Luft), in welchem die Reaktionsprodd. eingefroren wurden u. das zugleich als Puffervol. diente, da aus diesem U-Rohr eine dauernde Nachlieferung von $H_2$ oder $PH_3$ verfügbar war. Zur Beseitigung der ständig erfolgenden Explosionen beim Zusammenbringen von $PH_3$ u. $O_2$ wurde $PH_3$ im Kolben eingefroren, mit 2CO u. $O_2$ gefüllt, dann $PH_3$ ganz langsam sublimiert, ohne daß es die Explosiv-Konz. erreichte. Die Beimischung des Induktors betrug: 0,03—0,07% $PH_3$ u. 0,02—0,05% $H_2$. — Ergebnisse: Reines CO-$O_2$-Gemisch entflammt bei 520°, die geringe $H_2$-Beimengung senkt diese Temp. erheblich, bei 5% $H_2$ flammt die Mischung bereits bei 90—100° auf (jedoch nicht eine Mischung von 5% $H_2$ + 95% $O_2$!). Bei der Rk. ist ein Ausbrennen des CO (Oxydation zu $CO_2$) nicht zu beobachten, es brennt nur der Induktor ($H_2$, $PH_3$), jedoch nur in Ggw. von CO, denn ein Gemisch von 0,5% $PH_3$ + Luft glüht unterhalb 350—400° nicht auf. 1—2 Sek. nach dem Aufflammen konnte ein Leuchten beobachtet werden, das von kurzer Dauer war. Ein dauerndes Leuchten zeigte sich, wenn durch Offenhalten der Verb. mit dem Interims-Sammelgefäß ein frischer Zustrom des Gasgemisches mit ihrer geringfügigen Beimengung an Induktor erfolgte. Das Leuchten zeigte sich innerhalb fester Temperaturgrenzen: für $PH_3$ nicht unterhalb 385—390°, für $H_2$ nicht unterhalb 470—480° (bei $H_2$ unter gewissen Bedingungen pulsierend). Eine P/T-Kurve zeichnet den Bereich der Leuchtrk. des $PH_3$ ab. Bei der Leuchtrk. erfolgte ein Ausbrennen des Gemisches bis zu 50—60%. Der Induktionsfaktor (Koeffizient) betrug $I \approx 1000$ (Molzahl CO : Molzahl $PH_3$) — ein Minimum, da vielleicht nicht alle Moll. $H_2$ u. $PH_3$ durch die Rk. aufgebraucht wurden; der Wert des Faktors liegt etwa 2,5mal höher. In Ggw. relativ größerer Induktormengen ist der Faktor klein. — Die Vorgänge werden nach der Theorie der verzweigten Ketten gedeutet. Bei höheren Konzz. des Induktors wird durch die häufigere Gelegenheit des Zusammentreffens von Moll. die akt. Form des Induktors in die inakt. stabile verwandelt, bei geringen Konzz. hält sie sich länger u. oxydiert mehr CO zu $CO_2$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 689—92. 21/12. 1948. Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 157

**J. Bingel**, *Eine Näherungslösung der Wärmeleitungsgleichung mit Anwendungen in der Wärmetechnik.* Zur Lösung der Differentialgleichung des eindimensionalen Problems der Temp.-Leitfähigkeit $\partial T/\partial t = a \cdot \partial^2 T/\partial x^2$ mit $a = \lambda/c \cdot \gamma$ = Wärmeleitfähigkeit/spezif. Wärme · Dichte gibt Vf. eine Näherungslösung $T = C \cdot \sqrt{t} \cdot e^{-x/\sqrt{a \Delta t}}$, die nur bis maximal 10% vom exakten Wert abweichen soll. Als Anwendungsbeispiel wird der Fall eines zylindr. Rohres ($r_a$ = 10 mm, $r_i$ = 5 mm) aus Fe oder Keramik durchgerechnet, das von einem Gas mit der Temp. 1500° mit einer bestimmten Geschwindigkeit durchströmt wird, gekennzeichnet durch eine bestimmte Wärmeübergangszahl a. In diesem Spezialfall beträgt das Temp.-Gefälle zwischen Außen- u. Innenwand bei Fe 400°, bei Keramik 1150°. Infolge der dabei auftretenden Wärmespannungen muß das Rohr aus Oxydkeramik zu Bruch gehen. (Arch. Metallkunde 2. 106—07. März 1948.) Fahlenbrach. 158

**J. A. H. Kersten**, *Über die Beziehung zwischen der thermischen Leitfähigkeit verdünnter Gase und dem Empfindlichkeitsbereich von Pirani-Meßgeräten.* Die unter der Annahme der Proportionalität von Druck u. Wärmeleitfähigkeit von Luft (im untersuchten Druckbereich $10^{-5}$—$10^{-1}$ mm Hg) berechnete Eichkurve fällt bis zu 0,06 mm Hg mit der experimentell gefundenen zusammen, obwohl die mittlere freie

Weglänge der Luftmoll. viel kleiner als der Durchmesser des Meßgerätes war; da sie jedoch größer als der Durchmesser des Heizdrahtes war, bestätigt das Ergebnis die Feststellungen von Knudsen, daß die Druckabhängigkeit der Wärmeleitung vorwiegend vom Verhältnis des Drahtdurchmessers zur mittleren freien Weglänge der Moll. abhängt. Die Empfindlichkeit eines Pirani-Gerätes nimmt bei konstanter Brückenspannung stark mit zunehmendem Druck ab, hauptsächlich als Folge der starken Abnahme der Temp. des Drahtes mit zunehmendem Druck. (Physica 14. 567—68. Dez. 1948. Arnhem, N. V. K. E. M. A., Res. Dep.) Gottfried. 158

**R. L. Abbey** und **G. E. Barlow**, *Schallgeschwindigkeit in Gasen.* Meth. zur Best. von Schallgeschwindigkeiten in Gasen bei niedrigen Frequenzen von etwa 1000 Hz pro Sek. u. niedrigen Drucken. Sie beruht auf der akust. Rückkopplung eines Mikrophons und eines Lautsprechers, in Verbindung mit einem Verstärker. Der Druck variiert zwischen 1 Atm. und wenigen mm Hg. Durchgemessen wurden: *Luft*, $N_2$, $O_2$, $CO_2$ und $CH_4$. Eine Korrektur der Wände der Röhre von kreisförmigem Querschnitt nach Helmholtz-Kirchhoff, die bei niedrigen Drucken sehr groß ist, wird berücksichtigt. Die Geschwindigkeit steigt im allgemeinen mit abnehmendem Druck. So ist die Geschwindigkeit in Luft 4 m/sek höher bei einem Druck von 2,5 cm Hg gegenüber der bei 1 Atm. zeigt $CH_4$ anormales Verhalten. 20 Literaturangaben. (Austral. J. sci. Res., Ser. A 1. 175—89. Juni 1948. Univ. of Melbourne, Physics Dep.) Falkenhagen. 159

**R. Parshad**, *Ultraschallwellen in Wasser-Alkohol-Gemischen und die Analyse von deren zwischenmolekularer Wirkung.* (Vgl. C. 1949. I. 760.) Die von Giacomini (J. acoust. Soc. America 19. [1947] 701.) gemessene Abhängigkeit der Ultraschallgeschwindigkeit v von *W.-A.*-Gemischen von der Konz. c u. der Temp. t wird folgendermaßen gedeutet: Bei zunehmendem t sowie bei Zusatz von A. nimmt die Assoziation von reinem W. ab; je höher t, um so weniger A. ist zur vollständigen Entassoziation des W. notwendig. Mit zunehmender Entassoziation nimmt die Kompressibilität ab u. v entsprechend zu. Da reiner A. ebenfalls assoziiert ist, gehen die (v, c)-Kurven durch ein Maximum, dessen Höhe mit zunehmendem t abnimmt u. dessen Breite mit zunehmendem t wächst. Das Verschwinden des Maximums bei 3 n wss. NaCl-Lsgg. wird auf die entassoziierende Wrkg. des NaCl zurückgeführt. Auch die v-Werte der Gemische aus W. u. höheren Alkoholen können auf Grund der Assoziation erklärt werden, wenn die naheliegende Annahme gemacht wird, daß die entassoziierende Wrkg. der Alkohole auf W. mit zunehmender Kettenlänge fällt. (J. acoust. Soc. America 20. 66—67. Jan. 1948. Corvallis, Oreg. College, Dep. of Physics.) Fuchs. 159

**Paul Bastien**, **Jacques Bleton** und **Emmanuel de Kerverseau**, *Einfluß der Dimensionen der Kristallisation auf die Ausbreitung des Ultraschalls in den Metallen.* Untersucht wurden mittels Ultraschall (Frequenz 2,5 Mc/Sek.) *Fe*, *austenit. 18/8-Stahl* und *Cu*. Bei der Reflexion wurden in gewissen Fällen Anomalien beobachtet, die sich in parasitären Echos verschied. Amplituden äußerten; in einigen Fällen konnte das Echo von der Unterseite der Probe nicht gefunden werden. Parallel hiermit wurde ein anomal starker Energieverlust der die Probe durchsetzenden Strahlung festgestellt. Diese Anomalien traten auf, wenn die Kristallite in Fe u. Stahl die Dimension von 1 mm, in Cu von 0,7 mm überschritten. Das Verhältnis 0,7/1 entspricht dem Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Ultraschalles in Cu u. Fe: 3710/5170. Die Anomalien treten auf, wenn die Korngröße ein Vielfaches der Halbwellenlänge des Ultraschalls beträgt. Vff. nehmen an, daß die Anomalien auf induviduellen Schwingungen der Kristallite beruhen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 726—28. 11/Okt. 1948.) Gottfried. 159

## $A_5$. Kolloidchemie. Grenzschichtforschung.

**M. L. Corrin**, *Der Einfluß von Salzen und der Kettenlänge auf die kritische Konzentration von Kolloidelektrolyten.* (Vgl. C. 1948. I. 979.) Die theoret. Behandlung des Salzeinfl. auf die krit. Konz. für die Micellenbldg. in Lsgg. langkettiger Elektrolyte läßt sich durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Gleichgewicht zwischen nichtassoziierten langkettigen Ionen, Gegenionen u. dem Aggregat vornehmen. Aus den experimentellen Befunden läßt sich so das Verhältnis der langkettigen Ionen u. der in die Micelle eintretenden Gegenionen berechnen. Ähnliche Überlegungen führen zur Aufstellung einer Gleichung, in der die Änderung der krit. Konz. mit der Paraffinkettenlänge für langkettige paraffin. Salze mit der gleichen

polaren funktionellen Gruppe dargestellt wird. (J. Colloid Sci. 3. 333—38. Aug. 1948. Berkeley, Calif., Univ.) Hentschel. 160

**Kazimierz Kapitańczyk**, *Kolloides Helium.* Die Darst. von koll. He erfolgt aus einer Mischung von 10 Teilen 17,6n NaOH u. 1 Teil mit He gesätt. W. bei 2°. Diese koll. He-Lsg. ist leicht getrübt u. hielt sich 9—10 Std., der Schaum ist daher unbedeutend u. unbeständig (falls überhaupt auftretend: 24 Std.). Die ultramkr. Prüfung (Zsigmondy-Wiegner) ergab Ggw. von koll. Klümpchen unregelmäßiger Form von etwa 4 $\mu\mu$ Durchmesser (Capillardruck 200 at, berechnet 4 $\mu\mu$, gemessen 23 $\mu\mu$ bei Verdünnung 2000). Da die Löslichkeit des He (in W. von $10°\alpha = 0{,}00991$) im Bereich 0—50° ansteigt, ist bei ihm eine leichte Neigung zur Bldg. mol. Verbb. anzunehmen. 10 Literaturzitate. (Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Prace Komisji mat.-przyrodniczej, Ser. A 5. 181—94. 1948. Posen [Poznán], Univ., Inst. für anorgan. Chemie.) v. Wilpert. 160

**H. B. Klevens**, *Bestimmung der kritischen Micellenkonzentrationen durch Refraktion.* Verwendet wurde ein Interferometer vom Typ Raleigh-Haber-Löwe für eine Schichtdicke von 160, 290 mm. Die Temp.-Konstanz war $\pm$ 0,003°. Die Eichung wurde mit NaCl-Lsgg. durchgeführt. Die Genauigkeit der $\Delta n$-Werte lag bei $2 \cdot 10^{-7}$. Die Seifen wurden hergestellt durch mehrfache Fraktionierung der entsprechenden Ester, nachfolgende Verseifung u. mehrfaches Umkristallisieren aus A. u. Aceton. Untersucht wurden zunächst *Na-Alkylsulfonate* ($C_8$, $C_{10}$, $C_{12}$, $C_{14}$, $C_{16}$). Die Kurven der Abhängigkeit $\Delta n$ von der Konz. ergaben bei der krit. Micellenkonz. einen Knick. Von Seifen wurden untersucht die *K*-Salze der $C_{10}$-, $C_{12}$-, $C_{14}$-Säuren, von *Alkylaminhydrochloriden* die $C_{12}$, $C_{14}$, $C_{16}$-Verbindungen. Die Differenz der Werte $\Delta n/\Delta$Konz. scheint infolge der Gleichmäßigkeit innerhalb einer homologen Reihe eine additive Funktion der Kettenlänge zu sein. Weitere Abhängigkeiten von $\Delta n$ von der Konz. wurden untersucht von *K-Laurat* (I) bei 25° u. *Na-Dodecylsulfonat* (II) bei 35°. Die Änderungen der krit. Micellenkonzz. in Abhängigkeit von der Temp. werden dargelegt für *Na-Decylsulfonat*, I, II u. *K-Myristat* (III) innerhalb 25—65°. Die Einw. der Kettenlänge auf die krit. Micellenkonz. wurde untersucht für K-Salze der Fettsäuren $C_5$ bis $C_{16}$, für die *Na-Alkylsulfonate* $C_8$, $C_{10}$, $C_{12}$, $C_{14}$, $C_{16}$, u. für *Alkyltrimethylammoniumbromide* $C_8$, $C_{10}$, $C_{12}$, $C_{14}$, $C_{16}$. Die Einw. von Elektrolyten auf die krit. Micellenkonz. von I wurde untersucht für *KCl*, *KBr*, *KI*, $KNO_3$, $K_2SO_4$, $K_2P_4O_7$ bei 25°. Weitere Unterss. wurden mit Seifenmischungen durchgeführt: I u. III, III u. *K-Caprinat*, III u. *Na-Laurylsulfat*. Aus den Verss. wird festgestellt, daß die krit. Micellenkonz. mit der Konz. der Seifenlsgg. zunimmt. Innerhalb 20 bis 40° ist die Zunahme gering, über 40° dagegen stark. Die krit. Micellenkonz. ist eine logarithm. Funktion der Anzahl der C-Atome der KW-Stoffkette. Zugabe von Elektrolyten erniedrigt die krit. Micellenkonz., jedoch nicht gemäß dem Massenwirkungsgesetz. Bei Seifenmischungen liegen die Werte zwischen den ursprünglichen. Es wird eine Beziehung dargelegt, nach der die krit. Micellenkonz. eines Gliedes einer Reihe bestimmt werden kann, wenn die Werte der anderen Glieder dieser Reihe bekannt sind. (J. physic. Colloid Chem. 52. 130—48. Jan. 1948. Chicago, Ill., Univ., Georg Herbert Jones Chem. Lab.)
Boye. 162

**W. F. Bradley** und **R. E. Grim**, *Kolloid-Eigenschaften von Silikatschichten.* An Hand der Literatur über die Kristallisation der *Illit-* u. *Montmorillonit*gruppe behandeln Vff. die Bldg. und den Aufbau des Montmorillonits, Na-Bentonits und Ca-Montmorillonits u. die Natur der stabilen Komplexe, die sich aus der Behandlung von Montmorillonit mit organ. Verbb., wie Polyaminen u. Polyglykolen ergeben. Es scheint, daß einfache polare organ. Lösungsm. die Montmorillonitoberfläche lösen. Unter den Aminen, die beim Basenaustausch aktiv sind, werden einfache Schichtkomplexe erhalten. Durch therm. Analyse wird die Verbindungsenergie von $H_2O$ mit Montmorillonit unter verschied. Bedingungen bestimmt. Aus den Unterss. wird geschlossen, daß sich Erscheinungen der Kolloidchemie bei dieser Art von Silikatschichten aus der Erscheinung des gebundenen $H_2O$ und der analogen Vorstellung von gebundenem Lösungsm. ergeben. Dasselbe Silikatgerüst weist dabei einen anderen Grad von $H_2O$-Anlagerung in dem Teil des Silikatgerüstes auf, welcher Hydroxyl-Ionen besitzt. Es wird angenommen, daß das dehydroxylierte Silikatgerüst in der Lage ist, mit sich selber Hydroxylwasser von wesentlich geringerer Verbindungsenergie als das welches der natürlichen Struktur entspricht zu verbinden. Erläutert werden die therm. Kurven eines Wyoming-Bentonits und dessen Kurven nach dem Erhitzen auf verschied. Tempp. mit Rehydratisierung. (State Illinois, Divis. State geol. Surv., Rep. Invest. 1948. Nr. 138. 1404—13.) Pistor. 162

F. Kunze, *Die freie Oberflächenenergie binärer Systeme als Funktion der zwischen den Molekeln wirkenden Kräfte.* Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 498 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 362—75. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) Herr. 166

Henri Devaux, *Der Gebrauch von auf Quecksilber ausgebreiteten Filmen für die Analyse der Lagen anziehender Pole und die Rolle dieser Pole bei verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Materie.* Vf. teilt seine Beobachtungen, die der Verallgemeinerung fähig sind, am Beispiel des $CuSO_4$ mit: Dest. W. breitet sich auf Hg sehr schlecht aus. Bei Zusatz von $CuSO_4$ (auch in Spuren) jedoch geht die Ausbreitung sehr lebhaft vor sich, ein Beweis dafür, daß das Salz sehr stark vom Hg angezogen wird. In diesem Zustand hat das Cu-Salz seine Wasserlöslichkeit verloren. Eine Oberflächenverkleinerung genügt dann, um auch das Hydratwasser abzustoßen, so daß der feste Zustand erreicht wird. Selbst in einer gesätt. Wasserdampfatmosphäre schlägt sich auf dem Film W. nieder, ohne ihn aufzulösen. Ein Überschuß an Cu-Salz über die der Hg-Oberfläche entsprechenden Menge ist dagegen wieder in W. löslich. Dieses Verh. zeigen sehr viele lösl. mineral. u. organ. Substanzen, die auf Hg Filme bilden können. Sie verlieren dann ihre wahre Löslichkeit, Flüchtigkeit u. Kristallisierbarkeit, denn alle monomolekularen Filme sind nicht kristallin. In tangentieller Richtung zur Oberfläche verhält sich jedoch der Film wie eine Flüssigkeit. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1649—51. 24/5. 1948.) Steil. 166

N. I. Smirnow und Ss. Je. Poljuta, *Das tropfenweise Ausfließen einer Flüssigkeit in eine andere Flüssigkeit oder ein Gas.* Vf. berechnet aus der Theorie der Dimensionen (durch Dimensionsanalyse) die Abhängigkeit der verschied. Größen voneinander, die den Vorgang der Tropfenbldg. einer in eine andere ausfließenden Fl. bestimmen. Die Prüfung der Formel erfolgte an Ausflußverss. mit W. in Bzl., $CCl_4$, Aethylbromid, Nitrobenzol, Ae, Anilin, Cyclohexanol, ferner aller genannten Fll. in Luft; W. in Hexan u. Isobutylalkohol, endlich Bzl. u. $CCl_4$ in Wasser. Die bei den Verss. angewandten Glas-Ausflußröhren variierten im Durchmesser von 0,4 bis 9 mm, die D. von 660 bis 1560 kg/m³, die Oberflächenspannung von 0,0002 bis 0,0052 kg/m. Die Versuchsergebnisse bestätigten die Formeln. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1137—46. Nov. 1948. Leningrad, Technolog. Inst.) v. Wilpert. 166

I. Petrjanow und N. Rosenbljum, *Über die Randwinkel kleiner Tropfen.* Vff. untersuchte an Asbestfäden verschied. Durchmesser ($\sim$ 0,05 bis 0,5 $\mu$) die Größe von solchen Tröpfchen, deren Durchmesser von der gleichen Größenordnung war wie die Reichweite der intermol. Kräfte. Bei festem Fadendurchmesser wächst der Randwinkel des Tropfens mit seinem Durchmesser, Die Wechselwkg. zwischen Tropfen u. Faden nimmt mit dem Fadendurchmesser zu. Aus Verss. mit Titanoxychlorid u. Cenco Hyvac Oil Nr. 93050 C ergab sich die Reichweite der intermol. Kräfte als etwa $2—3 \cdot 10^{-5}$ cm. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 661—64. 1/8. 1948. Wiss. Phys.-Chem. Karpow-Forschungsinst.) Kirschstein. 166

Ja. I. Frenkel, *Über das Verhalten von Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche eines festen Körpers.* 1. Mitt. *Das Herabrollen der Tropfen von einer geneigten Oberfläche.* Die Randwinkel eines Fl.-Tropfens auf einer festen Unterlage werden behandelt, vor allem ihre Veränderung bei einer Neigung der Unterlage. Es wird die Bedingung für den Grenzwert dieses Neigungswinkels abgeleitet, bei dem der Tropfen zu rollen beginnt. Der Mechanismus der Tropfenbewegung wird im einzelnen diskutiert u. die Abhängigkeit der Erscheinungen vom Benetzungsgrad behandelt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 659—67. Juli 1948. Leningrad, Physik.-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Wiedemann. 166

A. S. Buchanan und E. Heymann, *Elektrokinetisches Potential und Oberflächenstruktur von Bariumsulfat.* — C. 1949. II. 393. (Nature [London] 161. 691. 1/5. 1948. Melbourne, Univ.) Hentschel. 167

G. A. H. Elton, *Theorie des Strömungspotentials.* Auf Grund des Auftretens des sogenannten elektroviscosen Widerstandes, einer scheinbaren Erhöhung der Viscosität in Capillaren u. engen Spalten bei Stromdurchgang, ist zu erwarten, daß die bei Verwendung sehr feinpulvriger Diaphragmen unter Benutzung der üblichen Gleichung nach Helmholtz-Smoluchowski berechneten $\zeta$-Potentiale zu niedrige Werte ergeben. Dies ist für die Theorie der Oberflächenleitfähigkeit u. der Beständigkeit lyophiler Sole von Bedeutung. (Nature [London] 161. 847—48. 29/5. 1948. London.) Hentschel. 167

**A. L. Chein,** *Über die Theorie der Zähigkeit von Flüssigkeiten von G. M. Pantschenkow.* Af. weist nach, daß die von Pantschenkow (Gostoptechisdat 1947) abgeleitete Gleichung für die Viskosität die experimentellen Befunde nicht richtig wiedergibt. Die behauptete Übereinstimmung im Falle von Benzol u. $CCl_4$ beruht auf Rechenfehlern, ebenso die bei der Verdampfungswärme von NaCl. Vf. gelangt von den theoret. Voraussetzungen Pantschenkows ausgehend zu einer anderen Gleichung, die jedoch mit den experimentellen Befunden ebensowenig zu vereinbaren ist. Er unterzieht daher die theoret. Grundlagen einer Prüfung und lehnt sie schließlich ab. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1513–21. Dez. 1948.) Wiedemann. 172

**Wulf B. Kunkel,** *Größe und Charakter der Fehler bei Teilchenradius-Schätzungen nach dem* Stokesschen *Gesetz, hervorgerufen durch den Gestaltfaktor.* In einem Glaszylinder von 90 cm Höhe, 10 cm Durchm., mit schwerem, hellem Öl bekannter Viskosität und D. wurden Fallverss. zur Best. der Abweichungen vom Stokesschen Gesetz durchgeführt. Als Objekte dienten verleimte Konfigurationen aus Glasperlen (~ 1 mm Durchm.) in Ketten-, Schichten- u. Haufenform, ferner Bleche u. Nadeln. Für einzelne Kugeln wurde das Stokessche Gesetz bis zu Geschwindigkeiten von 8 cm/sec bei Wandabständen > 1 cm exakt bestätigt. Sämtliche anderen Gestalten, auch Stromlinienform usw., zeigten geringere Geschwindigkeiten, als nach jenem Gesetz zu erwarten. Für gewöhnliche (nicht-extreme) Konfigurationen gingen die Abweichungen bis zu 20%, für extreme Konfigurationen, Bleche, Nadeln, bis zu 56%. Die wirkliche Größe bzw. M. von Schwebeteilchen ist also entsprechend größer als die nach jenem Gesetz ermittelte. Extreme Konfigurationen stellen ihre Hauptträgheitsachse in Fallrichtung. Leicht unsymm. Formen zeigen starke Abweichungen der Fallrichtung von der Vertikalen, täuschen also (in einem Hopper-Laby-Verf.) nicht vorhandene Ladungen vor. — Die Meßergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Einfache Beziehungen zwischen Gestaltparametern u. Geschwindigkeit konnten nicht aufgefunden werden. Maßgebend für das Verh. der Formen scheint allein die spezif. Oberfläche u. die spezif. Kantenlänge zu sein. (J. appl. Physics 19. 1056—58. Nov. 1948. Berkeley, Univ. of California, Dep. of Phys.) Niehrs. 175

**G. F. Hüttig,** *Zur Auswertung der Adsorptions-Isothermen.* Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 394 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 177—84. 1948. Graz TH, Inst. für anorgan. u. physikal. Chemie.) Herr. 176

**James W. Hensley, Arthur O. Long** und **John E. Willard,** *Reaktionen von Ionen in wäßriger Lösung mit Glas und Metalloberflächen.* Weiches Glas in einer 0,05 mol. $Na_2CO_3$-Lsg. zeigte eine schnelle Sorption von *Na*-Ionen, die nach 2—3 Std. einen scheinbaren Gleichgewichtswert von ca. 0,5 Einfachlagen bei 25° u. von 5 Einfachlagen bei 90° erreichte (Nachweis durch Tracer-Ionen.) Die anfängliche Sorptionsgeschwindigkeit zeigt eine angenähert fünffach lineare Abnahme bei Abnahme des $p_H$-Wertes von 12 auf 5. Vor dem Eintauchen erhitzte Proben sorbierten schneller als solche, die nur mit W. gewaschen u. mit $CCl_4$-Dampf entfettet worden waren. Die scheinbare Aktivierungsenergie war jedoch dieselbe, d. h. ca. 10000 cal/Mol. in neutraler Lösung. Vorheriges Eintauchen der Probe in 9n HCl erhöhte die Aktivierungsenergie für Sorption in neutraler Lsg. auf 13500 cal/Mol., woraus geschlossen werden kann, daß der Austausch von Na-Ion mit einer —Si—OH-Bindung schwieriger ist als mit einer —Si—ONa-Bindung. Die Sorption von *Ag*- u. *Cs*-Ionen ist qualitativ der der Na-Ionen gleich. 0,2—5 Einfachlagen von Na-Ionen werden sorbiert durch gereinigte Oberflächen von *Al, Stahl, Ag* u. *Pt* innerhalb einer Eintauchzeit von einigen Std. bei Zimmertemperatur. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3146 bis 3147. Sept. 1948. Madison, Wisc., Univ., Dep. of Chem.) Gottfried. 176

**G. W. Winogradow** und **L. P. Berodulina,** *Nomogramme für die Langmuir-Gleichung.* Es werden Nomogramme in Form von Ellipsen angegeben, die Berechnungen nach der Langumuir-Isotherme mit der für die Sorptionstechnik nötigen Genauigkeit gestatten. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 249—50. März 1948.) Wiedemann. 176

**A. G. Keenan,** *Zu Andersons Abänderungen der B.E.T.-Gleichung.* Die Anwendung der von Anderson modifizierten Adsorptionsisothermen-Gleichung von Brunauer, Emmett u. Teller auf die Adsorption von $N_2$ u. *Ar* an Gasruß (Daten von Beebe u. Mitarbeiter C. 1948. II. 22.) liefert bessere Ergebnisse, da sich in Übereinstimmung mit dieser Gleichung aus den Daten für die Adsorptionswärme ein etwas größeres Vol. der Monoschicht ergibt als nach Brunauer, Emmett u. Teller.

Eine andere, von Dole (J. chem. Physics 16. [1948] 25) abgeleitete Adsorptions-Gleichung wird als gleichwertig mit der Andersonschen Gleichung angesehen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3947—48. Nov. 1948. Ottawa, Kanada, Nat. Res-Labor., Dep. of Chem.) v. Dechend. 176

**G. Ruess** und **W. Ruston**, *Elektronenmikroskopische Untersuchung von Aktivkohlen.* Inhaltlich ident. mit der C. 1949. I. 1332. referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 193—99. 1948. Zell am See-Thumersbach.) Herr. 176

**F. A. Paneth**, *Ionenaustausch zwischen Kristalloberflächen und Lösungen.* Rückblick an Hand der Literatur auf die im Jahre 1922 vom Vf. eingeführte Meth. der Messung absorbierender Kristallpulveroberflächen mittels radioakt. Indikatoren u. die Unterss. über den Austausch zwischen Kristalloberflächen u. Lösungen. Behandelt werden die Entw. der theoret. Grundlagen, die experimentellen Ergebnisse u. die Möglichkeiten der Anwendung. 22 Literaturangaben. Diskussion. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 45. 205—11. Sept.-Okt. 1948. Durham (Engl.), Radiochem. Labor.) Maus. 177

**Marcel Pauthenier**, *Untersuchungen über die elektrische Coalescens von Nebel und Wolken bei irgendwelchen Temperaturen mit Hilfe elektrisch geladener Aerosole.* In einem Turm wurden mit Industriezerstäubern Nebel hergestellt, die innerhalb 4 Min. einen dichten Nebel erzeugten, der reproduzierbar war. 2 Min. später wurde das elektr. geladene Aerosol (*Quarz*staub) eingeleitet. Die Tröpfchen hatten Durchmesser von 14 bis 15 $\mu$. Bei Verwendung von W.-Tropfen (50 bis 100 $\mu$ Durchm.) ist die elektr. Ladung u. ihre Verteilung größer als bei Quarzstaub. Aus den Verss. wird gefolgert, daß bei der Erzeugung künstlicher Wolken u. Regen die Verwendung von elektr. geladenen W.-Teilchen wirkungsvoll ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 587—89. 16/2. 1948.) Boye. 180

**Jean-Jacques Trillat** und **Arlette Laloeuf**, *Untersuchung der Struktur von Ammoniumchloridrauch durch Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie.* Ein dünnes Kollodiumhäutchen wurde einige Augenblicke in den durch HCl u. $NH_4OH$ erzeugten $NH_4Cl$-Rauch gehalten u. mittels Elektronenbeugung untersucht. Es hatte sich kein Nd. gebildet, nur einige sehr feine Körnchen. Das ausgezeichnet scharfe Pulverdiagramm ergab ein einfach kub. Gitter vom Typ CsCl mit $a = 3{,}863 \pm 0{,}003$ Å. Unter dem Elektronenmikroskop erscheint der Nd. zusammengesetzt aus kleinen kugelförmigen Teilchen mit Durchmessern zwischen 0,09 $\mu$ u. 0,3 $\mu$, die etwa 1 $\mu$ voneinander entfernt sind. Außerdem treten einige isolierte größere Aggregate mit einem Durchmesser von etwa 1 $\mu$ u. mehr auf, die unter dem gewöhnlichen Mikroskop sichtbar sind. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 67—69. 5/7. 1948.) Gottfried. 180

## $A_6$. Strukturforschung.

**Bodo v. Borries** und **Ernst Ruska**, *Neue Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Elektronenmikroskopie und der Übermikroskopie.* Beitrag zu der Polemik bzgl. der Priorität im Bau von Elektronenmikroskopen sublichtmikroskop. Auflösung. In eingehend histor. Betrachtung der Elektronenoptik stellen Vff. fest, daß sie die ersten u. entscheidenden Beiträge sowohl wissenschaftlich als auch techn. für die Übermikroskopie geleistet haben. (Frequenz 2. 267—78. Okt. 1948. Berlin.) Weitbrecht. 181

**Ss. L. Pupko**, *Aluminiumoxydhäutchen als Träger für Elektronenmikroskopobjekte.* Vf. empfiehlt zur Gewinnung 100—300 Å dicker, amorpher $Al_2O_3$-Häutchen: Techn. reines Blatt-Al von 2 cm² wird ohne weitere mechan. Behandlung 2 Min. alkal. entfettet, gewässert u. als Anode in $HNO_3$ (d = 1,35—1,4) + $CH_3OH$ (1:2) 10—15 Min. lang unter 0,3—0,35 A/cm², 4—4,5 V, mit Kohlekathode bei 20° Anfangstemp. elektrolysiert. Der Elektrolyt erreicht erst einige Zeit nach der Benutzung sein Optimum. Nach einer weiteren Wässerung kommt das Al-Blättchen 1 Min. in eine auf 75° erwärmte Lsg. von 4%ig. $H_3PO_4$ (75%) u. 2%ig. $Cr_2O_3$ zur Lösung des Oxydhäutchens. Nach mehrmaligem Wässern u. Trocknen wird das Blättchen 15—20 Sek. anod. oxydiert u. kommt dann zur Ablösung des Oxydhäutchens einige Sek. in eine gesätt. Sublimatlsg., hierauf in Wasser. Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 259—60. 21/11. 1948.) Amberger. 181

**J. Karle** und **I. L. Karle**, *Ein neues Verfahren zur Berechnung der radialen Verteilungskurven aus Elektronenbeugungsdaten.* Ableitung von Formeln zur Be-

rechnung der radialen Verteilungskurven aus Elektronenbeugungsdiagrammen. (Amer. Mineralogist 33. 767. Nov./Dez. 1948. Naval Research Labor.) Gottfried. 181

**R. Pepinsky**, *Beschreibung und Arbeitsweise einer gitterkontrollierten Feinfocusröntgenröhre.* Röntgenröhre, die hauptsächlich für stroboskop. Beugungsunterss. period. Gitterstörungen bestimmt ist. (Amer. Mineralogist 33. 771. Nov./Dez. 1948. Alabama, Polytechnic Inst.) Gottfried. 181

**R. Pepinsky** und **H. M. Long jr.**, *Beobachtungen über die Charakteristiken eines Geiger-Zählers mit Hilfe einer gitterkontrollierten Röntgenröhre.* Vers. zur Festlegung der Charakteristiken eines Geiger-Zählrohrs mit Hilfe der im vorst. Ref. beschriebenen Röntgenröhre. (Amer. Mineralogist 33. 772—73. Nov./Dez. 1948.) Gottfried. 181

**M. Eckstein** und **S. Siegel**, *Achromatisierung von Debye-Scherrer-Linien.* Berichtigung zu der C. 1949. I. 961. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 74. 625. 1/9. 1948.) Gottfried. 181

**P. Juan Galmés**, *Die kovalente Bindung nach der wellenmechanischen Theorie.* Einführung in die Physik der Elektronenhülle, soweit sie für eine qualitative Erklärung der chem. Bindung benötigt wird. Darauf basierend wird der heutige Stand des Wissens über die chem. Bindung und die Wege skizziert, die zu diesem Erkenntnisstand geführt haben. Auf die Behandlung der mathemat. Methoden wird völlig verzichtet. Afinidad [3] 25. 345—50. März/April; 385—89. Mai/Juni 1948. Inst. Quim. de Sarriá.) F. Lenz. 181

**E. Ss. Ssarkissow**, *Berechnung der Atomabstände inerter Gase in Kristallen.* Erweiterung der früheren Berechnungen. (Vgl. C. 1948. II. 465. 1145; C. 1951. II. 632.) (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 231—34. 11/9. 1948.) Amberger. 182

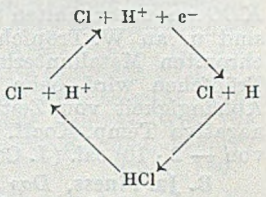
**Fernand Gallais** und **Emile Masdupuy**, *Über die Konstitution des Lithiumnitrids und die Existenz des Ions $N^{3-}$.* Um festzustellen, ob $N_2$ sich zu $N^{3-}$ ionisieren kann, wird geprüft, ob dieses Ion einer der beiden Bestandteile des $Li_3N$ ist. Das zu den Verss. verwendete $Li_3N$ wird durch Vereinigung von Li u. getrocknetem $N_2$ bei 450 bis 460° in einem Fe-Ofen hergestellt. In einer Zelle wird die Leitfähigkeit des $Li_3N$ zwischen Fe-Elektroden bei Tempp. zwischen 20 u. 550° ermittelt. Bis 360° ist $Li_3N$ prakt. ein Nichtleiter. Oberhalb 360° zeigt sich eine anfangs schwache, dann stark ansteigende Kristalleitfähigkeit, bis sich bei 550° die Kennzeichen einer Ionenleitfähigkeit einstellen. Oberhalb von 550° nimmt die Leitfähigkeit weiter zu u. erreicht beim F. einen Wert, der etwa dem Mittelwert der Äquivalentleitfähigkeiten von geschm. KBr u. KCl entspricht. Jedoch sind die oberhalb von 550° ausgeführten Messungen nicht sehr genau, weil $Li_3N$ dann Veränderungen durch Bindung von $N_2$ u. Angriff auf das Fe erleidet. Die Elektrolyse von $Li_3N$ im Vakuum bei gleichbleibender Temp. zwischen 480 u. 550° führt zur Entw. von $N_2$ an der Anode. Das an der elektrolyt. Zelle angebrachte Hg-Manometer zeigt vom Augenblick des Stromschlusses einen Druckanstieg von 55 mm in 1 Minute. Der Druckanstieg beträgt aber nur $^3/_4$ des nach dem Faradayschen Gesetz zu erwartenden Wertes; der Fehlbetrag erklärt sich wohl durch teilweise Rekombination der frei gemachten Elemente. Man darf aus den Vers.-Ergebnissen schließen, daß $Li_3N$ ein Elektrolyt, der das Ion $N^{3-}$ enthält, ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 635—37. 27/9. 1948.) Wesly. 182

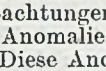
**Aadne Ore**, *Positronenhaltige molekulare Systeme.* Bemerkungen zur Best. der Stabilität von atomaren u. mol. Systemen, die ein Positron enthalten (z. B. $e^+Cl^-$). (Physic. Rev. [2] 73. 1272. 15/5. 1948. Princeton, Univ.) Stage. 182

**Louis Harris**, **David Jeffries** und **Benjamin M. Siegel**, *Eine elektronenmikroskopische Untersuchung von Goldrauch-Niederschlägen.* (Vgl. C. 1950. II. 2285.) Von erhitzten W-Fäden wurde Au verdampft, das sich in Form von Aerosolen abscheidet u. auf dünnen Kollodiumfilmen niedergeschlagen wurde. Die Ultrarot-Durchlässigkeit derartiger Schichten wurde untersucht u. mit ihrem elektronenmikroskop. beobachteten Aufbau in Beziehung gebracht. Erfolgt die Verdampfung bei kleinen $N_2$-Partialdrucken, z. B. 0,3 mm, so entstehen Au-Teilchen von 15 bis 100 Å; bei größeren Drucken (bis 3 mm) solche von 125—200 Å. Diese schwammartig aufgebauten Schichten besitzen ein ausgezeichnetes Ultrarot-Absorptionsvermögen. Ist jedoch bei der Verdampfung neben $N_2$ (1 mm) auch $O_2$ vorhanden (0,08 mm), so entsteht gleichzeitig $WO_3$ u. die Aggregation der Aerosolteilchen erfolgt so, daß ein kettenförmiges Netzwerk entsteht, welches nur geringes Absorp-

tionsvermögen im Ultrarot, dagegen großes im sichtbaren Spektralbereich besitzt. (J. appl. Physics 19. 791—94. Aug. 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem.) HAUL. 182

**J. I. Horváth,** *Zur Theorie des HCl-Moleküls.* Unter Verwendung der Eigenfunktionen von HARTREE u. FOCK wird erneut die Bindungsenergie u. die Polarisationsenergie des HCl-Mol. nach der statist. Meth. von BOMBÁS und NEUGEBAUER berechnet und mit dem aus dem beistehenden Kreisprozeß sich ergebenden Wert verglichen. Die Abweichung beträgt ca. 11%. Die approximativ aus der Dissoziationsenergie berechnete Oszillationsenergie stimmt bis auf ca. 5% mit dem von HERZBERG und SPINKA beobachteten Wert überein. Die Verwendung der HARTREE-FOCKschen Eigenfunktionen zur Berechnung ergibt also etwas günstigere Resultate als die früheren Berechnungen mit den älteren HARTREEschen Funktionen. (Experientia [Basel] 4. 142—43. 15/4. 1948. Debrecen (Ungarn), Univ.) WALTER SCHULZE. 182




**B. W. Nekrassow und W. W. Stutzer,** *Der räumliche Bau des Diborans.* Es wird die Struktur des Diborans $B_2H_6$ u. seiner Äthanähnlichkeit untersucht u. gezeigt, daß den elektronograph. Messungen von BAUER (C. 1946. I. 1829; LONGUET-HIGGINS u. BELL, C. 1945. II. 1302.) am besten das Gefüge zweier Tetraeder mit gemeinsamer Kante entspricht:  , wobei die Parameter B — B = 1,79 Å; B — $H_{äuss}$ = 1,18 Å; B — $H_{inn}$ = 1,37 Å; ∢ $HBH_{äuss}$ = 122,5°; ∢ $HBH_{inn}$ = 98° etwas bessere Kurven der visuellen Intensitätsmaxima ergeben. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 832—34. Mai 1948.) v. WILPERT. 182

**F. de Boer,** *Struktur und Leitfähigkeit in der Gruppe VI b des periodischen Systems.* In Anschluß an eine Veröffentlichung von v. HIPPEL (C. 1948. II. 938.) teilt Vf. eigene Beobachtungen mit. Die trigonalen Formen von *Se* u. *Te* zeigen eine bemerkenswerte Anomalie, insofern der therm. Ausdehnungskoeff. parallel zur c-Achse negativ ist. Diese Anomalie muß aus der Gitterstruktur erklärt werden. Die Anziehungskräfte zwischen den Spiralketten, die parallel zur c-Achse liegen, erhöhen die Valenzwinkel u. verursachen eine Verlängerung der Spiralen bei gegenseitiger Annäherung. Die Annahme von VAN DER WAALS-LONDON-Kräften zwischen den Ketten reicht aber zur quantitativen Erklärung der Anomalie nicht aus, was im wesentlichen auf den abnormen Wert des VAN DER WAALS-Radius im trigonalen Se-Gitter von 1,74 Å an Stelle eines n. Wertes von ca. 2,0 zurückzuführen ist. Das Vorliegen elektr. Leitfähigkeit macht die Mitbeteiligung metall. Kräfte entsprechend der von v. HIPPEL diskutierten Resonanz zwischen 2 Gitterstrukturen plausibel. Das Polyäthylengitter, das aus Zickzackketten aufgebaut ist u. in dem jedes Atom 8 nächste Nachbarn hat gegenüber nur 4 bei Spiralketten, weist eine größere Gitterenergie auf als das Spiralkettengitter. Um zu erklären, daß trotzdem im Se u. Te das letztere gefunden wird, muß man annehmen, daß der abnorme Radius von 1,74 Å im Zickzackgitter nicht existieren könnte. Die Erniedrigung des VAN DER WAALS-Radius von 2,0 auf 1,74 würde somit durch die metall. Kräfte verursacht u. das Vorliegen dieser Kräfte in der trigonalen Form des Se u. Te würde das Spiralkettengitter stabiler machen. Auch bei dieser Betrachtung ergibt sich, daß die Annahme einfacher Gitterkräfte unzureichend ist u. daß ein Beitrag von Kräften des metall. Typs in Betracht gezogen werden muß. (J. chem. Physics 16. 1173—74. Dez. 1948. Eindhoven, Niederl., N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Philips Res. Labor.) REITZ. 182

**George H. Vineyard,** *Kleinwinkel-Röntgenstreuung amorpher Substanzen.* Nach einer Besprechung der Gründe für die übermäßige Streuung von Röntgenstrahlen amorpher Substanzen bei kleinen Streuwinkeln wird eine Formel für die gestreute Intensität von einer definierten makroskop. Inhomogenitätsbereiche enthaltenden Substanz abgeleitet. Aus der Formel ist der Einfl. sowohl makroskop. wie mikroskop. mol. Anordnungen ersichtlich. Auf Grund der erhaltenen Formel werden einige frühere Beobachtungen über Kleinwinkelstreuung von fl. u. gasförmigen *Ar* untersucht. Betrachtet werden ferner ein Modell von kleinen, in einer Dampfphase enthaltenen Flüssigkeitströpfchen sowie von kleinen in einer fl. Phase enthaltenen Gasblasen. (Physic. Rev. [2] 74. 1076—83. 1/11. 1948. Columbia, Mo., Univ., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 186

**Bernard Vonnegut,** *Die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit von unterkühlten flüssigen Zinn- und Wassertropfen.* Beim Phasenübergang

fest-fl. einer kompakten Subst. kann die Keimbildungsgeschwindigkeit (*KBG.*) von der Wachstumsgeschwindigkeit der bereits gebildeten Kriställchen experimentell oft nur schwer getrennt werden. Ist die Fl. jedoch in eine Vielzahl sehr kleiner, von einander unabhängiger Tröpfchen aufgeteilt, so ist die Anzahl der in der Zeiteinheit fest gewordenen Tröpfchen unabhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit u. nur ein Maß für die *KBG.* Nach dieser Meth. wird die *KBG* an unterkühlten Sn-Tröpfchen, die in Bakelite oder „Octoil S" eingebettet sind u. an W.-Tröpfchen, die sich auf einer mit Polystyrol überzogenen verchromten Metallunterlage befinden, ermittelt. Der Anteil der umgewandelten Tröpfchen wird beim Sn röntgenograph. u. dilatometr., beim W. visuell in Abhängigkeit von Zeit u. Temp. verfolgt. In beiden Fällen ergeben sich stark negative Temp.-Koeff. der KBG. u. Aktivierungsenergien der Größenordnung von $-2 \cdot 10^5$ cal. (J. Colloid Sci. 3. 563—69. Dez. 1948.) W. Broser. 190

**B. Ja. Piness**, *Das isotherme Wachstum von Keimen beim Zerfall einer übersättigten festen Lösung.* Es wird gezeigt, daß die Geschwindigkeit des Wachsens von Keimen eine nichtmonotone Funktion ihrer Größe ist. Sie ist null für Keime „krit." Größe, die sich im Gleichgewicht mit der Lsg. befinden u. erreicht ein Maximum bei doppelter krit. Größe, um dann umgekehrt proportional den linearen Ausmaßen zu fallen. Daraus folgt die Existenz einer Inkubationszeit; diese tritt sowohl bei natürlichen als auch künstlichen Keimen in Erscheinung. Die Inkubationsperiode hat ein Minimum bei der Übersättigung. Die nach der Inkubationszeit eintretende Kristallisation wird durch eine schnelle Verringerung der Konz. der Lsg. begleitet. Die endgültige Größe der gewachsenen Keime nimmt monoton mit der Übersättigung (Unterkühlung) zu. Sie ist aber nicht wesentlich verschieden von der nach der Inkubationsperiode erreichten Größe. Die quantitativen Beziehungen sind durch Formeln wiedergegeben. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 29—44. Jan. 1948. Charkow, Univ., Physiko-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)
Helms. 190

**R. Kaischew und G. Bliznakov**, *Zur Theorie der Ausscheidung von homöopolaren Kristallen auf strukturlosen Unterlagen.* Das Aufwachsen eines einatomigen homöopolaren Kristalls mit einfachem kub. Gitter auf einer fremden strukturlosen Unterlage wird diskutiert. Bei jeder Temp. ist auf der fremden Unterlage die 100-Netzebene die stabilste, die 110-Netzebene ist instabil gegenüber 100 u. stabil gegenüber 111. Für die Frage, parallel zu welcher der Gleichgewichtsformflächen die Ausscheidung erfolgt, ist die Übersättigung u. die Bildungsgeschwindigkeit der zweidimensionalen Keime maßgebend. Bei größeren Übersättigungen wird die Ausscheidung vor allem parallel 100 erfolgen, bei sehr großen Übersättigungen u. höheren Temp. parallel 111. (C. R. Acad. bulgare Sci., Sci. mat. natur. 1. Nr. 2/3. 23—26. April-Juni/Okt.-Dez. 1948. Physikal. Inst. der Bulgar. Akad. der Wiss.)
Wiedemann. 190

**Ja. I. Olschanski**, *Die Kristallisationsgeschwindigkeit fester Kolloide bei hohen Temperaturen.* Untersucht wurde das Wachsen von Kristallen in einphasigen Kolloiden, wobei die C-haltigen Materialien bei ca. 2000° bis 3000° in einem Kohlerohrofen erhitzt wurden. Hierbei bildet sich Graphit, der sich wie ein echter krist. Körper verhält. Bei ihm wächst die Größe der Kristalle von $10^{-7}$ auf $10^{-3}$ cm u. mehr. Da das Wachsen der Kristalle aller C-haltigen Materialien von einer bedeutenden Verringerung des elektr. Widerstandes begleitet wird, dient die elektr. Leitfähigkeit als Maß für die Kristallgröße. Untersucht wurde bes. Petrolkoks, der einer Vorglühung bei 1200° unterworfen u. im Labor. mittels HCl chem. gereinigt worden war. Wie aus graph. Darstellungen entnommen werden kann, verläuft der Wachstumsprozeß sehr schnell u. wird durch Erhöhung der Temp. noch beschleunigt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 489—92. 1/10. 1948.) Hochstein. 190

**B. Ja. Piness**, *Zur Kinetik der zweiphasigen (eutektischen) Kristallisation.* Es wird gezeigt, daß die experimentell bekannten Besonderheiten der eutekt. Kristallisation dadurch bedingt sind, daß nahe der Oberfläche des wachsenden Kristalls eine konstante Gleichgewichtskonz. der ausfallenden Komponente aufrecht erhalten wird u. daß die Geschwindigkeit der Grenzverschiebung gleich dem Diffusionsstrom der ausfallenden Komponente ist. Während des Wachstums des Keims stellen sich solche Krümmungsradien der Grenzen ein, daß die Geschwindigkeit der Grenzverschiebung überall gleich ist. Die zeitliche Konstanz dieser Geschwindigkeit fehlt bei zylindr. Symmetrie. Hier nimmt sie mit steigendem Keimradius zu.

(Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 831—42. Juni 1948. Charkow, Univ. u. Physik.-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) LEBTAG. 190

**Charles Kiefer**, *Über die Möglichkeiten der Bindung und Orientierung von Molekülen einer Flüssigkeit auf einem festen Körper. Epitaxie zwischen Kaolinit und Wasser.* Nur die polaren Fll. können stabile Suspensionen geben. Die Polarität ist notwendig, genügt aber nicht. Es wird die Kristallstruktur von Kaolinit besprochen. Die Epitaxie zwischen einer Fl. u. einem festen Körper wird stark begünstigt durch die Beweglichkeit der Moll. der Flüssigkeit. Es werden zwei Arten von W. bei wss. tonartigen Suspensionen unterschieden: W., das durch Epitaxie gebunden ist u. W., das mehr oder weniger frei von jeder Anziehung ist. Die scheinbare Viscosität hängt ab von der Menge des freien Wassers. Durch experimentelle Schlüsse wird die Existenz einer Epitaxie zwischen Kaolinit u. W. bestätigt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1602—03. 19/5. 1948.) BOYE. 190

**T. A. Popowa**, *Die Möglichkeit eines Kriteriums für die Erkennung von Kristallisationstypen.* (Vgl. C. 1948. E. 20.) Für ein bin. Syst., das eine Komponente zu 80—100 Mol-% enthält, wird eine Gleichung für die Liquiduskurve angegeben. Wenn keine polymorphen Umwandlungen u. chem. Verbb. auftreten, kann aus empir. Daten ein Wert für die Temp. der oberen Kristallisationsgrenze errechnet werden, der den Kristallisationstyp bestimmt. An $AsJ_3$—$PJ_3$, $C_6H_6$—*Thiophen* $MnCl_2$—$PbCl_2$, *Se*—*J*, $SbBr_3$—$C_2H_4O_2$, $KNO_3$—$NaNO_3$, $AgCl$—*CuCl*, *NaJ*—$CdJ_2$, *AgBr*—*AgJ* werden die berechneten Werte mit den experimentellen verglichen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 261—64. Febr. 1948. Moskau, Wiss. Forschungsinst. für Glas, phys.-chem. Labor.) HELMS. 190

**A. A. Leontjewa**, *Untersuchung der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit im System Albit-Anorthit-Diopsid.* An Gläsern verschied. Zus. aus den genannten Mineralien wird die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit eingehend untersucht. Die Kristalle wachsen von der Oberfläche in das Innere der Schmelze. Als Erklärung wird die große Oberflächenspannung angegeben. Bei der Kristallisation ist die Komponente, deren Anteil am Gemisch am größten ist, für Kristallgestalt u. Wachstumsgeschwindigkeit maßgebend. Bei Abnahme ihrer Konz. wird die Kristallisationsgeschwindigkeit vermindert, die Kurve nach tieferen Tempp. verschoben. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1205—13. Okt. 1948. Moskau, Inst. für geolog. Wiss. der Akad. der UdSSR, Abt. für techn. u. exp. Petrographie.) KIRSCHSTEIN. 190

**Henri Bader**, *Freiheitsgrade einfacher Symmetrieelemente.* Vf. zeigt, daß die üblichen Symmetrieelemente streng nur auf ein 3-dimensionales Modell angewandt werden dürfen. Die spezif. Elemente von 1- u. 2-dimensionalen Gruppen werden definiert. (Amer. Mineralogist 33. 642—44. Sept.-Okt. 1948. New Brunswick, Rutgers Bureau of Mineral Res.) W. FABER. 190

**W. May, T. J. Tiedema** und **W. G. Burgers**, *Einschlüsse in Aluminiumkristallen.* Durch die Ätzmeth. von LACOMBE u. BEAUJARD (C. 1947. E. 1000.), bei der kleine kub. Ätzgrübchen im Al erzeugt werden, kann man beweisen, daß die bei der Rekristallisation unaufgezehrt bleibenden Kristalle zu ihrem Mutterkorn eine Spinell-Zwillingslage auf $\pm 5°$ genau einnehmen. Will man also nach der Meth. der krit. Verformung einen Einkristall herstellen, so hat man von einem Material auszugehen, dessen Textur so beschaffen ist, daß keine Möglichkeit für das Aufeinandertreffen von Individuen in Zwillingsstellung besteht. (Nature [London] 162. 740—41. 6/11. 1948. Delft, Techn. Univ., Labor. f. Physic. Chem.) K. SCHUBERT. 190

**R. King, R. W. Cahn** und **B. Chalmers**, *Mechanisches Verhalten von Kristallgrenzen in Metallen.* Nach Kê (C. 1948. I. 875.) lassen sich Unterschiede in den mechan. Eigg. von Al-Proben verschied. mittlerer Korngröße erklären durch die Annahme, daß sich die Korngrenzen wie viscose Fll. verhalten. Diese Annahme wurde dadurch geprüft, daß ein Sn-Zweikristall einer Spannung mit Schubkomponente in Richtung der Korngrenze ausgesetzt wurde, wobei die gegenseitige Lage der Individuen durch feine Striche quer zur Korngrenze markiert war. Es ergab sich in der Tat bei Tempp. einige Grad unter dem F. eine zunehmende relative Verschiebung der Kristalle. Beispielsweise wurde bei einer Schubkomponente von 590 g/cm² bei 222° eine Anfangsgeschwindigkeit von $7 \cdot 10^{-4}$ cm/Std. erreicht. Die Geschwindigkeit nimmt allerdings mit der Zeit ab. Die größte beobachtete Verschiebung betrug 0,1 mm. Bei Umkehr der Schubspannung nach starker Erniedrigung der Fließgeschwindigkeit findet die Verschiebung mit beträchtlich erhöhter

Geschwindigkeit in der neuen Richtung statt. Es sind Anzeichen für eine seitliche Verschiebung während des Korngrenzengleitens vorhanden, wobei jedoch noch nicht erwiesen ist, ob diese sekundären Einflüssen zuzuschreiben ist. (Nature [London] 161. 682. 1/5. 1948. Farnborough, Hants., Roy. Aircraft Establ., Harwell, Berks., Atom. En. Res. Establ.) K. Schubert. 190

**E. G. Cox, G. A. Jeffrey** und **M. R. Truter**, *Kristallstruktur von Nitroniumperchlorat.* Vff. stellten mit Hilfe von Röntgenstrukturaufnahmen fest, daß sich $NClO_6$ aus den Ionen $NO_2^+$ u. $ClO_4^-$ aufbaut, was mit anderen, aus dem Raman-Spektrum gewonnenen Aussagen übereinstimmt. Die Kristalle sind monoklin, a = 9,25 Å, b = 6,99 Å, c = 7,34 Å, $\beta$ = 113,5°, u. enthalten 4 Moll. in der Zelle. $NO_2^+$ ist linear mit N—O ~ 1,1 Å; $ClO_4^-$ ist in erster Näherung tetraedr. mit Cl—O ~ 1,5 Å. Es wurde das zweidimensionale Patterson-Verf. angewandt u. das Ergebnis durch Vgl. der berechneten u. beobachteten Strukturamplituden bestätigt. (Nature [London] 162. 259. 14/8. 1948. Leeds, Univ., Chemistry Dep.) E. Reuber. 195

**David Harker**, *Beziehungen zwischen den „Phasenungleichheiten", der Patterson-Funktion und den Implikationen von Buerger.* Theoret. Betrachtungen. (Amer. Mineralogist 33. 763—64. Nov./Dez. 1948. General Electric Co.) Gottfried. 195

**David Harker**, *Hypothetische Regellosigkeit und ihre Verwendung bei Kristallstrukturbestimmungen.* Strukturtheoret. Überlegungen. (Amer. Mineralogist 33. 762—63. Nov./Dez. 1948. General Electric Co.) Gottfried. 195

**David Harker**, *Absolute Intensitätsskala für Kristallbeugungsdaten.* Es werden Formeln hergeleitet zur Umwandlung der Quadrate des „Kristallstrukturfaktors" in einem absol. Maßstab. (Amer. Mineralogist 33. 764—65. Nov./Dez. 1948.) Gottfried. 195

**R. Brill** und **A. de Bretteville jr.**, *Über die Kristallstruktur von $AlPO_4$.* $AlPO_4$ hat ein hexagonales Gitter u. fast die gleiche a-Achse (4,975 A) wie Quarz (4,905 Å). Die c-Achse dagegen ist 10,84 Å, bei Quarz 5,39 Å. Die Verdopplung der c-Achse zeigt, daß Al- u. P-Lagen in Ebenen parallel zur Basisebene abwechseln. Genaue Punktlagen werden nicht angegeben. Aus vorläufigen Intensitätsmessungen muß geschlossen werden, daß der P—O-Abstand kleiner ist als der Al—O-Abstand. Aus diesem Grund muß ein großer Betrag von Ionenbindung in $AlPO_4$ zugegen sein. (Amer. Mineralogist 33. 750. Nov./Dez. 1948. Fort Monmouth, N. J., Signal Corps Engineering Labor.) Gottfried. 195

**Sven V. Berger**, *Intensitätsmessungen am Zn-Fe-Spinell und seinen festen Lösungen mit $Fe_2O_3$.* (Vgl. C. 1948. E. 2603.) Röntgenstrahlunterss. an $Zn_8Fe_{16}O_{32}$ u. $Zn_{3,2}Fe_{19,2}O_{32}$ (I) beweisen deren Normal-Spinellstruktur, u. daß der O-Parameter des Zn-Fe-Spinells 140° ± 0,7 (0,389 ± 0,002) u. von I 139° ± 0,3 (0,386 ± 0,001) beträgt. In I wird 4,8 $Zn^{2+}$ durch 3,2 $Fe^{3+}$ ersetzt u. folglich 1,66 □ gefunden; die Lage des □ in der Zelle konnte nicht bestimmt werden. Es ergeben sich keine Widersprüche gegen die statist. Verteilung der □ über tetrahedralen u. oktahedralen Zwischenräumen. Diese Annahme wird zur Grundlage der folgenden Berechnungen genommen. 6 Diagramme geben die Intensitäten im Intervall von 135—145° an. (Acta polytechn. [Stockholm], Chem. includ. Metallurgy Ser. 1. Nr. 4. 1-14. 1948. u. Chalmers Tekn. Hökskolas Handl. Nr. 66. Göteborg, Chalmers Univ. of Technol., Lab. for Silica Research.) D. Hahn. 195

**H. L. Bragg**, *Atomumordnung im metallischen Zustand.* Vf. bespricht zusammenfassend den Übergang von dem geregelten in den regellosen Zustand, speziell in metall. Systemen. 11 Literaturzitate. (J. Arvid-Hedvall Festskrift 1948. 75—81. 18/1. Cambridge, Cavendish Labor.) Gottfried. 197

**John T. Norton**, *Eine Technik zur quantitativen Bestimmung der Textur von Metallblechen.* Es wird eine röntgenograph. Meth. zur Festlegung einer Polfigur von ausgewalzten Blechen beschrieben, wobei die Intensitäten der Interferenzen mit einem Geiger-Müller-Zählrohr bestimmt werden. Aus dem Blech werden kleine Stäbe mit ihren Achsen parallel zur Ebene des Blechs u. verschiedenen Winkeln mit der Walzrichtung geschnitten. Das Zählrohr wird so aufgestellt, daß der von der gewünschten kristallograph. Ebene reflektierte Strahl in das Rohr einfällt, u. hierauf wird der Stab kontinuierlich um seine Achse gedreht. Auf einem Registrierstreifen, der synchron mit der Stabrotation läuft, wird die Intensität der reflektierten Strahlung automat. als Funktion der Winkelstellung registriert. Da alle Stäbe zylindr. sind u. den gleichen Durchmesser haben, ist eine Korrektur

für die Absorption nicht erforderlich. (J. appl. Physics 19. 1176—78. Dez. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) Gottfried. 197

**Louis Weil**, *Eine Bestimmung der Textur von Eisenpulver mit großer Koerzitivkraft durch die Messung der Benetzungswärme.* Es wird der Vers. gemacht, durch eine Messung der Benetzungswärmen von extrem feinkörnigen Fe-Pulvern mit hoher Koerzitivkraft, hergestellt durch Tieftemperaturreduktion der Formiate, und von Karbonyleisenpulvern den mittleren Durchmesser der Feinstpulver, der viel kleiner als das Auflösungsvermögen der Lichtmikroskopie ist, zu ermitteln. Es war anzunehmen, daß die Benetzungswärme proportional der Gesamtpulveroberfläche ist. Oxydationseffekte konnten ausgeschlossen werden. Es zeigte sich, daß die Herstellungsbedingungen des Fe-Pulvers aus den Formiaten auch ohne Änderung der hohen Koerzitivkraftwerte die Werte der Benetzungswärmen bis zum Faktor 3 beeinflussen können, so daß die hohen Koerzitivkraftwerte scheinbar in einem verhältnismäßig großen Korngrößenbereich erhalten werden. Aus dem Vergleich der Benetzungswärmen für die feinsten Pulver und die Carbonylpulver, die mit einer Korngröße von 4 $\mu$ mikroskop. auszumessen sind, wird für die feinsten Fe-Pulver nach der Red. der Formiate eine mittlere Korngröße von 450 Å ermittelt, wobei die Annahme glatter runder Körner gemacht wird. Da diese Annahme nicht zutrifft, muß wahrscheinlich mit einer etwas größeren Korngröße für diese Pulver gerechnet werden. Die Korngrößenbestimmung stimmt größenordnungsmäßig mit der röntgenograph. überein. Diese feinsten Primärkörner sollen schwammförmig in Haufen auftreten. Wird der Abstand der Körner voneinander enger bis zu einigen Å, so kann die Benetzungsflüssigkeit nicht mehr zwischen sie eindringen, wodurch ein zu großes Korn vorgetäuscht wird, entsprechend dem oben dargestellten Einfl. der Herstellungsbedingungen. Nimmt die Koerzitivkraft z. B. bei zu hoher Reduktionstemp. ab, so zeigt die starke Abnahme der Benetzungswärme auf $^1/_{20}$, daß die Primärkörner zu größeren Einheiten zusammengebacken sind. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 48—50. 5/7. 1948. Grenoble, Univ., Inst. de Phys.) Fahlenbrach. 197

**Józef Mazur**, *Der Einfluß tiefer Temperaturen auf den Mechanismus der Austenit-Martensit-Umwandlung.* Systemat. Unterss. wurden durchgeführt über den Einfl. tiefer Tempp. auf die Gitterparameter von Austenit und Martensit sowie über das Achsenverhältnis c/a des Martensit. Stähle mit 0,89 und 1,2% C wurden zwecks Erlangung einer Martensit-Struktur bei 930° ca. 15 Min. in CO geglüht. Zur Entfernung der Zunderschicht wurden die Proben geätzt u. anschließend Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen unter Verwendung einer Co-Röhre mit Fe-Filter. Nach einem Verweilen der Proben von 30 Min. bis 6 Std. in fl. $N_2$ bzw. He (1,5° K) wurde abermals geröntgt. Der Gitterparameter von c des Martensits nimmt in fl. He stärker ab als in fl. $N_2$ bzw. Luft. a zeigt nur geringe Änderungen. Das Verhältnis c/a im Martensit fällt nach dem Kühlen in fl. He stark. Der Gitterparameter von Austenit nimmt ebenfalls nach dem Abkühlen auf Temp. von fl. $N_2$ bzw. He ab. Jedoch geben hier fl. $N_2$, fl. Luft und fl. He einen gleich großen Effekt. (Nature [London] 162. 184—85. 31/7. 1948. Metallurgy Dep., Roy School of Mines London, Imp. Coll. of Science and Technol.)
Hauffe. 197

**T. A. Lebedew** und **W. M. Guterman**, *Über die Größe der Ladung von in $\gamma$-Eisen gelösten Kohlenstoffteilchen.* In der heutigen Theorie der Legierungen ist die Auffassung verbreitet, daß im metall. Aggregat jene Teilchen sich lösen, diffundieren u. in vielen Phasen mitwirken, deren Dimensionen sich aus dem Kristallgitter ableiten. Lebedew zeigte 1934 aus dem Diffusionsprozeß des C in $\gamma$-Fe, daß ersterer sich im Austenit als das Kation $C^{4+}$ auflöst. Um die Größe dieser Ladung festzustellen, verwendet Vf. „Armco"-Eisen (d = 1 mm, l = 40 mm). Der mittlere Teil wird bis zum C-Geh. 1,2—1,25% zementiert, die zementierte Stelle mit dem Vickers-App. markiert, die Erhitzung der Proben mit Gleichstrom im Vakuum bei verschied. Tempp. (900, 950, 1000, 1050 u. 1100°) 8—20 Std. durchgeführt. Die Größe der Verschiebung der C-angereicherten Zone zur Kathode u. Anode wird metallograph. beurteilt. Wechselstromerhitzung gibt gleiche Verschiebung des C nach beiden Seiten von der gehärteten Zone. Als qualitative Charakteristik dieses „Elektrolyse"-Prozesses wird die Überführungszahl angenommen. Mit Hilfe der Schwarzschen Formel (Z. Elektrochem. 43. [1937] 585.) u. durch Vgl. der Versuchsdaten mit den theoret. kann eine exakte eindeutige Schlußfolgerung nicht gemacht werden. Jedenfalls steht fest, daß die in $\gamma$-Fe gelösten C-Teilchen als Kationen vorliegen. Höchstwahrscheinlich liegt die Größe der elektr. Ladung

dieser Teilchen zwischen 3 u. 4 Einheiten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1201—03. 1/6. 1948.) STEINBERG. 197

**A. M. Borsdyka**, *Zur Frage der Veränderung der Wärmebeständigkeit von metallischen festen Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur.* Vf. weist auf die Zusammenhänge zwischen Korngröße u. Wärmebeständigkeit hin, wobei die Kornoberfläche durch Wärmeeinw. u. Spannungen beeinflußt werden kann. Als Beispiel werden die Verhältnisse bei Cr-Legierungen des $\gamma$-Fe bei verschied. Wärmebehandlung mitgeteilt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 383—85. 21/4. 1948.) KIRSCHSTEIN. 197

**A. M. B. Douglas**, *Struktur von $Co_2Al_9$.* (Vgl. C. 1950. II. 866.) Nature [London] 162. 565—66. 9/10. 1948. (Cambridge, Cavendisch Labor, Crystallographic Labor.) GOTTFRIED. 197

**Francis T. Worrell**, *Zwillingsbildung in tetragonalen Cu-Mn-Legierungen.* Ausführliche Darst. der C. 1948. I. 877. referierten Arbeit. (J. appl. Physics 19. 929—33. Okt. 1948. Chicago, Ill., Univ., Inst. for the Study of Metals.) SARRY. 197

**N. Ss. Akulow** und **N. S. Mirjassow**, *Über eine neue Methode zur Erforschung der plastischen Verformung ferromagnetischer Kristalle.* Auf den Anschliff eines ferromagnet. Stoffs wird eine Suspension von $Fe_2O_3$ in A. gegeben; die entstehenden Figuren werden im Mikroskop beobachtet. Die Ergebnisse einer systemat. Erforschung der Niederschlagsfiguren an ferromagnet. Fe-Kristallen bei verschied. Verformungsgraden werden mit Röntgendaten verglichen u. zwei verschied., von einander unabhängige Nd.-Liniensysteme gefunden. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 389—94. März 1948. Moskau, Univ., Wiss. Forschungsinst. für Physik.) K. SCHUBERT. 200

**T. Ju. Ljubimowa**, **P. A. Rehbinder** und **L. A. Schreiner**, *Die Ausbildung der Zone der plastischen Deformation und der Oberflächenverfestigung bei der Deformierung eines Metalls in Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe.* Vff. deformieren polykristall. *Zn* u. *Cu* für disperse Systeme durch Walzen in Luft bzw. in 0,1%ig. Stearinsäure in Kerosin oder 0,2%ig. Oleinsäurelsg. in Vaselineöl. Die Härte $H_\mu$ steigt für eine Zn(Cu)-Probe von 55 (88) für die unbearbeitete Probe auf 68 (103) beim Walzen in Luft u. 77 (116) in oberflächenakt. Medium. Vff. bestimmen ferner $H_\mu$ als Funktion des Abstandes (in $\mu$) von der Oberfläche in Luft bzw. oberflächenakt. Medium. Das Maximum liegt dabei für Zn jeweils bei $\sim 80\ \mu$ für Cu bei $\sim 95$ bzw. $\sim 130\ \mu$. Beim oberflächenakt. Stoff sind diese Maxima bei Zn um $\sim 15\%$, bei Cu um $\sim 5\%$ höher als in Luft. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 293—95. 21/11. 1948. Inst. für physik. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Abt. für disperse Systeme.) AMBERGER. 200

**Henry Eyring**, **Jay W. Frederickson** und **Dan McLachlan jr.**, *Fließmechanismus in festen Metallen.* Nach einem allg. Überblick über das Problem wird der Einfl. der Dichteschwankungen, bedingt durch die therm. Atombewegung, betrachtet. Die experimentellen Ergebnisse an *Messing* u. *Stahl* zeigen, daß das Verhältnis: freie Aktivierungsenergie zur absol. Temp. von der Temp. unabhängig ist sowie das Vol. $V_h$ der Fehlstellen zur absol. Temp. konstant ist. Der so für $V_h$ errechnete Wert für Messing u. Stahl ergibt sich als unwahrscheinlich klein, weshalb die Annahme gemacht wurde, daß für das verformte Metall das Vol. der Leitungselektronen abzuziehen ist. Hieraus ergeben sich dann neue Gesichtspunkte über das Fließen der Metalle. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 34. 295—304. 15/6. 1948.) SCHAAL. 200

**A. W. Stepanow**, *Erscheinung der künstlichen Gleitschichtbildung.* 2. Mitt. *Über die Keime für die künstlichen Gleitschichten.* (1. vgl. C. 1948. II. 1154.) Die lokale Störung des Gitters wird durch einen Druck auf die Oberfläche eines Steinsalzkristalls, der in der festgelegten Weise orientiert ist, hervorgerufen. Eine Störung dieser Art liefert den Keim für Gleitschichten. Die Übereinstimmung zwischen der Art der Störungsgebiete u. der Theorie der Spannkraft für elast.-anisotrope Körper läßt sich feststellen. Der Mechanismus u. die Bedingungen der Bldg. von Gleitschichten werden diskutiert. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 741—49. Aug. 1948. Leningrad, Physik.-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) GERHARD SCHMIDT. 200

**Pierre-Jean Bouchet**, *Einfluß der Orientierung auf die magnetische Änderung des Youngschen Moduls in einem monokristallinen Invarblättchen.* Um nachzuweisen, ob zwischen dem $\Delta E$-Effekt u. der Magnetostriktion eine Beziehung besteht, wurden Messungen nach LICHTENBERGER (Ann. Physik [5] 15. [1932], 45.) an Einkristallblättchen von Invar durchgeführt. Aus der Kurve ist ersichtlich,

daß sie in bezug auf die Richtung [110] symmetrisch verläuft, entlang der der $\Delta E$-Effekt seien stärksten Wert mit 18% erreicht. $\Delta E$ ist prakt. Null nach den Richtungen [100] u. [110], eine parallel, die andere senkrecht zur Blättchenebene. Aus den Messungen ergibt sich, daß der mittlere $\Delta E$-Effekt in der (100)-Ebene eines Invareinkristalls einen Wert von etwa 5,3% erreicht in guter Übereinstimmung mit Messungen von Köster. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 904—06. 3/11. 1948.) Gottfried. 200

**Robert Cabarat, Léon Guillet und René Le Roux,** *Einfluß der physikalisch-chemischen Konstitution der Kupfer-Zink-Legierungen auf die Elastizitätseigenschaften.* Bei der Best. des Youngschen Elastizitätsmoduls E u. der inneren Reibung von Cu-Zn-Legierungen mit Hilfe des App. nach Cabarat bei gewöhnlicher Temp. zeigte die $\beta$-Phase eine Erniedrigung der Maxima der inneren Reibung entsprechend der Zus. der Legierung. Alle Legierungen von 48,8% Zn enthielten nach der mkr. Prüfung nur wenig $\gamma$- u. $\varepsilon$-Phase. Bei der $\gamma$-Phase ist die innere Reibung nicht herabgesetzt, während E ein absol. Maximum aufweist. Die Ergebnisse entsprechen genau dem Verh. der Cu-Sn-Legierungen (vgl. C. 1949. I. 533), die Abnahmen folgen einem der elektr. Leitfähigkeit analogen Gesetz. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 681—83. 4/10. 1948.) Sander. 200

## $A_7$. Gleichgewichte. Kinetik.

**Frederick R. Duke,** *Reaktionen gleichgeladener Ionen.* 1. Mitt. *Ein neutrales Zwischenprodukt bei der Oxydation mit Alkalipermanganat.* Die Zers. von Alkalipermanganat zu Manganat kann stöchiometr. durch die Gleichung $4MnO_4^- + H_2O \rightarrow 4MnO_4^- + HO + 4H^+$ ausgedrückt werden, die in 4 stufenweise verlaufende Rkk. zerlegt wird. Als 1. Stufe bildet sich ein Gleichgewicht, das durch die Gleichung $MnO_4^- + H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + HO + H^+$ (I) dargestellt wird. Als die langsamste Stufe der Zers. wurde die Verb. der beiden OH-Radikale angenommen, $OH + OH \rightarrow H_2O_2$. Dann folgt: $MnO_4^- + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + MnO_4^- + H^+$ und als letzte Stufe $HO_2 + MnO_4^- \rightarrow O_2 + MnO_4^- + H^+$. Die Gleichgewichtsnatur der Rk. I wurde durch eine Anzahl sorgfältig ausgewählter Verss. geprüft, aus denen hervorgeht, daß das Vorhandensein der nach I entstandenen Prodd. die Zers. beeinflußt. Kurven zeigen die Abhängigkeit der Zerfallsergebnisse des Alkalipermanganats bei konst. Temp. u. Hydroxylionenkonz. von der Ggw. des wechselnden Gch. an Manganationen. Sauerstoff hingegen hat keinen Einfl. auf das Ergebnis der Zers. des Alkalipermanganats. Das Ergebnis läßt keine Entscheidung darüber, ob das Gleichgewicht homogen oder heterogen ist, zu. Auf jeden Fall ist eine reduzierend wirkende Subst. vorhanden. Durch die Wrkg. des gebildeten OH-Radikals wird ein negativ geladenes Ion leicht oxydiert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3975—78. Dez. 1948. East Lansing, Mich.) Braschos. 221

**H. J. Breitner,** *Rhythmische Kristallisation beim Gefrieren von Wasser.* Mikroskop. wurde das Gefrieren von reinem W. u. von Elektrolytlsgg. verschied. Konzz. untersucht. Es ergab sich ganz allgemein, daß der Habitus der Kristalle von der Kristallisationsgeschwindigkeit u. der Salz- bzw. Fremdstoffkonz. abhängig ist. Weitgehend unabhängig dagegen scheint er von dem chem. Charakter der gelösten Substanz zu sein, soweit es sich um Elektrolyte u. niedermolekulare Substanzen handelt. Es wird eine mögliche Erklärung für das Entstehen der Verzweigungen der Eiskristalle gegeben. (Kolloid-Z. 111. 80—82. Nov. 1948. Uffeln.) Gottfried. 221

**Artur Kutzelnigg,** *Rhythmische Entmischung.* Nach Beobachtungen an Rückständen von der Auslaugung techn. Schwefelbariumschmelzen, die nach einiger Zeit eigenartige Entmischungen zeigten, werden Verss. hierzu beschrieben. Eine Mischung aus *Schwerspatmehl* u. 10% *Reduktionskohle* (Korngröße unter 0,1 mm) zeigt, wenn sie in einem zylindr. Gefäß einer ständigen Erschütterung ausgesetzt wird, eine deutlich sichtbare dunkle horizontale Streifung, deren Abstand ca. 1 mm beträgt. Diese Erscheinung, die sich auch an Mischungen aus Schwertspatmehl u. 10% *Zinksulfidleuchtfarben* beobachten läßt, wird als rhythm. Entmischung bezeichnet. Ihr wird allgemeine Bedeutung zugeschrieben. (Kolloid-Z. 111. 82—83. Nov. 1948. Homberg.) Lafferenz. 221

**F. Faltis und Edeltraud Adler,** *Allgemeine Konstruktion und Volumberechnung der geometrischen Körper, in deren Eckpunkten die Substituenten sitzen, mit besonderer Berücksichtigung der Koordinationszahl 8.* Inhaltlich ident. mit der C. 1949.

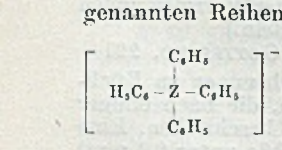
II. 494 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. II b 157. 292—93. 1948. Wien, Univ., Pharmazeut. Chem. Inst.) Herr. 223

**A. K. Babko,** *Die Abhängigkeit der Zusammensetzung komplexer Gruppen in Lösung von den Konzentrationsbedingungen.* Allg. Betrachtungen über die stöchiometr. Zus. von Komplex-Ionen, die in einem dreieckigen Diagramm (Lösungsm., Zentral-Ion, koordiniertes Ion) dargestellt werden können. Es werden die Grenzen der Anwendbarkeit des Verf. von Job (Ann. Chimie 9. [1928] 113.) bei der Best. der Zus. von Komplexgruppen in der Lsg. an prakt. Beispielen aufgezeigt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 816—22. Mai 1948. Inst. für allg. u. anorg. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Kirschstein. 223

**W. G. Tronew** und **W. N. Tschulkow,** *Über die thermodynamische Grundlage des Prinzips der Trans-Wirkung.* Elektrostat. Überlegungen sind zur quantitativen Deutung der Trans-Wrkg. (das Zentralatom ist an der dem Liganden entgegengesetzten Seite am reaktionsfähigsten) in Komplexverbb. nicht ausreichend, vielmehr sind nach Ansicht der Vff. thermodynam. Zusammenhänge zwischen Zentralatom u. Liganden sowie innerhalb der Liganden für die Transwrkg. maßgebend. Ordnet man die komplexbildenden Liganden nach der Stärke ihrer Transwrkg., so ergibt sich die gleiche Reihenfolge ($CN > C_2H_4 > NO_2 > J > Br > Cl > NH_3 > H_2O$), wie nach der Größe ihrer freien Bildungsenergie. Diese Tatsache sowie die Reduzierbarkeit gewisser Komplexe durch H oder $H_2$ lassen bei gründlicherer experimenteller Erforschung der Umlagerungen in Komplexen eine Bestätigung der These der Vff. erwarten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 545—48. 11/12. 1948. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Hochdruck-Labor.) Kirschstein. 223

**Franz Hein,** *Löslichkeit von Innerkomplexen in Neutralsalzlösungen.* Vf. stellt fest, daß die an sich geringe Löslichkeit von Cr- u. Co-Glycinen durch Zusatz von Neutralsalzen erhöht wird. Der Effekt ist um so größer, je schwerer das in dem jeweiligen Neutralsalz vorliegende Anion bzw. Kation ist u. eine je größere Ladung das betreffende Kation trägt. Untersucht wurde die Wrkg. von $NaNO_3$, $KNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $LiCl$, $NaCl$, $KCl$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $HBr$, $LiBr$, $NaBr$, $KBr$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$, $LaBr_3$, $ThBr_4$, $NaJ$, $KJ$, $CaJ_2$, $SrJ_2$, $BaJ_2$. Die Beobachtungen lassen sich auf Grund der modernen elektrostat. Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung deuten und stützen gleichzeitig die Annahme des Vf. von einer elektrostat. Bindung innerhalb des Aminosäurekomplexes. Auch die Bldg. von Molekülverbb. wird in Erwägung gezogen. (Forsch. u. Fortschr. 24. 22. Nov. 1948. Jena, Univ.) Levi. 224

**Georg Wittig** und **Georg Keicher,** *Über metallorganische Komplexverbindungen.* Aus Al-Triphenyl u. Phenyl-Li bildet sich in äther. Lsg. unter Aufsieden die metallorgan. Komplexverb. $[(C_6H_5)_4Al]Li$, die so beständig ist, daß das gebundene Phenyl-Li nicht mehr mit Benzophenon reagiert. Es vermag sich auch nicht mehr mit dem zum Gilman-Test. benutzten Michlerschen Keton umzusetzen. Man kann daher mit diesem Tüpfelreagens die Bildg. von Koordinationsverbb. aus Li-organ. mit anderen metallorgan. Verbb. titrimetr. verfolgen. — Auf entsprechendem Wege können auch $[(C_6H_5)_4B]Li$, $[(C_6H_5)_3Zn]Li$ u. $[(C_6H_5)_3Be]Li$ dargestellt werden, alles farblose, in Ä. lösl. Prodd., deren Komplexbeständigkeit vom Al zum Be in der genannten Reihenfolge abnimmt. Bes. stabil sind die Komplexe mit Al u. B als Zentralatom (Z), die eine stabile Elektronenachterschale im Sinne von Durchdringungskomplexen ausbilden: Das Phenyl-Li hat seine Additionsfreudigkeit verloren, da das Elektronendublett im Anion. Phenyl, dem die metallorgan. Verb. ihren Rk.-Fähigkeit, z. B. gegenüber Benzophenon, verdankt, durch Bindung an das Koordinationszentrum Al oder B engagiert ist. Dagegen setzen sich die Komplexverbb. mit Säurechloriden um, z. B. $[(C_6H_5)_4Al]Li + C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl = (C_6H_5)_3Al + C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + LiCl$. (Naturwissenschaften 34. 216. 1947, herausgeg. April 1948. Tübingen, Univ., Chem. Inst.) B. Reuter. 224



**Wiktor Jakób,** *Über die Komplexverbindungen.* 2. Mitt. Die zur heutigen Vorstellung von den Komplexverbb. führenden Theorien von G. Lewis, I. Langmuir u. W. Kossel sowie die Thermodynamik der chem. Bindung u. Koordination in Raumgittern der Salze werden kurz besprochen. (Wiadomości chem. 2. 153—59. Juli/Aug. 1948. Schles. T. H.) Freytag. 224

**F. Kunze,** *Über den Zusammenhang von Aktivierungsenergie und Aktionskonstante bei heterogenen Reaktionen.* Ident. mit der C. 1948. E. 548. referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 267—71. 1948. Wien. Univ., I. Chem. Labor.) Herr. 225

**A. A. Grinberg** und **B. S. Orlowa,** *Über die Wechselwirkung der zweiwertigen Platinverbindungen mit Jod.* Für ihre theoret. Überlegungen benutzen Vff. die Rk.: $PtCl_6^{--} + 2J \rightleftarrows PtCl_4^{--} + J_2 + 2Cl^-$, und beschränken sich bewußt auf die Oxydations-Reduktionswrkg. zwischen Chlorplatinat und KJ. Die Gleichgewichtskonstante obenstehender Rk. findet man aus den Potentialen der Systeme: $PtCl_6^{--} + 2\ominus \rightleftarrows PtCl_4^{--} + 2Cl^-$ und $J_2 + 2\ominus \rightleftarrows 2J^-$. Das Potential des Pt-Syst. ist 0,758, das des J-Syst. 0,540 V. Aus der Gleichung der Gleichgewichtskonstante berechnet sich diese für $[Cl^-] = 1$ zu $K \cong 10^7$. Diese Größe besagt, daß die Rk. zwischen äquivalenten Mengen Chlorplatinat und J prakt. nicht stattfinden kann. Diese theoret. Überlegung gibt aber nicht die Versuchsverhältnisse getreu wieder, da in den Verss. die Annahme gemacht wird, daß die Wechselwrkg. zwischen den Ionen $PtCl_4^{--}$ und $PtCl_6^{--}$ einerseits u. den J-Ionen andererseits nicht stattfindet. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß im Falle einer tatsächlichen Oxydation des Ions $PtCl_4^{--}$ zunächst nicht das Ion $PtCl_6^{--}$, sondern das Ion $PtCl_4J_2^{--}$ sich bilden müßte. Das Potential des entsprechenden Syst. muß kleiner als das Potential des Chlorplatinat-Syst. sein. Es liegt wahrscheinlich zwischen 0,76 V (Potential des Cl-Platinat-Syst.) und 0,39 V (Potential des J-Platinat-Syst.). Nimmt man an, daß der Ersatz der Cl-Koordinate durch die J-Koordinate das Potential um die Größe $(0{,}76 - 0{,}39)/3 \cong 0{,}12$ V erniedrigt, so wird das n. Potential des Syst. $PtCl_4J_2^{--} + 2\ominus \rightleftarrows PtCl_2J_2^{--} + 2Cl^-$ etwa 0,64 V betragen. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist hier E = 0,64 V die untere Grenze des tatsächlichen Potentials. Man kann es durch folgendes Schema veranschaulichen: $3PtCl_4J_2^{--} \rightleftarrows 2PtCl_6^{--} + PtJ_6^{--}$. Diese Überlegungen weisen auf ein prakt. kaum durchführbares Titrieren hin. Die betrachteten Beziehungen sind für den Fall charakterist., wenn im Syst. wenig J-Ionen anwesend sind, z. B. beim Oxydieren des Chlorplatinats mit alkoh. J-Lsg. Wendet man eine Lsg. von J in KJ an, so steigt die Oxydierbarkeit des Chlorplatinats durch J mit dem Erhöhen der Konz. des KJ, mit der Temperaturerhöhung u. mit der Rk.-Dauer. Für den Grenzfall (Jod-Platinit) ist ein annäherndes quantitatives Titrieren möglich, da das Potential des Systems $PtJ_6^{--} + 2\ominus \rightleftarrows PtJ_4^{--} + 2J^-$ 0,39 V beträgt, während das Potential des J-Syst. wesentlich höher (bei 0,54 V) liegt. Abschließend betrachten Vff. die Lsgg. von *J* in *HBr*, *KCl* u. *KCNS*. Im experimentellen Teil beschreiben Vff. die Wechselwrkg. zwischen $K_2PtCl_4$ und alkoh. J-Lsg., zwischen $K_2PtCl_4$ und J + KJ sowie das Syst. $[Pt(NH_3)_2Cl_2] + J_2 + 2Cl^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_2Cl_4] + 2J^-$. Auch die Wechselwrkg. zwischen den geometr. isomeren Jodiden $Pt(NH_3)_2J_2$ und J sowie die Wechselwrkg. zwischen *Br-Platinit* und *Rhodan-Platinit* des *K* mit *J* werden an Hand von aufschließenden Verss. und potentiometr. Kurvenmaterial behandelt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1083—94. Nov. 1948. Leningrad, Technol. Lensowjet-Inst., Lehrstuhl für allg. Chem.) Steinberg. 225

**W. W. Wojewodski,** *Zur Frage der Beschleunigung der langsamen Oxydationsreaktion des Wasserstoffs mit Wasserdämpfen.* Die von Wilburn u. Hinshelwood angeführte Deutung der Wirkung des $H_2O$ auf die langsame Oxydation des $H_2$ in mit KCl behandelten Röhren, die darin besteht, daß das an der Wand adsorbierte $H_2O$ den Kettenabbruch so verändert, daß die Wand nicht mehr so wirksam ist, wird vom Vf. durch eine andere ersetzt. Wenn die autokatalyt. Rk. $HO_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH$ in homogener Phase den aus den Experimenten gewonnenen Werten zugeordnet wird, so stimmen die berechneten u. gefundenen Werte für das Verhältnis der Rk-Geschwindigkeiten mit u. ohne $H_2O$ (T = 570° C) besser überein als bei Wilburn u. Hinshelwood. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 457—60. April 1948. Moskau, Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Elementarprozesse.) Helms. 225

**W. I. Wesselowski,** *Der Mechanismus der photoelektrochemischen Prozesse an der Ag . $Ag_2O$-Elektrode.* Vf. untersucht die photogalvan. reagierenden Komplexe von anod. polarisierten *Ag* · $Ag_2O$-Elektroden in alkal. Lsg. sowie die spektrale Empfindlichkeit des photoelektrochem. Prozesses, deren langwellige Grenze bei etwa 900 m$\mu$ liegt, worauf sie bis etwa 765 m$\mu$ linear ansteigt u. einen konstanten Wert bei etwa 610 m$\mu$ erreicht. Vf. gibt ein Reaktionsschema, als dessen letzte Stufe die Abscheidung von $\frac{1}{2}O_2$ erscheint u. vergleicht abschließend die Ergebnisse mit dem heterogen sensibilisierten Syst. der Zn · ZnO · OH-Elektrode der

vorhergehenden Arbeit (vgl. C. 1948. II. 806). Während hier zur Zerlegung eines Mol. $H_2O$ 1 Quant ($h\nu_0$ = 3,2 eV) genügt, sind bei der Ag-Elektrode hierzu 2 Quanten ($h\nu_0$ = 1,35 eV) erforderlich. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1302—11. Nov. 1948. Moskau, Phys. Chem. Karpow-Inst.)

Amberger. 226

**Radislav Domanský**, *Über die UV-Strahlung bei der anodischen Oxydation des Aluminiums.* Die bei anod. Oxydation von *Al* auftretende *UV-Strahlung* wurde nachgewiesen u. gemessen sowie die Bedingungen ihrer Entstehung untersucht. Die Al-Anode überzieht sich unter gewissen Voraussetzungen mit einer Oberflächenschicht von geringer Leitfähigkeit, wodurch eine deutliche Minderung der Stromstärke hervorgerufen wird. In sauren Lsgg. wird diese Schicht abgelöst, so daß kein Absinken der Stromstärke, aber auch keine UV-Strahlung beobachtbar ist. In 0,1n Lsgg. von *NaOH*, $Na_2CO_3$, $Na_2B_4O_7$, *KCN* u. $NaNH_4HPO_4$ hingegen tritt UV-Strahlung auf. Eine geringere Intensität derselben ist bei Verwendung von 0,1n $Na_2SO_4$-, von noch geringerer in 0,1n $H_2SO_4$-Lsg. feststellbar. In 0,1n *NaCl*-, $NaNO_3$-, *HCl*-, $HNO_3$-, $(COOH)_2$-, $K_4Fe(CN)_6$-, $K_3Fe(CN)_6$- u. $NH_4CNS$-Lsgg. wurde keine Strahlung nachgewiesen. Aus allen Beobachtungen geht die Richtigkeit der Theorie von R. Audubert hervor, daß Voraussetzung für die Entstehung von UV-Strahlung die Bldg. nichtleitender Schichten auf der Al-Anode ist. (Sborník Vysoké Školy Technické Dra Edvarda Beneše Brně [Trans. Dr. Edvard Beneš techn. Univ. Brno] 17. 103—22. 1948. Brno, Ed. Beneš-T. H., Inst. f. theoret. u. physikal. Chemie.) Freytag. 226

**M. Narasimhasastri**, *Über die durch das Oxalation katalysierte Reaktion zwischen Vanadaten und aromatischen Aminen. Anilin, Dimethylanilin, Paratoluidin, α-Naphtylamin, Diphenylamin, Diphenylbenzidin* und *Benzidin* werden in schwefelsaurer Lsg. mit bestimmten Mengen von 0,1n-Vanadat-Lsg. versetzt und die Zeit, die bis zum Auftreten einer bestimmten Farbe vergeht, verglichen mit der Zeit, die bis zum Auftreten eines entsprechenden Farbtons, nachdem den Lsgg. soviel einer Oxalat-Lsg. zugesetzt war, die einer Gesamtkonz. von $1 \cdot 10^{-2}$n bzw. $0,5 \cdot 10^{-2}$n entspricht. Nach Zusatz der Oxalat-Lsg. trat die Färbung in allen Fällen schneller auf als ohne Zusatz. (Current Sci. 17. 327. Nov. 1948. Walthair, Andhra Univ., Chem. Labor.) Werner Albrecht. 227

**Ju. Ss. Terminassow** und **M. Ss. Beletzki**, *Röntgenographische Untersuchung der Struktur des Nickelskelettkatalysators.* Vff. untersuchen röntgenograph. den nach der Auflösung der $Ni_2Al_3$-Legierung in NaOH-Lsg. verbleibenden *Ni*-Skelettkatalysator u. finden, daß er aus dispersen Ni-Kristallen der hexagonalen Modifikation besteht; a = 2,56 Å, c = 4,16 Å. Dagegen liegt Ni nach der Selbstentzündung des Pulvers in der kub. Modifikation vor u. enthält noch NiO als Beimischung. Im Ni-Kristallgitter ist $H_2$ gelöst enthalten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 411—13. 1/12. 1948.)

v. Füner. 227

## B. Anorganische Chemie.

**N. A. Wassilenko**, *Untersuchung der Löslichkeiten im System Ammoniumsulfat—Ammoniumsulfit—Ammoniumbisulfit—Wasser.* 1. Mitt. *Das ternäre System Ammoniumsulfat—Ammoniumbisulfat—Wasser.* Die erhaltenen Untersuchungsergebnisse über das ternäre Syst. $(NH_4)_2SO_4$—$NH_4HSO_3$—$H_2O$ u. der binären Systeme. $(NH_4)_2SO_4$ — $H_2O$ u. $NH_4HSO_3$ — $H_2O$ sind auf Grund der visuell-polytherm. Meth. (I) erhalten worden. Das binäre Syst. $NH_4HSO_3$ — $H_2O$ wurde im Intervall der Tempp. von + 30° bis zum vollkommenen Gefrieren des Syst. nach der I-Meth. untersucht. Die Polytherme des Syst. besteht aus 2 Ästen: Eis und $(NH_4)_2S_2O_5$. Dem kryohydrat. Punkt mit den festen Phasen Eis und $(NH_4)_2S_2O_5$ entspricht ein Geh. an 60,5% $NH_4HSO_3$ in der Lsg. und die Temp. —31°. Nach derselben Meth. wurde das Syst. $(NH_4)_2SO_4$ — $H_2O$ im Temp.-Intervall von + 30° bis zum vollständigen Gefrieren untersucht. Die Polytherme besteht aus 2 Kurven: Eis und $(NH_4)_2SO_4$. Dem kryohydrat. Punkt mit den festen Phasen $(NH_4)_2SO_4$ und Eis entspricht die Zus.: 39,25% $(NH_4)_2SO_4$ 60,75% $H_2O$ u. die Temp. —19,0°. Das aus 3 Komponenten bestehende Syst. wurde ebenfalls im Temp.-Intervall von + 30°

bis zum vollständigen Gefrieren untersucht. Die Polytherme dieses Syst. ist durch Sättigungsfelder charakterisiert $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2S_2O_5$ und Eis. Doppelsalze und feste Lsgg. konnten hier nicht festgestellt werden. Dem 3fachen kryohydrat. Punkt mit den festen Phasen $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2S_2O_5$ u. Eis entspricht die Zus.: 50,5% $NH_4HSO_3$, 10,0% $(NH_4)_2SO_4$ u. die Temp. 34,5°. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 917—26. Sep. 1948.) Steinberg. 243

**Je. P. Dergunow** und **A. G. Bergman**, *Komplexbildung zwischen den Fluoriden der Alkalimetalle und der Metalle der vierten Gruppe.* Bei der Unters. der bin. Systeme KF—$ThF_4$ u. RbF—$ThF_4$ wurde die Bldg. von folgenden Komplexen festgestellt: $Me^I_3[ThF_7]$ (I); $Me^I[ThF_5]$ (II) u. die bisher nicht bekannten $Me^I[F \cdot 3\,ThF_4]$ (III). Wurde K durch Rb ersetzt, so wurde I beständiger, II unbeständiger. Mit *NaF* u. *LiF* wurde keine Komplexverb. vom Typ I erhalten. Die Komplexe vom Typ III wiesen auf den Schmelzdiagrammen so scharfe Maxima auf, wie sie für bin. Salzsysteme bisher nicht bekannt waren. Hieraus u. aus dem Fehlen des Komplexes $Me^I_2[ThF_6]$ ist zu schließen, daß die II-Komplexe eine andere Struktur aufweisen als $(NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4$ F. III ist schwerer schmelzbar als II. Seine Beständigkeit nimmt zu, wenn K durch Rb ersetzt wird. Die visuell-polyterm. Analyse von KF—ThF—RbF ergab, daß die Komplexe I, II u. III eine lückenlose Reihe fester Lsgg. bilden. Das Grunddreieck von KF—ThF—RbF enthält 3 Tetragone u. 1 Dreieck: KF—$K_3ThF_7$—$Rb_3ThF_7$—RbF; $K_3ThF_7$—$KThF_5$—$RbThF_5$—$Rb_3ThF_7$; $KThF_5$—$KF \cdot 3ThF_4$—$RbF \cdot 3ThF_4$—$RbThF_5$; $KF \cdot 3ThF_4$—$ThF_4$—$RbF \cdot 3ThF_4$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 391—94. 21/4. 1948. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Salzschmelzen.) Lebtag. 246

**A. M. Lukin**, *Über die Reaktionsformen der Schwefelsäure und ihrer einfachsten Derivate.* (*Zur Theorie des Sulfurierens.*) Die Frage nach der Struktur der Schwefelsäure ist bisher fast immer dahingehend beantwortet worden, daß sie als $H_2SO_4$ reagiere, während die Formel $H_2O \cdot SO_3$ nicht zutrifft. Beim Sulfurieren werden immer noch Angliederungen der $H_2SO_4$ an die zu sulfurierende organ. Verb. als Zwischenprodd. angenommen, obgleich man sie nicht hat isolieren können. Vf. macht darauf aufmerksam, daß beide Formen der Schwefelsäure bei verschied. Rkk. in Betracht zu ziehen sind u. bringt Beispiele dafür, daß auch die Schwefelsäure zu den „quasi-komplexen Verbb." zu zählen wäre: die Wrkg. der Schwefelsäure auf Polycycloketone, die zu Sulfaten oder Sulfonoxyden führt (je nach der Konz. der Schwefelsäure), ferner das Sulfurieren des Phenols durch verd. $H_2SO_4$, endlich des verschied. Verh. der Chlorsulfonsäure. Die Schwefelsäure reagiert demnach sehr ausgesprochen nicht einheitlich, sondern je nach den Versuchsbedingungen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 591—94. 1/5. 1948. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 253

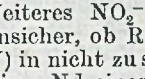
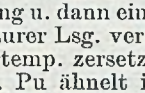
**D. S. Villars**, *Untersuchungen an Gasrußen.* 2. Mitt. *Grignard-Analyse.* (1. vgl. C. 1948. II. 172.) Sorgfältig getrocknete Proben von Handelsrußen sowie von experimentell hergestellten Rußen wurden in Xylol suspendiert u. mit bestimmten Mengen Grignard-Reagens ($CH_3MgJ$) umgesetzt. Das gebildete $CH_4$ wurde nach 20 Min. Kochzeit quantitativ erfaßt. Nicht umgesetztes Grignard-Reagens wurde sodann mit W. zers. u. das hierbei entstehende $CH_4$ gleichfalls gemessen. So wurden die im Ruß vorhandenen CO- u. OH-Gruppen unter der Annahme bestimmt, daß sie wie lösl. Carbonyl- u. Hydroxylverbb. reagieren. — Carbonyl-Sauerstoff scheint bei allen untersuchten Rußen den Hydroxyl-Sauerstoff um 13—30% zu übertreffen. — Da nur 26% des durch Analyse der flüchtigen Bestandteile ($H_2O$, $CO_2$, CO) nachgewiesenen Sauerstoffs durch Grignard-Analyse erfaßt werden, wird angenommen, daß der größere Sauerstoff-Anteil nach H. M. Smallwood in Form ätherartiger, chem. mehr oder weniger indifferenter Brückenbindungen zwischen den Kanten angeschnittener Graphitebenen vorliegt. Vgll. zwischen den verschied. in den flüchtigen Bestandteilen vorkommenden Sauerstofftypen deuten auf größenordnungsmäßige Zusammenhänge zwischen OH-Gruppen u. oberhalb 950° freiwerdendem W. hin. Da zwischen anderen Sauerstofftypen keine Beziehungen aufgefunden wurden, wird geschlossen, daß die Verteilung dieser Bindungsarten dem Temp.-Gleichgewicht zwischen 600 und 800° entspricht. — Aus Oberflächenmessungen mit $N_2$ u. Butan wird auf das Vorhandensein einer unimol. Sauerstoffschicht geschlossen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3655—59. Nov. 1948. U. S. Rubber Comp. Gen. Labor.) Knauel. 260

**Reinhard Nast**, *Über das Diarsin, $As_2H_4$.* Das aus einem gemischten Mg-Al-Arsenid mit verd. Säuren entwickelte Gas, das hauptsächlich aus $AsH_3$ besteht, wird in einem Stockschen Hochvakuumapp. fraktioniert. Dabei werden geringe Mengen von flüchtigem *Diarsin*, $As_2H_4$, erhalten, das in reinem Zustand außerordentlich zersetzlich ist. Es ist analog dem Diphosphin gebaut u. die Grundsubstanz der Kakodyle. Bei Tempp. über —100° zerfällt es in $AsH_3$ u. einen festen, roten Körper der Zus. $(As_2H)_x$, der offenbar eine echte stöchiometr. Verb. ist, obwohl analyt. stets ein gewisser H-Überschuß beobachtet wird. Vf. führt das darauf zurück, daß die Verb. etwas $AsH_3$ adsorbiert enthält. Bei Tempp. über + 150° zerfällt $(As_2H)_x$ im Hochvakuum in elementares As, $AsH_3$ u. $H_2$. (Chem. Ber. 81. 271—77. Mai 1948. München, Techn. Hochschule, Anorgan.-chem. Labor.)
B. Reuter. 265

**William H. Schechter, Harry H. Sisler** und **Jacob Kleinberg**, *Die Absorption von Sauerstoff durch Natrium in flüssigem Ammoniak: Beweis für die Existenz von Natriumsuperoxyd.* Es wird eine App. für Tieftemp.-Unterss. u. ihre Anwendung auf die Gasabsorption in Lsgg. von fl. $NH_3$ beschrieben u. bes. die $O_2$-Aufnahme in Na-Lsgg. in $NH_3$ bei —77° quantitativ untersucht, wobei die $O_2$-Aufnahme in verschied. konz. Lsgg. der Bldg. einer Verb. der ungefähren Zus. $NaO_2$ entsprechen würde u. die Existenz dieser bei —33° nicht nachweisbaren Verb. bei —77° als gesichert gelten kann. Bei der Analyse des nach Abdest. des $NH_3$ erhaltenen Prod. wird etwa die Hälfte des dem $Na_2O_2$ entsprechenden $O_2$-Vol. frei. Das nach dem Abdampfen des $NH_3$ erhaltene deutlich heterogene Rk.-Prod. scheint aus einer weißen u. gelben Komponente zu bestehen, in welchem Zusammenhang auf die Analogie mit der gelben Farbe des $KO_2$ hingewiesen wird. (J. Amer. chem. Soc. 70. 267—69. Jan. 1948. Lawrence, Kansas, Univ., Chem. Labor.) K. Karbe. 274

**Hisaichi Arakawa**, *Die Trennung und Reinigung der Seltenen Erden aus Monazit.* 1. Mitt. Ein präparativer Trennungsgang für die Anreicherung von Th u. von Ceriterden. Die gewonnenen Erfahrungen werden wie folgt zusammengefaßt: Th-freie Ceriterden lassen sich aus der Lsg. des Monazits mit 93%ig. Ausbeute als Doppelsulfate fällen. Das Verf., Th aus einem Filtrat zu fällen, aus dem bereits 63% der Ceriterden abgeschieden sind, gibt bessere Ergebnisse als die direkte fraktionierte Fällung der Monazitlösung. Ce läßt sich aus einer Lsg. als Ce-IV-Ammoniumdoppelsulfat mit 92—96%iger Reinheit u. 70—75% Ausbeute abscheiden. Bei dieser Trennung wird maximale Reinheit dann erreicht, wenn gerade soviel $NH_3$ zugegeben wird, daß die gelbe Farbe des $Ce^{4+}$ aus der Lsg. eben verschwindet. (Bull. chem. Soc. Japan 21. 43—48. Dez. 1948. [Orig.: engl.] Tokyo, Univ., Fac. of Science, Chem. Inst., Tokyo, Noguchi Inst.) Weigel. 303

**B. G. Harvey**, *Die Aktiniden und die Chemie des Plutoniums.* Vf. behandelt zunächst die Frage der Stellung der Elemente Ac—U u. der Transurane im Period. Syst.: Die zuerst von Seaborg aufgestellte Theorie, die Elemente vom Ac an bildeten eine den Lanthaniden entsprechende Gruppe, die durch Auffüllung des 5f-Niveaus zustande kommt u. deshalb als „*Aktinidengruppe*" bezeichnet wird, findet ihre Stütze in den Spektren u. einigen chem. Eigg. dieser Elemente. Vf. geht dann auf die Chemie des Pu ein. Der Inhalt dieses Teils stimmt im wesentlichen mit dem der in C. 1948. II. 474. referierten Arbeit des Vf. überein. Darüber hinaus enthält vorliegende Arbeit folgendes: Nach Seaborg enthält Pechblende 1 Teil Pu in $10^{14}$. — Pu kommt drei-, vier-, fünf- u. sechswertig vor. In salzsaurer Lsg. können Pu (III), Pu (IV), Pu (V) u. Pu (VI) nebeneinander im Gleichgew. existieren. Der Pu(V)-Geh. ist dabei im allg. sehr gering, doch ergibt sich an Hand von Messungen des Absorptions-Spektr., daß in sehr verd. HCl 35% des vorhandenen Pu im fünfwertigen Zustand vorliegen. Die Disproportionierungskonstante für das Gleichgew. $3Pu(IV) \rightleftharpoons 2Pu(III) + Pu(VI)$ beträgt bei 25° in 1,545 mol. HCl $1 \cdot 10^{-4}$ u. in 0,183 mol. HCl 6,9. Sie ist umgekehrt proportional der fünften Potenz der Säurekonz. u. bei 70° 300—4000mal größer als bei 25°. Bei niedrigeren HCl-Konzz. tritt Pu (V) in beträchtlichen Mengen auf. Um die Bldg. von koll. Pu (IV) zu vermeiden, werden Mischungen von Pu (III) u. Pu (VI) benutzt. Die Gleichgew.-Konstante für das Gleichgew. $Pu(III) + 2Pu(VI) \rightleftharpoons 3Pu(V)$ beträgt 8,1 u. 0,59 in 0,1081 mol. u. 0,0615 mol. HCl. Die Konz. von Pu (IV) ist unter diesen Bedingungen sehr gering. Pu (V) liegt in Lsg. vermutlich als Oxyion $PuO_2^+$ vor, das sich vom sechswertigen $PuO_2^{++}$-Ion nur durch die Ladung unterscheidet. Das analoge $UO_2^+$-Ion ist viel weniger stabil als das $PuO_2^+$-Ion. — Lsgg. von Pu (III)-Sulfat mit Alkalisulfat geben auf A.-Zugabe Ndd. von kristallinen Doppelsalzen der allg. Formel $RPu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, wobei R = Cs, Rb oder $NH_4$ sein kann. Die

Cs- u. Rb-Salze sind lavendelblau, das $NH_4$-Salz etwas intensiver blaßblau. In Abwesenheit von H werden etwa 3% der Salze pro Stde. zu Pu (IV) oxydiert. In der Lanthanidenreihe existieren analoge Verbb., z. B. $NH_4La(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Außerdem sind Doppelsalze der Zus. $R_5Pu(SO_4)_4$ mit R = K u. Tl (I) bekannt. Ihre Eigg. sind bisher noch nicht beschrieben. — Pu (III) wird zu Pu (IV) durch milde Oxydationsmittel wie $O_2$ oder auch langsam durch $Cl_2$ in saurer Lsg. oxydiert, ferner in der Hitze durch $NO_3^-$-Ionen oder bei Zimmertemp. durch konz. $HNO_3$. Die Oxydation durch $NO_3^-$-Ionen scheint autokatalyt. zu sein. Vermutlicher Mechanismus: 1. $2Pu^{3+} + NO_3^- + 2H^+ \rightarrow 2Pu^{4+} + NO_2^- + H_2O$. 2. $NO_2^-$ reagiert mit weiterem $Pu^{3+}$ nach $Pu^{3+} + NO_2^- + 2H^+ \rightarrow 2Pu^{4+} + NO + H_2O$. 3. Weiteres $NO_2^-$ wird gebildet nach $2NO + NO_3^- + H^+ + H_2O \rightarrow 2HNO_2$. Es ist unsicher, ob Rk. 2 oder 3 geschwindigkeitsbestimmend ist. — Mit $H^2O_2$ bildet Pu (IV) in nicht zu saurer Lsg. zunächst eine rotbraune Färbung u. dann einen grünen flockigen Nd. eines Peroxyds, das bei Fällung aus schwefelsaurer Lsg. vermutlich die Zus. $Pu_2O_7 \cdot xSO_4$ ($x \sim {}^2/_3$) hat. Beim Stehen bei Zimmertemp. zersetzt sich die Verb. u. verändert ihr Aussehen: $PuO_3 \cdot {}^1/_3SO_4$ entsteht. Pu ähnelt in dieser Beziehung Th. Pu (VI) wird durch $H_2O_2$ in 0,5 mol. HCl zu Pu (V) reduziert, das dann zu Pu (IV) u. Pu (VI) disproportioniert. Auch Pu (III) wird gebildet, u. zwar durch Red. von Pu (IV) mit $H_2O_2$ u. durch Disproportionierung von Pu (V). In 0,5 mol. HCl ist Pu (III) das Hauptprodukt. Andererseits oxydiert $H_2O_2$ Pu (III) zu Pu (IV), so daß letzten Endes $H_2O_2$ katalyt. reduziert wird. Fügt man zu einer Pu (IV)-haltigen Lsg. nur sehr geringe Mengen $H_2O_2$ zu, so fällt kein Peroxyd, sondern es entsteht ein brauner, auf Zusatz von mehr $H_2O_2$ ein roter Komplex. Die Gleichgeww. dieses Syst. werden durch Messung der Absorptionsspektren bestimmt. Der braune Komplex hat die Struktur *Pu-OO-Pu-OH*$^{5+}$ oder  , der rote *HO-Pu-OO-Pu-OOH*$^{5+}$ oder  . — Pu (VI) kann als *Na-Plutonylacetat* in Form tetraedr. Kristalle gefällt werden, allein oder auf einem Träger von Na-Uranylacetat, mit dem es Mischkristalle bildet. — Pu (VI)-haltige Lsgg. werden allmählich durch die Einw. der Prodd. ihrer eigenen α-Strahlung reduziert. Die Red.-Geschwindigkeit ist in bezug auf die Pu (VI)-Konz. nullter Ordnung, in bezug auf die Gesamt-Pu-Konz. erster Ordnung. — Mit Alkalien bilden Pu (VI)-Lsgg. Plutonate, entsprechend den Uranaten. Man kann Pu (VI) als *Ba-Plutonat* ausfällen, dessen Löslichkeit von 35 mg/Liter 15 Min. nach Fällung auf 12 mg/Liter 14 Stdn. nach Fällung zurückgeht in einer Lsg., die 0,025 mol. an $Ba^{++}$ u. 0,1 mol. an $OH^-$ ist. — Außer durch die bereits früher (l.c.) genannten Reagentien kann Pu (IV) auch durch $HClO_4$ bei 170° schnell u. vollständig zu Pu (VI) oxydiert werden. — Wenn es wohl auch nicht möglich ist, Pu (IV) zu Pu (VI) reversibel an einer Elektrode zu oxydieren, so findet doch die Red. von $PuO_2^{++}$ in $HClO_4$-haltiger Lsg. bei einem Potential sehr nahe dem der Pu(III)-Pu(IV)-Kette in $HClO_4$ statt. In 0,5 mol. HCl beträgt das Potential der Pu(IV)-Pu(VI)-Kette —1,006 V. Dadurch, daß die Potentiale der beiden Ketten nahezu gleich sind, ist erklärlich, daß Pu in allen Wertigkeiten in merklichen Konzz. im Gleichgew. nebeneinander beständig ist. — Außer mit $KMnO_4$ kann Pu auch mit Cerisulfat titriert werden, wenn man es zuvor mit Zn-Amalgam in einer $CO_2$-Atmosphäre in $H_2SO_4$-haltiger Lsg. zu Pu (III) reduziert. Der Endpunkt der Titration wird potentiometr. bestimmt. (Nucleonics 2. Nr. 4. 30—40. April 1948. Chalk River, Ontario, National Res. Council of Canada, Div. of Atomic Energy.)

B. Reuter. 341

**Abani K. Bhattacharya** und **Harish C. Gaur**, *Physikochemische Untersuchungen der Zusammensetzung komplexer Ferro- und Ferricyanide.* 3. Mitt. *Konduktiometrische Untersuchungen der Zusammensetzung von Kupferferrocyanid.* (2. vgl. C. **1947**. E. 673.) Die Zus. von Kupferferrocyanid wurde mittels konduktometr. Titration von $CuSO_4$ u. Kaliumferrocyanid untersucht u. die Ergebnisse auf Grund der Schlüsse früherer thermometr. u. potentiometr. Titration diskutiert. (J. Indian chem. Soc. 25. 27—32. Jan. 1948. Agra, Agra Coll., Chem. Labor.) v. Harlem. 354

**Abani K. Bhattacharya** und **Harish C. Gaur**, *Physikochemische Untersuchungen über die Zusammensetzung von komplexen metallischen Ferro- und Ferricyaniden.* 4. Mitt. *Thermometrische Untersuchung der Zusammensetzung von Kadmiumferrocyanid.* (3. vgl. vorst. Ref.) Kadmiumferrocyanid wurde unter Verwendung von Lsgg. in W. bzw. W.-u.-A. nach der thermometr. Meth. untersucht. Die Zus. entspricht ungefähr $K_2CdFe(CN)_6$, sie wird durch Faktoren wie Hydrolyse u. Adsorption be-

einflußt. Das durch konduktometr. Unters. von Kolthoff (Z. analyt. Chem. 62. [1923] 209.) erhaltene $K_2Cd_3[Fe(CN)_6]_2$ wurde nicht beobachtet. (J. Indian chem. Soc. 25. 185—90. April 1948.) v. Harlem. 354

**Abani K. Bhattacharya** und **Harish C. Gaur**, *Physikochemische Untersuchungen über die Zusammensetzung von komplexen metallischen Ferro- und Ferricyaniden.* 5. Mitt. *Potentiometrische Untersuchung der Zusammensetzung von Kadmiumferrocyanid unter Benutzung von Ferro-Ferricyanidelektroden.* (4. vgl. vorst. Ref.) Die Anwendung der Ferro-Ferricyanidelektrode für die potentiometr. Unters. zeigt Übereinstimmung mit den Ergebnissen nach der thermometr. Methode J. Indian chem. Soc. 25. 191—94. April 1948.) v. Harlem. 354

**Abani K. Bhattacharya** und **Harish C. Gaur**, *Physikochemische Untersuchungen über die Zusammensetzung von komplexen metallischen Ferro- und Ferricyaniden.* 6. Mitt. *Konduktometrische Untersuchungen über die Zusammensetzung von Kadmiumferrocyanid.* (5. vgl. vorst. Ref.) Die Ergebnisse der konduktometr. Unters. bestätigen die der thermometr. u. potentiometr. Untersuchungen. $K_2CdFe(CN)_6$ wird gebildet, aber die Zus. ist außerdem durch Hydrolyse und Absorption beeinflußbar. (J. Indian chem. Soc. 25. 220—26. Mai 1948.) v. Harlem. 354

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**W. I. Michejew** und **I. I. Schafranowski**, *Über die Übereinstimmung der theoretischen und genetischen Kristalltypen von Zinkblende.* Eingangs besprechen Vff. kurz die verschied. Ursachen für die Entstehung dieser oder jener Kristallform u. die bisher zur Klärung dieser Fragen angewandten Verff., die alle auf einen Vgl. der theoret. errechneten Reihenfolge der Kristallflächen mit der statist. ermittelten Wertigkeit dieser Flächen beruhen. Solch eine rein statist. Meth. befriedigt nicht, weil der Einfl. chem.-phys. Faktoren dabei nicht völlig eliminiert wird. Es muß der Chemismus der Struktur u. des umgebenden Mittels berücksichtigt werden. Vff. behandeln die Verhältnisse bei der Kristallisation von *Sphalerit*, von dem zwei mineragenet. verschied. Typen vorkommen; tetraedr. u. dodekaedrische. Der erste Typ ist der mineragenet. ältere u. tritt in den sulfid. Zn-Pb-Lagerstätten auf, der zweite ist mineragenet. jünger u. findet sich in den siderit., fluorit-baryt. u. metasomat. Pb-Zn-Vorkommen. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77. 267—71. 1948.) Leutwein. 372

**B. M. Shaub**, *Paragenese von Granat und Begleitmineralien der Barton Mine bei North Creek, N. J.* Vf. hat auf der Barton-Granat-Mine bei North Creek, N. Y., eine Anzahl von Proben mit Granat u. Begleitmineralien gesammelt, u. zwar für eine paragenet. Unters., die angeregt worden war durch das Vork. v. Hypersthenkristallen (bis zu 10 cm Länge), die von ihrer Basis in den Hornblenderändern bis in die Granatmassen hineinreichen. Diese variieren in der Größe bis zu 30 cm im Schnitt. Andere Hypersthenkristalle bis zu 2,5 u. 1,25 cm Länge sind im Granat vollständig eingeschlossen. Zusätzlich zu der gewöhnlich selten dicken Hülle von Hornblende, die den Granat umgibt, kommt im allgemeinen eine Hülle von Plagioklas vor, die zwischen dem Granat u. der Hornblende liegt. Hin u. wieder bildet der Feldspat Hüllen oder unregelmäßige Massen bis zu 2,5 cm Dicke. Gut entwickelte Kristalle von Hypersthen u. einseitig gut ausgebildete Kristalle von Hornblende kommen zusammen mit größeren Massen von Feldspat vor. Eine Anzahl anderer Mineralien tritt an den Kontakten u. oder in dem Plagioklas oder dem Granat auf. Die texturellen u. strukturellen Beziehungen deuten darauf hin, daß die Richtung u. Anordnung der Kristallisation zentripetal den umgebenden Massen des gabbroiden Gesteins zum Granat liegen, der außer dem sauren Plagioklas, als letztes Mineral auskristallisiert ist. (Amer. Mineralogist 33. 208. März/April 1948. Massachusetts, Northampton, Smith College.) Rösing. 378

**M. N. Schkabara**, *Zur Frage der Umwandlung von Zeolithen.* Auf Grund eingehender Unterss. von *Zeolithen* (I) aus verschied. Gebieten der UdSSR kommt Vf. zu folgender Feststellung: Bei der Umwandlung der Ca-, Na-, K-haltigen I entstehen reine Na- oder Ca-I. Infolge hoher Beweglichkeit der I-Kationen entstehen, falls die Mutterlauge Mg u. Fe enthält, in I zusammengesetzte Mol. mit Übergängen in *Chlorit*, *Prehnit* u. *Montmorillonit*. Sofern überhaupt eine Umwandlung von I in Kaolin vorkommt, ist dies keine so gewöhnliche Erscheinung wie bei Feldspat. Findet sich im I ein Geh. an Mg oder Fe, so ist er durch feinste Ein-

schlüsse von Chlorit oder anderen Mineralien bedingt. Prehnit kann auch bei niederen Tempp. entstehen, bei denen sich auch I in Prehnit umwandeln kann. Mit der chem. Umwandlung des I ist eine Strukturänderung verbunden, die zu einer Verringerung der Symmetrie führt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 105—08. 1/4. 1948.) LEUTWEIN. 378

**S. Whitehead** und **W. G. Radley**, *Die Deutung von Angaben über geophysikalische Aufnahmen nach der Widerstandsmethode.* Eine graph. Meth. zur Analyse von Meßergebnissen, die bei Bestimmungen des elektr. Widerstandes mit der 4-Elektroden-Meth. auf horizontal geschichtetem Untergrund angewandt wurde, hat J. M. HOUGH bes. bei einem aus 2 Schichten aufgebauten Untergrundes angewandt. Vff. haben diese graph. Meth. schon in Proc. physic. Soc. 47. [1935] 589. beschrieben u. Kurven für den Fall angegeben, wo die vier Elektroden in gleicher Entfernung angeordnet sind. (Nature [London] 162. 187. 31/7. 1948.) PINKOW. 378

**J. M. Hough**, *Die Deutung von Angaben über geophysikalische Aufnahmen nach der Widerstandsmethode.* Die in vorst. Ref. erwähnte Veröffentlichung von WHITEHEAD u. RADLEY ist dem Vf. vor Beginn seiner Unterss. unglücklicherweise entgangen u. daher unberücksichtigt geblieben. Außerdem weist Vf. darauf hin, daß die graph. Meth. nicht nur beim 2-Schichtsystem, sondern speziell für gewisse Typen von Mehrschichtsystemen anwendbar ist, wofür ein typ. Beispiel aus der Praxis angeführt wird. (Nature [London] 162. 187. 31/7. 1948.) PINKOW. 378

**Peter Paulitsch**, *Zwei Hornblenden aus Metabasiten der Hochalm-Ankogelgruppe.* Opt. u. chem. wurde eine Hornblende aus dem *Prasinit* vom Radhausberg untersucht. Die Brechungsindizes ergeben sich zu $n\alpha = 1{,}649$; $n\beta = 1{,}663$; $n\gamma = 1{,}669$ (alle $\pm$ 0,002); Pleochroismus — ist a = schwachgelb, b = grasgrün, c = blaugrün. Das Mittel zweier Analysen lieferte die folgenden Werte: $SiO_2$ 45,05 (%); $TiO_2$ 1,40; $Al_2O_3$ 13,78; $Fe_2O_3$ 0,99; FeO 9,98; MnO 0,20; MgO 12,01; CaO 10,28; $Na_2O$ 3,84; $K_2O$ 0,16; $H_2O^+$ 2,33; $H_2O^-$ 0,15; F Spur. Weiter wurde Hornblende aus dem Hornblendefels vom Ankogel untersucht. Die Hauptbrechungsindizes sind $n\alpha = 1{,}610$; $n\gamma = 1{,}627$; $n\beta = 1{,}638$ (alle $\pm$ 0,002). Pleochroismus a = blaßgrün, fast farblos; b = grasgrün; c = bläulichgrün. Mittel zweier Analysen: $SiO_2$ 51,63 (%); $TiO_2$ Spur; $Al_2O_3$ 7,39; $Fe_2O_3$ 2,50; FeO 5,30; MnO 0,17; MgO 18,09; CaO 12,32; $Na_2O$ 0,61; $K_2O$ —, $H_2O^+$ 2,31, $H_2O^-$ —; F —. (Tschermaks mineralog. petrogr. Mitt. [3. F.] 1. 14—18. Juni 1948. Graz, Univ., Mineralog.-Petrograph. Inst.) GOTTFRIED. 380

**L. Déverin**, *Eisenhaltige Oolithe der Alpen und des Jura.* In einem reduzierenden Seeschlamm wurden als Folge period. erneuerter Verdrängung von encrinit. Kalk durch Eisensilikat *Chamositooide* erzeugt, deren geschichtete Hülle eisenreicher u. damit dunkler als der Kern ist. Solche Bildungen werden vorerst *Ooide* von alpinem Typus genannt. Jede morpholog. Eigentümlichkeit kann einem bes. Zeitpunkt oder Umstand ihres Entwicklungsganges zugeschrieben werden. *Chloritoolithe* sind im Schweizer Jura nicht weit verbreitet. Kommt allerdings Chamosit vor, dann lassen sich leicht Übereinstimmungen mit den alpinen Formen nachweisen. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 28. 95—102. 1 Tafel. 1948. Lausanne, Univ., Labor. de minéralogie et de pétrographie.) RÖSING. 380

**M. G. Chakrapani Naidu** und **K. C. Channabasappa**, *Pigeonit in verschiedenen Doleritgängen aus der Umgebung von Robertsonpet (Kolar).* Ein in den Charnockitserien vorkommendes gesteinsbildendes Mineral wurde bisher für Pigeonit gehalten; die Werte der Brechungsindizes, insbes. aber die große Auslöschungsschiefe ließen es zweifelhaft erscheinen, daß diese Best. zurecht bestand. Es ergab sich, daß dies Mineral nicht eine Mischung Diopsid-Klinoenstatit, sondern *Diopsid-Hedenbergit* ist. (Current Sci. 17. 181—82. Juni 1948. Bangalore, Indien, Dept. Geology.) ZEDLITZ. 380

**G. Carobbi** und **C. Minguzzi**, *Die in geringeren Mengen vorhandenen Bestandteile des Pollucits von Elba und des Petalits von Elba und Utö (Schweden).* Die spektrograph. Unters. von Pollucit aus einem turmalinhaltigen Granit von Elba ergibt die Ggw. von K, Fe (Spuren), Li, Na, Ga, Tl, Ca, Rb u. Mn neben Cs-Al-Silicat. In Petalitproben werden nachgewiesen (Reihenfolge der Mengen): Na, Mg, Fe, Mn, Ga (Elba) u. Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Ga (Schweden). (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 653—58. Juni 1948. Florenz, Univ., Ist. di Mineral., Petrogr. e Geochim.) R. K. MÜLLER. 380

**N. N. Padurow**, *Streifung und Riefung der Prismenflächen des Quarzes.* Die Begriffe Kombinationsstreifung u. Kombinationsriefung nach KALB bedürfen einer

tieferen Prägung; es solle der Grad der Regelmäßigkeit aller hierher gehörenden Erscheinungen mit berücksichtigt werden. So kann an Quarz von folgenden vier Skulpturarten geredet werden: 1. Kombinationsstreifung, 2. Streifung oder Vizinalstreifung, 3. Riefung oder Vizinalriefung, 4. unregelmäßige Riefung oder Vizinaloidriefung. Die erste Art zeichnet sich durch große Regelmäßigkeit aus, die bis zur vierten Art mehr u. mehr abnimmt. Der Vorschlag wird an Quarz eines Fundpunktes (Lanzoda) demonstriert. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mh., Abt. A 1945/48. 151—60. ausgeg. 1948. Fladungen, Bayern, KWI für Silikatforsch.) Zedlitz. 380

**N. N. Padurow,** *Einige morphologische Besonderheiten der Quarzzwillinge.* Die Verzwilligung des Quarzes nach den Brasilianer-, Dauphiné- u. Leydolt-Gesetzen werden unter Berücksichtigung der Lehre von Kossel-Stranski zur Deutung der Vizinal- u. Vizinaloidbildungen herangezogen. Auch der umgekehrte Weg wird vorgeschlagen, nämlich das Verzwilligungsgesetz ohne physikal. Angriff des Kristalles aus den morpholog. Flächeneigentümlichkeiten heraus zu deuten. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol, Mh., Abt. A 1945/48. 106—14. ausgeg. 1948. Fladungen, Bayern, KWI für Silikatforsch.) Zedlitz. 380

**W. A. Chwosstowa,** *Thenardit von der Scham-Schikal-Lagerstätte.* Salzvork. vom Scham-Schikal finden sich neben dem Hauptbestandteil *Halit* auch Ablagerungen von *Astrachanit, Mirabilit* u. *Thenardit.* Genauer untersucht wurden drei Thenarditmonokristalle, die auffallend niedrigen Lichtbrechungskoeff. u. Beimengungen von 4,5% Anhydrit u. 2,5% $K_2SO_4$ zeigten. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77. 317—20. 1948. Inst. für geolog. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Leutwein. 380

**V. Charrin,** *Die Titanmineralien in Frankreich.* Frankreich selbst verfügt über wenig Ti-Mineralien. *Ilmenit* kommt in der Bretagne vor, *Rutil* im Departement Saône-et-Loire. Die Bauxitrückstände der Al-Fabrikation enthalten 8—10% Ti in Form von Rutil, doch ist ihre Gewinnung schwierig u. bisher nicht ausführbar. In den Kolonien (Senegal) kommen große Mengen Ti-haltiger Sande vor, die durch Wäsche an Ort u. Stelle leicht auf 50—52% $TiO_2$ konz. werden können. Daneben enthalten sie noch ca. 10% *Zr*, das durch elektromagnet. Aufbereitung gewinnbar ist. Auch in Marokko gibt es Ti-haltige Sande in beträchtlicher Menge mit 5—14% $TiO_2$, die auf 38—40% angereichert werden können u. die erhebliche Zr- u. Monazitgehh. aufweisen. Große Ilmenitvorkk. besitzt Madagaskar. (Peintures, Pigments, Vernis 24. 280. Sept. 1948.) Free. 380

**P. Ss. Ssamodurow** und **I. D. Ssedletzki,** *Zur Mineralogie der feuerfesten Tone der Schissa-Lagerstätte im Nordkaukasus.* Therm., chem. u. mkr. wurden weißer (a), rosaroter (b) u. brauner (c) Ton vom Berg Schissa (Teilchen < 0,002 mm) untersucht. Alle Thermogramme sind einander ähnlich. Das Thermogramm von a enthält die für Halloysit (I) charakterist. endothermen Haltepunkte bei 130 u. 580° u. den exothermen Haltepunkt bei 980°. Für b u. c liegen die Haltepunkte bei 140, 590 u. 970° bzw. 130, 570 u. oberhalb 900°. Die Näherungsformeln sind: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2{,}3\,H_2O$ (a), $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2{,}4H_2O$ (b), $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2{,}7H_2O$ (c). Diese Formeln liegen zwischen denen von I u. Metahalloysit. Die Minerale besitzen eine feinblättrige Struktur u. den Brechungsexponenten $n_m = 1{,}346$—$1{,}549$, der zwischen den Werten von I u. Metahalloysit liegt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 869—90. 11/5. 1948.) Lebtag. 380

**Ss. W. Grum-Grshimailo,** *Die Rosafärbung der Turmaline.* Vf. beschreibt die Absorptionskurven rosafarbiger *Turmaline* im sichtbaren, UV- u. infraroten Gebiet des Spektrums. Es wird die Farbänderung beim Erhitzen auf eine dabei stattfindende Valenzänderung der Mn- u. Fe-Ionen zurückgeführt, wobei die Umwandlung $FeO \rightarrow Fe_2O_3$ u. $Mn_2O_3 \rightarrow MnO$ stattfindet, wodurch die Rosafärbung verschwindet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1377—80. 11/6. 1948. Inst. für Kristallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Leutwein. 380

**A. A. Tschumakow, A. I. Morosow** und **I. W. Ginsburg,** *Vesuvian aus den westlichen Keiwen auf der Kola-Halbinsel.* 1947 fanden Vff. auf der Kola-Halbinsel Anhäufungen von Vesuvian (I)-Kristallen in der Kontaktzone zwischen Alkaligraniten u. Anorthositen. Letztere bilden einen in Alkaligranit eingeschlossenen Xenolit, der zweifache kontaktmetasomat. Umwandlungen erfahren hat; zuerst durch die ältere Intrusion feinkörniger Alkaligneisgranite u. dann durch später erfolgte Intrusion grobkörniger Alkaligranite. Vff. beschreiben den An-

orthosit u. sodann I. Bei den flächenarmen I-Kristallen handelt es sich meist um Kombinationen von Prismen- u. Pinakoidflächen von säulig-prismat. Habitus. Die Flächen zeigen in der Regel feine Querstrichelung. Die Farbe der kleinen Kristalle ist rein gelb, die der großen flaschen- u. schmutziggrün. Härte 6,5, Strich weiß. D. 3,4218, Glasglanz. Seinen physikal. Eigg. u. der chem. Zus. nach ähnelt I stark dem von Kokscharow beschriebenen Wiluit. Genet. handelt es sich bei I um ein kontaktmetasomat. Mineral, das (infolge Einw. hydrothermaler Lsgg. der Alkaligranite) aus bas. Plagioklas entstanden ist. Neben I entstanden im Anorthosit auch Epidot, Biotit, Fluorit, Hornblende, stellenweise auch Mikroklin u. Quarz. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **61**. 1099—1101. 21/8. 1948. Wiss. Forschungsbasis Kola der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Leutwein. 380

**L. Tokody**, *Wurtzit von Felsöbánya*. Schon H. Laspeyres hat (1884) Wurtzit an Antimonitnadeln als schwefel- bzw. orangegelbe Kügelchen von 0,5—2 mm Größe beobachtet; Kristalle hat er nicht gefunden. Zunächst beschreibt Vf. Pyrit auf einer Quarzschicht, wie er bisher von Felsöbánya noch unbekannt war (Kombination von a (100) u. o (111)). Auf der Gegenseite der Quarzschicht sitzen zahlreiche Wurtzitkristalle von 1—2 mm Größe. Sie sind von Covellin bzw. Pyrit überzogen, u. deshalb ist ihre Farbe dunkelindigoblau oder blauschwarz. Die Kristallflächen sind matt oder völlig glanzlos. Folgende zwei Kristallformen wurden an sieben Kristallformen festgestellt: c (0001) u. o ($20\bar{2}1$). Wegen ihrer Winkelwerte sind die Formen l ($50\bar{5}1$) u. m ($10\bar{1}0$) unsicher. Die Oberfläche von c (001) ist meist gekrümmt. o ($20\bar{2}1$) ist stets vorherrschend, ihre Flächen sind stark gestreift. Der Kristalltypus ist immer pyramidal. Die Kristalle von Felsöbánya ähneln denen von Beaver Co. (Utah) u. Joplin (Missouri) sehr. — Die Spaltbarkeit des Wurtzits von Felsöbánya ist klar erkennbar nach ($10\bar{1}0$) u. (0001), Spaltflächen lebhaft glasglänzend; ihre Farbe: braun-schwarz. Härte: größer als beim Kalkspat, geringer als beim Flußspat, demnach $3\frac{1}{2}$. Strich rötlich-braun. Im Dünnschliff je nach Dicke mit honig-gelber-rotbrauner Farbe durchsichtig, n bedeutend größer als der des Balsams. Senkrecht zur c-Achse keine Achsenbild. Spaltplatten nach Prisma u. Basis isotrop. Der Wurtzit hat sich also aus der metastabilen Phase in stabile Zinkblende umgewandelt. Die Wurtzitkristalle von Felsöbánya sind Zinkblende-Paramorphosen nach Wurtzit. Erzmikroskop. Unterss. haben die im Dünnschliff beobachteten Eigg. bestätigt. Bemerkenswert sind die Einschlüsse von Chalkopyrit, Pyrit, Galenit u. Covellin, deren Besonderheiten hinsichtlich ihrer Ausbildung, ihrer Entstehung u. Entw. kurz erläutert werden. Auf Grund chem. Unters. handelt es sich zweifellos um Wurtzit. In konz. HCl löst er sich gut, es entwickelt sich dabei $H_2S$; die Lsg. ist vom Fe gelb. In $HNO_3$ löst er sich rasch u. scheidet S aus. Der Zn-Beschlag ist auf Kohle zu erkennen, er läßt sich auch auf nassem Wege nachweisen. Der Wurtzit von Felsöbánya ist das letzte bei niedriger Temp. u. unter geringem Druck entstandene u. zum großen Teil in Zinkblende umgewandelte Ausscheidungsprod. der Mineralassoziation hydrothermalen Ursprungs. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. **28**. 702—06. 1948. Budapest, Pázmány-Péter-Univ. Mineralog.-Petrograph. Inst. des Ungar. Nationalmuseums.) Rösing. 380

**Simonne Caillère, Stéphane Hénin** und **Suzanne Mériaux**, *Über Xylotil, eine eisenhaltige Varietät des Sepiolit*. Nach einem Vergl. der chem. Analysen, der Wasserabgabe u. der Röntgendiagramme von Xylotil u. Sepiolit wird vorgeschlagen, den einen Namen als überflüssig fallen zu lassen, da prakt. völlige Gleichheit zwischen beiden Mineralien bestünde. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **227**. 855—56. 27/10. 1948.) Zedlitz. 380

**Per H. Lundegårdh**, *Einige Bemerkungen zur Bestimmung und Verteilung des Zinks*. Zink wurde mit dem Hillger-Spektrographen im Kohlebogen bestimmt. Es wurden einige Hundert Gesteine auf ihren zn-Geh. untersucht; angefangen von Graniten aus dem Archaicum bis zu den Amphiboliten. Die Geh., welche für die einzelnen Vorkommen, schwanken zwischen 0 u. 400 Teile pro Million. (Kungl. Lantbrukshögskolans Ann. **15**. 1—36. 1948.) Ensslin. 380

**R. R. Franco** und **W. Loewenstein**, *Zirkonium aus dem Gebiet von Poços de Caldas*. In dem Gebiet von Poços de Caldas, Minas Geraes (Brasilien) kommt Zirkon in Einzelkristallen, in Kristallgruppen u. in botryodalen Verwachsungen mit faserigem, radialem Zirkoniumoxyd vor. Das amorphe Zirkoniumoxyd scheint durch Ausfällung aus heißen, aszendenten Lsgg. entstanden zu sein, die ihren Zr-Geh. durch Zerstörung primärer Zirkoniumsilikate erhalten haben. Diese waren in

der Hauptsache *Rosenbuschit, Astrophyllit* u. *Eudialyt*. Eine erhebliche Menge des Zirkons scheint jünger als das Zirkoniumoxyd zu sein, was wohl als Ergebnis der Wechselwrkg. von kieselsäureführenden Lsgg. mit dem Oxyd anzusehen ist. (Amer. Mineralogist 33. 142—51. März/April 1948. São. Paulo, Univ., Dep. Mineralogy and Petrography.) Rösing. 380

**D. P. Grigorjew,** *Gesetzmäßigkeiten bei der Bildung von Kupfersulfiden in Schwefelkieslagerstätten des Mittel-Urals.* In den Schwefelkieslagerstätten des Mittel-Urals kommen folgende Cu-Sulfide vor: *Kupferkies, Bornit, Kupferglanz, Digenit* (*Cubanit* u. *Valleriit* sehr selten). Die strukturellen u. texturellen Eigg. dieser Mineralien sprechen für ihre metasomat. Entstehung. Der Ablauf der genet. Wechselbeziehungen wird besprochen. Die Kupfersulfide in den Schwefelkieslagerstätten des Mittel-Urals werden auf chem. Rkk. zwischen den Mineralien der Schwefelkies-Erzkörper u. Cu-haltigen Lsgg. zurückgeführt. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions. mineralog. Ges.] [2] 77. 32—42. 1948.) Pinkow. 382

**B. P. Krotow,** *Perioden epirogenetischer Bewegungen, ihre Etappen und die zugehörigen genetischen Typen von Eisenerzlagerstätten.* Bei der Erforschung der Lagerstätten vom Alapajewsk-Typ wurden im Mesozoikum u. Känozoikum am Ural 4 Zyklen epirogenet. Bewegungen festgestellt. Je nach der Art der Einw. erfolgte eine Konz. der Erzmineralien entweder im Verwitterungsrückstand an der Oberfläche oder an der Basis der Verwitterungskruste in der Zementationszone bzw. im Grundwasserhorizont. Zum 1. Lagerstättentyp gehören einige Mn- u. Fe-Erzlagerstätten, zum 2. Typ Ni- u. Fe/Ni-Erzlagerstätten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1607—10. 21/3. 1948. Inst. für Geol. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Pinkow. 382

**Je. A. Radkewitsch,** *Der Metamorphismus der Erze von Ssinantscha.* Vf. analysiert die Bedingungen des Metamorphismus der sulfid. Sn-Pb-Zn-Lagerstätte von Ssinantscha (Ferner Osten). Die Erze treten im Kontakt mit Porphyritlagergängen auf, die sich zwischen Diorit- u. Quarzporphyrdecken eingeschoben haben. Die Bldg. der Erzgänge erfolgte in 4 Stadien: Sulfide von Sn, Pb, Zn u. Quarz; Carbonate; Magnetit; Umwandlung der Erze in unmittelbarem Kontakt mit Porphyriten. Die Lagerstätte ist als Typ charakterist. für die Gruppe der epizonalen Kassiterit-Sulfid-Lagerstätten. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1948. Nr. 3. 131—40. Mai/Juni.) Pinkow. 382

**I. Korowjakow,** *Zur Frage der Entstehung der Sibirischen, an Trapp gebundenen sulfidischen Kupfer-Nickel-Vorkommen.* In der Frage der Genesis der magmat.-sulfid. Cu-Ni-Vorkk. herrscht noch keine Einigkeit, was einerseits auf die Kompliziertheit der Frage, andererseits auf das Fehlen genügender Unterlagen zu ihrer Lsg. hinweist. Vf. studierte die Verteilung des Ni in den effusiven Plateaubasalten der Sibirischen Plattform, weil diese die typ. Vertreter nichtdifferenzierten Basaltmagmas sind u. hat dabei folgendes festgestellt: Im undifferenzierten Magma effusiven Basalts kommt Ni nur in Tausendstel-, Cu nur in Hundertstelprozenten vor. Infolge von Tiefendifferentationen entstanden Pikrite, in denen eine Ni- und Cu-Anreicherung stattfand (bei Ni stärker als bei Cu). Das Vork. feiner Sulfid-Einsprenglinge in den Pikriten (Pyrrhotin, Pentlandit, Chalkopyrit, Pyrit) beweist, daß Ni in sulfid. Form vorgelegen hat. Es steht aber fest, daß Ni Gitterbestandteil im Olivin ist, wo es Mg isomorph verdrängt. Die über den Pikriten liegenden Diabase sind noch ärmer an Ni als die ganz unten liegenden, so daß es den Anschein hat, als ob das Magma infolge der Differentation u. der Absorption von Ni durch den Pikrit Ni-ärmer geworden sei. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Entstehung der Ni-Kiese mit einer Tiefendifferentation verbunden war. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 1073—74. 21/8. 1948.) Leutwein. 382

**L. M. Miropolski,** *Über die Zonenbildung in den Sedimentanhäufungen in den Oberkasanschen Ablagerungen der Tartarei.* Vf. beschreibt die Verteilung der Sedimente in der Oberkasanzeit in der Tartarei, die sich von den Unterkasanschen dadurch scharf unterscheiden, daß bei ersteren in räumlicher Hinsicht eine Zonenbldg. u. in zeitlicher das Auftreten von Zyklen zu beobachten ist. Räumlich sind drei Formationen zu unterscheiden. Im Osten Buntsandstein, im Westen Zechstein, dazwischen eine Übergangsformation. Die zweite Erscheinung prägt sich in einer dreifachen Aufeinanderfolge von Zyklen in der Sedimentanhäufung in vertikaler

Richtung aus, die am deutlichsten im Zechstein zu beobachten ist. Die Entstehung der Oberkasanschen Sedimente war offensichtlich an ein Meer gebunden, das im östlichen u. nordöstlichen Teil der Tartarei ein flaches Kleinmeer mit Uferlinien bildete, das von Anfang an stark mit terrigenem Material angefüllt wurde, während der westliche Teil ein Überbleibsel des epikontinentalen Meeres als Nachfolger des dortigen Unterkasanmeeres war u. den tieferen Teil der Depression einnahm. Bei einem Vgl. der Ober- u. Unterkasanischen Ablagerungen kommt man zum Schluß, daß vor der Ablagerung der Oberkasanschen Sedimente in der Tartarei eine kurzfristige Erhebung der Örtlichkeit stattgefunden hat, die in eine langsame allg. rhythm. Erhebung überging u. sich am stärksten im Osten u. NO auswirkte. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **61**. 1075—78. 21/8. 1948.) Leutwein. 382

**A. W. Beasley,** *Schwereminerал-Strandsande im südlichen Queensland.* 1. Mitt. *Natur der Verteilung und Ausdehnung und die Entstehungsart der Ablagerungen.* Der Strand der Ostküste im südlichen Teil des Staates Queensland (Umgebung von Brisbane) enthält die reichsten Schwereminerallager der Welt; bei den in den Sanden angereicherten Mineralien handelt es sich um *Zirkon-Rutil-Ilmenit.* Spuren von *Au, Sn* u. *Pt* waren schon früher bekannt. Die natürliche Anreicherung überschreitet gelegentlich die 10 Vol.-%-Grenze. Es wird über Inhalt, Ausdehnung, Verteilung u. Entstehung berichtet. (Proc. Roy. Soc. Queensland **59**. 109—40. 20/12. 1948. Dep. of Geol., Queensland, Univ.) Zedlitz. 382

**Paul Kathol,** *Das Culmkonglomerat von Badenweiler-Neuenweg im südwestlichen Schwarzwald.* Mit Hilfe der Geröllanalyse wurde die Altersstellung der verschied. Gesteinsarten des südlichen Schwarzwaldgrundgebirges erforscht. Das im Westen der Kulmzone auftretende Konglomerat enthielt eine reichhaltige Ansammlung kristalliner Gesteine, die mit den von Hoenes aufgestellten Gesteinstypen jenes Gebietes verglichen werden konnten. Aus den Unterss. ergaben sich wertvolle Einblicke in die örtliche Tektonik, die Sedimentationsbedingungen u. die geolog. Altersstellung. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Abh., Abt. A **79**. 407—70. 1948. Bingen a. Rhein.) Zedlitz. 382

**Josef Frechen,** *Die Genese der Olivinausscheidungen vom Dreiser Weiher (Eifel) und Finkenberg (Siebengebirge).* Die bekannten Olivinknollen der Vork. am Dreiser Weiher, Eifel, u. vom Finkenberg, Siebengebirge, wurden hinsichtlich ihrer Entstehung einer Unters. unterzogen. Die Olivinbomben des Dreiser Weihers bildeten sich entsprechend der Entw. der Mineral-Zus. durch einfache Zusammenlagerung, während ihre äußere Deformation auf den Auswurfmechanismus zurückgeführt wird; die basalt. Olivineinschlüsse hingegen ließen Fließtextur der Frühausscheidungen erkennen. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Abh., Abt. A **79**. 317—406. 1948. Bonn.) Zedlitz. 382

**P. de Wijkerslooth,** *Mineralisationserscheinungen in der Bucht von Mezzel nächst Bommerig im Geultal (Süd-Limburg, Holland).* Die Nordwest-Verlängerung des belg. Pb-Zn-Gangzuges wurde auf holländ. Boden im Bommerigbezirk durch Bohrungen u. geophysikal. Methoden untersucht. Der obere Teil der NW-SO streichenden Gangsysteme enthielt vor allem *Fe,* nach der Tiefe zu fand sich *Pb, Zn* u. *Cu.* Die Aufschlüsse reichen nur bis in das untere Senon, nicht aber in das liegende Karbon hinein, in dem eine noch stärkere Vererzung angenommen wird. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **51**. 894—99. Sept. 1948.) Zedlitz. 382

**Ja. I. Olschanski,** *Über das große Fließvermögen von Sulfidschmelzen und seine mögliche geologische Bedeutung.* Beim Schmelzen von *FeS* im Fe-Tiegel läuft das gesamte *FeS* rasch über den Tiegelrand. Beim Schmelzen eines Sulfid-Silicatgemisches im Quarzglastiegel steigt in Ggw. von ca. 1% Na-Silicat ein Sulfid-Silicatgemisch mit 40—50% Sulfid an der Wandung hoch. Das Aufsteigen des fl. FeS wird, wenn die aufsteigende Schmelze einen porigen Körper durchtränkt, von der Benetzungsenergie bestimmt, wenn das aufsteigende FeS sich in einer Fl. löst, von der Lösungswärme oder dadurch, daß neben dem FeS-Aufstieg eine FeS-Erstarrung auf einem höheren Niveau erfolgt. In Ggw. anderer Sulfide wird der F. von FeS auf 800—900° gesenkt. Hieraus erklärt sich das Auftreten der Sulfide als massive Ablagerung bis zum imprägnierten Gestein. Die Sulfidmigration kann infolge des großen Fließvermögens ohne einen einseitigen, mit der tekton. Aktivität verbundenen Druck erfolgen. Das Sulfidmagma ist als akt. chem. Agens anzusehen, bei dessen Eindringen in das Gestein dieses weitgehend verändert wird. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **63**. 187—90. 11/11. 1948.) Lebtag. 382

**Francis J. Turner,** *Über die tektonische Bedeutung von Deformationslamellen in Quarz und Calcit.* Übersichtsarbeit. (Trans. Amer. geophysic. Union **29**. 565—69. Aug. 1948. [Part I] Berkeley, Cal., Univ.) Gottfried. 382

**Lothar Krumbeck,** *Das Quartär bei Forchheim (Oberfranken).* Eingehende quartärgeolog. Unters. der Talzüge der Regnitz u. Wiesent. Nach Beschreibung der Bohrprofile der Regnitzniederterrassen wird dem Wiesentalluvium besonderes Augenmerk gewidmet, woselbst sich neben subfossilem Holz fossilisierte Mückenlarvenröhrchen-Kalktuffe vorfanden. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläont., Abh., Abt. B **89**. 258—314. 1948. Erlangen.) Zedlitz. 382

**L. W. Chmelewskaja, N. G. Morosowa, K. I. Taganow, Ss. M. Katschenkow** und **L. A. Woitzechowitsch,** *Zur Frage der Paragenese des Titans, des organischen Kohlenstoffs und einiger anderer Elemente.* C, V, Mn, Ti, Ni, Ba u. Sr finden sich in verschied. litholog. Gruppen der untersuchten erdölführenden Gesteinen von Grosny (Sand, Ton u. Carbonat). In der Maikop-Schicht fanden sich V, Ni u. Ba, die jedoch in der schweren Fraktion fehlten. Letztere enthielt viel Ti, während Mn in den einzelnen Proben verschied. stark auftrat. In der Tschokrak fehlte V völlig in der Schwerfraktion. Ni, Mn u. Ti fanden sich im Gestein u. in der Schwerfraktion. Ba u. Sr fanden sich nur in der Schwerfraktion. In Proben der sarmat. Schichten waren V, Ti, Ni u. Mn in der Schwerfraktion nicht oder nur schwach vertreten. Während alle V-haltigen Gesteine organ. C enthielten, fand sich keineswegs in allen Proben mit organ. O auch V. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR [N. S.] **63**. 713—15. 21/12. 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. für Erdölschürfung.) Förster. 382

**Conrad Burri,** *Die petrographischen Provinzen Mittelitaliens.* Nach einem kurzen Bericht über die neueren Ansichten über den Bau u. die petrograph. Provinzen des Apennins geht Vf. auf die Beziehungen zwischen den einzelnen Provinzen (Toskana, Umbrien u. roman. Provinz) ein u. versucht, ihre gegenseitigen Beziehungen u. ihre genet. Bedingtheit klarzulegen. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. **28**. 49—64. 1 Tafel. 1948. Zürich, Techn. Hochsch. Mineralog.-petrograph. Inst.) Rösing. 385

**A. P. Lebedew,** *Fazies und chemische Typen jurassischer Diabase im zentralen Kaukasus.* Zu den wichtigsten Komponenten des magmat. Komplexes der Jurazeit im zentralen Kaukasus gehören die Diabase. Sie werden aufgegliedert in: *submarin-effusive Fazies*, der Spilite, Plagioklasporphyrite, Vitrophyrporphyrite u. Mandelsteine zugeordnet werden; *subintrusive Fazies* mit Augit-Chlorit-Diabasen, Leukodiabasen, Diabaspegmatiten, Diabasvitrophyren und Varpolithen; *hypabyss. intrusive Fazies* mit Aktinolith-Diabasen, Diabasporphyriten, Pyroxeniten, Ilmenit-Gabbro-Diabasen und Serpentiniten. — Zur chem. Charakteristik der aufgezählten Gesteinstypen wurden 27 Vollanalysen ausgeführt, deren Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt sind. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **59**. 135—38. 1/1. 1948. Geolog. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Pinkow. 385

**N. Ja. Denissow,** *Über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften toniger Gesteine und den klimatischen Bedingungen.* Der Einfl. des Klimas, vor allem der Ndd., auf den Prozeß der gravitativen Verdichtung toniger Gesteine äol. Entstehung wird an mehreren Beispielen aus verschied. Klimazonen erläutert. Die mächtige Decke von Löß u. Lößlehm im Süden der UdSSR ist vermöge ihrer Sorptionskraft als Regulator des W.-Haushalts anzusehen. Jede Erhöhung der Ndd. hat eine Bindung erheblicher W.-Mengen zur Folge, die aus dem n. Kreislauf herausgenommen werden. In Trockenperioden kommt es dagegen zur Verdunstung des sorptiv gebundenen W. u. damit zur erneuten Eingliederung in den Kreislauf. Es wird die Vermutung geäußert, daß die im Süden der UdSSR beobachtete Erhöhung der Feuchtigkeit im Lößlehm bzw. im Löß mit Kondensationsprozessen in Beziehung steht. (Известия Академии Наук СССР. Серия Географическая и Геофизическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géogr. géophysique] **12**. 283—88. Mai/Juni 1948. Moskau, Kuibyschew-Inst. für Bauingenieurwesen.) Pinkow. 385

**M. Je. Jakowlewa,** *Eine differenzierte Gabbro-Diabas-Intrusion im Gebiet der Seen Cheta-Glubokoje auf der Taimyr-Halbinsel.* Die Intrusion besteht aus sechs verschied. Gabbro-Diabasen: 1. Prismat.-körnig; 2. Prismat.-ophit.; 3. Poikilit.-ophit.; 4. Pikrit.; 5. Taxit.; 6. Kontakt-Gabbro-Diabase. Die oberen 4 Schichten sind direkte Differentiationsprodd. des bas. Magmas. Mineralgeh. der einzelnen Schichten und opt. Eigg. der wichtigsten Mineralien werden beschrieben. Die Zus. der einzelnen Mineralien ändert sich von Schicht zu Schicht nur wenig.

Lediglich bei Olivin und rhomb. Pyroxen nimmt der Fe-Geh. von oben nach unten ab und der Mg-Geh. entsprechend zu. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 541—44. 21/1. 1948. PINKOW. 385

**Artur Holmes**, *Monazit vom Bodmin Moor, Cornwall: Eine Untersuchung zur Geochronologie.* 1. Mitt. *Monazit als geologischer Zeitmesser.* Aus den Analysen von SMALES (vgl. folgendes Ref.) ergibt sich ein Alter von 290 Mill. Jahren. Das geol. Alter des analysierten Monazits vom Granit des Bodmin Moores dürfte spätkambr. oder frühperm. sein, das absol. Alter in Übereinstimmung mit den spätkarbon. Intrusionen könnte ca. 215 Mill. Jahre betragen. Es wird gezeigt, daß es unwahrscheinlich ist, diese Diskrepanz lediglich der Ggw. von Pb zuzuschreiben. NIERsche isotop. Analysen auf Pb an offensichtlich frischem u. unverwittertem Monazit haben ergeben, daß ein Verlust von Pb u. U stattgefunden haben muß. Der Monazit ist daher kein zuverlässiger Altersanzeiger, wenn die Unters. nicht eine Best. der Pb-Isotopenanteile anzeigt. Das scheinbare Alter, das aus dem gesamten Pb errechnet wurde, mag wegen des Teil- oder Totalverlustes an U u. wegen der Ggw. von gediegenen Pb-Spuren zu hoch sein. Das scheinbare Alter kann wegen des Teilverlustes von Pb zu niedrig sei. Zu Vergleichszwecken bringt Vf. eine Anzahl analyt. Daten u. Altersangaben von Monaziten verschied. Lokalitäten. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh Sect. B. 63. 115—24. 1948. Univ. of Edinburgh.)

RÖSING. 385

**A. A. Smales**, *Monazit vom Bodmin Moor, Cornwall: Eine Untersuchung zur Geochronologie.* 2. Mitt. *Analyse vom Monazit vom Bodmin Moor auf Blei, Thorium und Uran.* (1. vgl. vorst. Ref.) Die Analysenmeth. u. die benutzten App. werden beschrieben, ferner gibt Vf. einen Überblick über die polarograph. Unterss. u. die Ergebnisse. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. B. 63. 125—29. 1948. Imperial Chemical Industries Ltd., Billingham Div., Res. Dep., Billingham, Co. Durham.)

RÖSING. 385

**S. Conti**, *Das Granitmassiv von Pallara-Fornelli und die Triasklippen in der Steinkohlenformation von Mallare-Bormida (Ligurische Alpen).* Bericht über das beträchtliche Vorkommen von Granit zwischen Pallare u. Fornelli (Savona) sowie über die petrograph. u. tekton. Eigg. der Granite u. deren Lagerungsverhältnisse zu den Steinkohlenvork. unter Berücksichtigung der hier auftretenden klippenartigen Marmor- u. Quarzeinschlüsse. (Atti Accad. naz. Lincei, Mem., Cl. Sci. fisiche, mat. natur., Sez. II [8] 2. 19—42. 1948.) SANDER. 385

**Kurt E. Lowe**, *Der Storm-King-Granit bei Bear Mountain, New York.* Eine gedrängte Zusammenfassung über die geolog. Position, den strukturellen Aufbau u. die Entstehung des Storm-King-Granites. (Amer. Mineralogist 33. 200. März/April 1948. New York, City Coll.) RÖSING. 385

**Ju. Ju. Jurk**, *Über den Kontakt zwischen den Graniten von Korosten und Schitomir in Wolhynien.* In der neueren geolog. Literatur gilt es als feststehend, daß die Granite des Korostenschen (I) Magmas jünger sind als die Granite vom Shitomir-(II)-Typ, obgleich Kontakte zwischen beiden nicht bekannt waren. Vf. hat 1946 solche unmittelbaren Kontakte in Wolhynien entdeckt, wobei an einer Stelle grobkörniger, rapakiviartiger Granit des I-Plateaus unter dem grauen II-Granit sich erstreckt u. sich in diesem mit einer Apophyse einkeilt. In der Nähe finden sich eine ganze Anzahl Xenolithe grauen, mittelkörnigen II-Granits inmitten der Rapakivigranite des I-Plateaus. An einer anderen Stelle ist ein mittelkörniges II-Granitmassiv umgeben von Granit des I-Plateaus. Der II-Granit ist ein homogenes, graues bis hellgraues Gestein, in dem man mit bloßem Auge Feldspat, Quarz u. Schuppenbiotit erkennen kann. Unter dem Mikroskop sieht man Mikroklin, Orthoklas, Plagioklas, Quarz, Biotit, Zirkon, Rutil, sek. Muskovit, Chlorit u. Kaolinit. Der Granit des I-Magmas ist grobkörnig, grüngrau u. besteht in der Hauptsache aus Feldspat, Quarz, Hornblende u. Biotit u. enthält unregelmäßig verteilt große pyritartige Ausscheidungen von Kalispat. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 1095—97. 21/8. 1948. Inst. für geolog. Wiss. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) LEUTWEIN. 385

**K. H. Scheumann**, *Petrotektonik des variscischen und prävariscischen Kristallins am nördlichen Rande der böhmischen Masse und in den Sudeten.* Vf. stellt die Ergebnisse petrograph. Detailarbeiten über die tekton. Analyse des nördlichen Grenzlandes der böhm. Masse zusammen. Im einzelnen werden behandelt: Die metagranit. Epigneise der Phyllitdecke, die Schergleitung der Glimmerschieferdecke über dem Granitklotz, die magmat. Einwanderungen der Bewegungsfuge, die Cordierit-

gneisbldg., Granulitschiefer in der Bewegungsfläche, die tekton. Schürflinge der Glimmerschieferdecke, die Granulisierung u. die prävarist. Gesteine. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 48. 17—25. Sept. 1948.) Hiller. 385

**H. I. Drever und D. F. Livingstone,** *Einige basaltische Gesteine von West-Grönland.* Bei dem ersten Gestein handelt es sich um eine Probe aus einem *Pikritbasalt* von einem Gangschwarm auf der Halbinsel Nûgssuaq. An Hand der mikr. u. chem. Unterss. wird gezeigt, daß dieses Vork. chem. mit anderen Pikritbasalten vergleichbar u. demnach als ein durchschnittlicher Pikritbasalt anzusehen ist. Das zweite Gestein, ein *Olivinbasalt*, stammt von derselben Halbinsel. Hierbei ist interessant, daß von dem später kristallisiertem Fayalit ein opt. Übergang zu dem früher kristallisierten Forsterit besteht. Chem. ist das Gestein mit solchen der brit.-arkt. Provinz in Zusammenhang zu bringen. Dagegen läßt sich keine geschlossene Analogie mit den bisher von West-Grönland beschriebenen Gesteinen erkennen. Das dritte Gestein, von der Insel Disko, ist ein *olivinfreier Basalt*, obwohl Grund zu der Annahme besteht, daß Fayalit vorhanden war. Das hauptsächliche strukturelle Charakteristikum ist der sehr krasse Unterschied zwischen den Plagioklaseinsprenglingen u. der feinkörnigen Grundmasse. Ein chem. ähnliches Gestein ist von Ost-Grönland bekannt. 36 Literaturausgaben. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. B. 63. 97—114. 1948.) Rösing. 385

**A. W. Ssidorenko,** *Geröllzusammensetzung in den Sandschichten der südöstlichen Karakume.* Das Geröll der Karakumfolge der Niederungskarakume besteht aus 38,5% Sedimentgestein, 29,93% Magmagestein, 31,57% metamorph. Gestein. Das in der Sand-Tonebene vorkommende Geröll besteht aus 95,96% Sedimentgestein, 2,88% Magmagestein u. 1,16% metamorph. Gestein. Die verschied. Zus. des Gerölls u. der in beiden Gruppen vorkommenden Kalksteine u. Sandsteine beweist die verschied. Herkunft der beiden Geröllgruppen. Während das Geröll der 1. Gruppe durch Zerstörung der Kalk-Sandschichten, der sauren Eruptiv- u. metamorph. Gesteine, entstanden ist, ist das Geröll der 2. Gruppe das Prod. der Denudation der Kalk- u. Sandsteinschichten, teilweise der bas. Eruptivgesteine u. der krist. Schiefer. Die Zus. der Karakumfolge ist dieselbe wie die des Amu-Darja-Alluviums. Das Geröll der Sand-Tonebene ist davon verschieden. Das Geröll der südöstlichen Karakume stammt aus den Flüssen oder wahrscheinlicher vom Treibeis während des Hochwassers. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 525—27. 1/10. 1948. Turkmen. Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Lebtag. 385

**Je L. Butakowa,** *Kleine Granodiorit- und Granodiorit-Porphyr-Intrusionen im nordöstlichen Mogol-Tau.* Eingehende geolog.-petrograph. Beschreibung der Intrusionen u. genaue Angaben über den Chemismus der beteiligten Gesteine: *Granodiorite, Granodiorit-Porphyre, Monzonite.* An die Gesteine dieser kleinen Intrusionen ist die Skarn-Scheelit-Mineralisation des nordöstlichen Mogol-Tau gebunden. Die bedeutendste *Wolfram*-Lagerstätte dieses Reviers ist Tschoruch-Dairon, 17 km nördlich Leninabad. Die dort auftretenden albitisierten Granodiorite enthalten linsen- und gangförmige Körper von *Skapolith-Granat-*, Granat- und seltener Pyroxen-Granat-Gestein. *Scheelit* ist in Skapolith-haltigen Gesteinen u. Skarnen konzentriert, kommt aber auch in Albitgesteinen vor. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] [2] 77. 77—89. 1948.) Pinkow. 385

**Gilbert Gaucher,** *Über einige Bedingungen kalkiger Krustenbildungen.* Bericht über die Bldg. von Verwitterungskrusten an Kalkgesteinen unter Mitwirkung von Wasser, insbesondere bezogen auf die klimat. Verhältnisse in N-Afrika. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 215—17. 19/7. 1948.) Zedlitz. 385

**J. Tokarski,** *Magmatische Kaligesteine in Wolhynien.* Inhaltsgleich mit der C. 1947. E. 1044 referierten Arbeit. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur. Sér. A. 1947. 113—24. April/Juni, herausgeg. 1948.) R. K. Müller. 385

**Victor T. Allen,** *Verwitterung von Plagioklas zu Bauxit.* In Oregon verwittert Plagioklas zu Kaolin-Halloysit oder zu Beidellit-Nontronit. Durch Wegführung der Kieselsäure bilden sich dann aus diesen Tonmineralien Gibbsit u. Bauxit. Gegensätzliche Angaben in vier neuen Publikationen messen diesem Zwei-Etappen-Stadium nur untergeordnete Bedeutung bei: „daß Kalkfeldspat freies Aluminiumhydroxyd ergibt", „daß Gibbsit vor Kaolin bei der Verwitterung von allen, bes. jedoch bei sauren Eruptivgesteinen entsteht", „daß sich unter trop. Bedingungen

Laterit aus bas. Eruptivgesteinen bildet" u. „daß Kaolin ein unlösl. Hydrosilikat ist u. der Umbildungsvorgang mit seiner Entstehung endet". Eine bei Alcoa (Oregon) in einem eisenschüssigen Bauxitvork. niedergebrachte Bohrung ergab, daß die Verwitterung mehr als 175 Fuß hiunterreicht, mit nach oben zunehmenden Geh. an Al, Fe, Ti u. W. entsprechend einem beständigen, jedoch nicht regelmäßigen Verbrauch an Kieselsäure. Der Al-Geh. beträgt in den oberen 50 Fuß 47—25%, in den darunterliegenden 100 Fuß 35—24%; das Eisenoxyd 49—18% bis 32—15%, Ti 8—3% bis 7—3%, W. 25—13% bis 13—9%, während der $SiO_2$-Geh. von 2—23% bis auf 21—26% zunimmt. Eine Übergangsschicht von Ton (über 100 Fuß mächtig) trennt den Bauxit im Hangenden des Verwitterungsprofiles von dem darunterliegenden. (Amer. Mineralogist 33. 191—92. März/April 1948. Missouri, Saint Louis, Saint Louis Univ. Inst. of Geophys. Technol.) Rösing. 385

**J. Tokarski**, *Über den Ursprung des sogenannten „Bentonits" von Podolien und Wolhynien.* Ein als Bentonit bestimmtes Material, welches in tertiären Sanden in der Umgebung von Lwow u. im Bezirk Wolhynien gefunden wurde, wurde einer eingehenden mikr. u. chem. Analyse unterzogen u. festgestellt, daß es von vulkan. Tuff stammt. Die chem. Zus. des Lwow-Bentonits ist annähernd gleich der „kolloidalen" Fraktion, welche bei der mechan. Analyse von reinem Tuffit gefunden wird. Außerdem wurde zwischen der Gruppe von schweren Mineralien typ. basalt. Hornblende, überwachsen mit verwittertem Glas, ermittelt; diese Hornblende betrug einen hohen Prozentsatz in den Mustern von Chodowice. Im Bentonit wurden außer Schwermineralien, die vom Tuff herrühren, auch solche, die den Lwow-Sanden entsprechen, festgestellt. Vf. nimmt an, daß die Schwermineralien dieses Bentonits einer Mischung entsprechen, die aus Tuff- u. n. Meergeröllablagerungen im Verhältnis 2 : 1 zusammengesetzt ist. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A 1947. 48—58. Jan./März. herausgeg. 1948.) Pistor. 385

**N. Ja. Denissow**, *Strukturmechanische Eigenschaften der Tongesteine und ihre Änderungen.* Auf Grund der Unters. über die Veränderungen der strukturmechan. Eigg. von Tongesteinen durch einen Außendruck lehnt Vf. die Konsolidierungstheorie von Terzaghi (Theoretical soil mechanics, N. Y. 1944) ab, die von einer viel größeren Komprimierbarkeit des Skeletts im Vergleich zu der des W. ausgeht. Diese Theorie gilt nicht für die elast. u. die struktur-elast. Deformation, da hier die nicht vergleichbaren elast. Komprimierbarkeit des W. u. der viscose Widerstand der Gesteine einander gegenübergestellt werden. Der Übergang der Gesteine in den stabilen Zustand durch Erhöhung der prim. Kohäsion während der Verfestigung (akt. Rk.) ist so lange möglich, bis der Druck der unstabilen Zone auf das angrenzende Gestein durch deren Widerstand kompensiert wird. Nach Überwindung des Gesteinswiderstandes erfolgt die passive Rk., bei der Weglänge u. Richtung der Verschiebung von fester u. fl. Phase sich decken. Die unter ständiger Verfestigung verlaufende akt. Rk. erklärt die abklingende Kurve Porosität/Druck. Die strukturellen u. struktur-elast. Deformationen der Tongesteine können nicht als lineare Deformationen angesehen werden. Je höher der Beweglichkeitskoeff. Q, desto eher ist die passive Rk. möglich, die durch entsprechende Wahl der Deformationsspannung verhindert werden kann. Die ersten Belastungen müssen geringer sein als die folgenden u. richten sich bei gegebenem Q nach der prim. Kohäsion. (Доклады Академии Наук СССР [Ber Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1239—42. 1/6. 1948. Moskau, Kuibyschew-Inst. für Bauwesen.) Lebtag. 385

**N. W. Kirssanow**, *Über einige Besonderheiten der Oberpliozän-Montmorillonittone des Transkamagebietes.* Die dichten hochdispersen oberpliozän. Montmorillonittone (I) von 29 Lagerstätten des Transkamagebietes enthalten 94,77% *Pelit*teilchen $< 0{,}01$ mm. Die Teilchen $< 1\ \mu$ betragen 39,8%. I besteht zu über 50% aus Mg-Montmorillonit, außerdem aus *Hydroglimmer* u. *Metahalloysit.* oder *Kaolinit.* Der *Aleurit*-Teil beträgt 4—5%. In den schweren Fraktionen (0,1—0,3%) mit $D > 2{,}9$ sind 18% *Epidot*, 10,4% *Magnetit*, 7,9% *Goethit*, 7,5% *Pyrit*, 5,1% *Hämatit* u. 10,5% *Siderit* enthalten, außerdem 20—25% Granat, Turmalin, Zirkon, Spinell, Rutil, Chlorit, Apatit, Zoisit, Fe-Erzmineralien (je 1—5%). Akzessor. sind vertreten: Staurolith, Augit, Disphen, Sphen, Biotit, Muskovit, gediegenes Cu. Die leichten Fraktionen bestehen zu 75% aus Feldspat u. Kieselstein. Untergeordnet kommen vor: Vivianit, Chalcedon, Gips u. Calcit. Chem. u. spektrograph. werden nachgewiesen: H, Be, B, C, O, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Sn, Ba, Pb. Gegenüber den Pelitoliten u. der Erdrinde ist der Geh. an Al u. Fe erhöht, an Mg, K. Na u. Ca niedriger. Im Gegensatz zu den Pelitoliten ist der Mg-Geh. höher als der von Ca. I besitzt starke Bleich- u. Wasch-

eigg., ein hohes Bindevermögen u. hohe mechan. Festigkeit im ungebrannten Zustand. Es kann als industrielles Adsorbens, Füllmasse für Seife u. Waschmittel, natürliches Baumaterial, Bindemittel für Zement, Gießformmaterial u. Rohmaterial für tonhaltige Lsgg. der Erdölindustrie angewandt werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **60**. 1037—39. 21/5. 1948. Kasan, Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Geol. Inst.)

Lebtag. 385

**A. D. Ssultanow**, *Über die „Tongerölle" in der produktiven Schicht.* Die mit Sand verkitteten, als Beweis für den kontinentalen Ursprung der produktiven Erdölschicht von Apscheron angesehenen abgerollten Tone enthalten 2,7—4% Sand $>$ 0,1 mm, 7—25% Aleuritfraktion 0,1—0,01 mm u. 72—95% Tonfraktion $<$ 0,01 mm. Sie bestehen aus 5—8% Quarz, 15—40% Feldspat u. 30—65% Tonmineralien. Die Schwerfraktion enthält 10—30% Ilmenit-Magnetit, 20—45% Limonit, 6—10% Leukoxen, 4—7% Granat, 6—15% Zirkon, 2—5% Rutil, 3—7% Turmalin, 5—15% Glimmer, 6—15% Chlorit, 4—12% Epidot-Zoisit, 1—4% Staurolith. Als Einzelkörner kommen häufig vor: Disphen, Titanit, Baryt, Glaukophan, Sillimanit, Hornblende u. Pyroxen. Sie stellen in der Hauptsache gut sortierte aleurit. u. reine Tone dar. Gegen die Bldg. aus der zerstörten produktiven Schicht spricht die starke Abrollung, der geringe Quarzgeh. u. die Ggw. von Disphen, Sillimanit u. Staurolith. Diese festen Tonbruchstücke gehören zu den Ablagerungen des südöstlichen Kaukasusgebirges. Sie sind in die Gruppe der Tongerölle einzureihen, die in das Becken der produktiven Schicht von der Küste kamen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **60**. 1027—28. 21/5. 1948.)

Lebtag. 385

**N. Ja. Denissow**, *Zur Theorie der Deformation lehmhaltiger Gesteine.* Vf. betrachtet die Kräfte, die den deformierenden Kräften im Tongestein entgegenwirken u. unterscheidet eine prim. Kohäsion, die durch die mol. Anziehungskräfte entsteht u. sich vorwiegend in den koll. Filmen zeigt, u. eine durch physikochem. Prozesse bewirkte Kohäsion der Strukturverfestigung. Eine tabellar. Übersicht unterrichtet über die natürlichen Deformationen der Tongesteine. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **59**. 243—46. 11/1. 1948. Moskau, Kuibyschew-Bau-Ingenieur-Inst.)

v. Wilpert. 385

**V. M. Goldschmidt, K. Krejci-Graf** und **H. Witte**, *Spuren-Metalle in Sedimenten.* In einer Tabelle sind 277 Analysen von Erdölmuttergesteinen u. bituminösen Sedimenten in Hinblick auf Spurenelemente wie Ni, Co, Cr, V, Mo, Sn, zusammengestellt. Die Sapropelite zeigen Anreicherung von *V, Mo,* z. T. *Ni,* die Gyttjen von *Cr.* V : Cr ist in Gyttja u. Torf $\sim$ 1, in Sapropeliten $\sim$ 10. V : Mo ist in Sapropeliten meist $\sim$ 10, in Gyttjen wesentlich kleiner. Die Gehh. des Erdöls u. d. Oxybitumina an V u. Ni variieren sehr stark infolge der wechselnden Menge der Aschensubstanz. V reichert sich offenbar bes. bei der Asphaltierung an, wenn diese nicht durch karbonat. Nebengestein bedingt ist. Auf Grund dieser Analysen ist eine geochem. Kennzeichnung der Ablagerungsfacies möglich. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., math.-physik.-chem. Abt. 1948. 35—52.)

Hiller. 385

**A. W. Shiwago**, *Über die Entstehung rezenter Schotterablagerungen im mittleren Teil der Meeresküste Abchasiens.* Unterss. erbrachten den Nachw., daß es sich bei den erwähnten *Schottern* um terrigenes Material handelt, das von den Flüssen u. Bächen des westlichen Kaukasus vorwiegend im Spät- u. Postglazial herangeführt u. dort abgelagert wurde. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **59**. 1603—05. 21/3. 1948.)

Pinkow. 385

**W. v. zur Mühlen**, *Radioaktive Bohrlochmessungen.* Ref. einer Arbeit von Mercier (Oil Weekly **123**. [1946] Nr. 7. 56). Mit einer versenkbaren Ionisationskammer wird die prim. Gammastrahlung der einzelnen Schichten gemessen, wobei Stahl, Zement u. Spülung im Bohrloch nicht störend sind. Neben dieser Meth. ist eine andere in Verwendung, bei der durch im Instrument erzeugte Neutronen im Gestein eine sek. Gammastrahlung ausgelöst u. verwertet wird. (Erdöl u. Kohle **1**. 43—44. 1948.)

Rotter. 390

**John D. Hem**, *Schwankungen in der Konzentration von gelösten festen Stoffen in einigen südwestlichen Strömen.* Gemessen wurden die Konzz. von gelösten Stoffen in den Wassern von Rio Grande, Pecos River u. Gila River durch Best. der spezif. Leitfähigkeit, aus der angenähert die Konz. der gelösten festen Subst. in Teilen pro Million erhalten wurde. Ganz allgemein ergab sich, daß eine Abhängigkeit zwischen der Konz. u. der Durchflußmenge bestand, derart, daß bei großen

Durchflußmengen die Konz. abnahm u. umgekehrt. Die Versuchsergebnisse sind graph. wiedergegeben. (Trans. Amer. geophysic. Union 29. 80—84. Febr. 1948. Albuquerque, New Mexico, U. S. Geol. Survey.) Gottfried. 393

**D. Guljajewa,** *Über den Borgehalt in den rezenten Seeschlämmen.* Durch Unters. des B-Geh. in den feinkörnigen u. sandigen Schlämmen der nördlichen Meere (Barent-, Petschora-, Grönlandsee) u. in den lehmigen Schlämmen der südlichen Meere (Asowsches-, Kaspisches-, Karisches- u. Schwarzes Meer) sowie des Wolgadeltas wird festgestellt, daß in den Sedimenten der Nordmeere der B-Geh. 2,91 $\cdot 10^{-3}$—10,7 $\cdot 10^{-3}$% beträgt. Am borreichsten ist der feinkörnige Schlamm des Kar. Meeres. In den sandigen Schlämmen sind 2,91 $\cdot 10^{-3}$—6,2 $\cdot 10^{-3}$% B enthalten. in den lehmigen Schlämmen der Südmeere 5,24 $\cdot 10^{-3}$—6,2 $\cdot 10^{-3}$%. Der Kalkschlamm vom Kasp. Meer enthält 1,52 $\cdot 10^{-3}$% B, der Sandschlamm vom Wolgadelta nur 0,65 $\cdot 10^{-3}$%. Bei hoher B-Konz. im W. ist der Schlamm borreicher. Der feinkörnige Schlamm eines Meeres enthält mehr lösl. B als der grobkörnige. Der geringe B.-Geh. im Schlamm des Wolgadeltas bestätigt die Abhängigkeit des B-Geh. der Schlämme von der B.-Konz. im Meerwasser. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 833—35. 11/5. 1948. Inst. für mineral. Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Lebtag. 393

**A. Klemenc** und **G. Heinrich,** *Die Verteilung des Argons in der Erdatmosphäre.* Ident. mit der C. 1949. II. 502. referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 253—58. 1948. Wien, TH, Inst. für allg. Chemie.) Herr. 396

# D. Organische Chemie.

## $D_1$. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

**C. A. Coulson,** *Die freie Valenz bei organischen Reaktionen.* Vf. gibt einen kurzen Abriß über die neuere Entwicklung der Mol.-Zustandstheorie u. ihrer Anwendung auf die organ. Chemie. Bezugnehmend auf einige frühere Veröffentlichungen (vgl. Coulson u. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. A. 191. [1947] 39 192. [1947] 16 u. 193. [1948] 447, 456), wird der Begriff der freien Valenz definiert u. am Beispiel der Übergänge *Bzl. — Pyridin, Naphthalin — Chinolin* die Störungstheorie eingeführt u. diskutiert. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 45. 243—47. Sept./Okt. 1948. London, King's Coll., Dep. of Phys.) Frenkler. D 10

**R. D. Brown,** *Eine quantenmechanische Untersuchung des Azulen-Moleküls.* Mit quatenmechan. Methoden (LCAO-molecular orbital Methode), speziell nach der Meth. von Wheland (C. 1943. I. 1459.), werden berechnet die $\pi$-Elektronendichte, Bindungsabstände u. die Polarisationsenergien, die benötigt werden, um das Azulen an einem der 5 möglichen Atome so zu polarisieren, daß elektrophile, nucleophile oder Radikal-Substitution möglich wird. Nach der Berechnung wird elektrophile Substitution das C-Atom 1 des Azulens bevorzugen, nucleophile u. Radikal-Substitution das C-Atom 4. (Trans. Faraday Soc. 44. 984—87. Dez. 1948. Melbourne, Australien, Univ., Chem. Dep.) A. Reuter. D 10

**A. A. Balandin,** *Theorie der Multipletts und Theorie des Übergangszustandes.* An der Dehydrierung von Alkoholen ($A_1$) zu Aldehyden u. Ketonen ($A_2$) zeigt Vf. die Möglichkeit einer gleichzeitigen Anwendung der Multiplettheorie u. der Theorie des aktivierten Komplexes auf die heterogene Katalyse. Aus den für das Adsorptionsgleichgewicht auf Grund der statist. Thermodynamik abgeleiteten Gleichungen geht hervor, daß das Verhältnis der Zustandssumme der adsorbierten Moll. zu der des Gasmol. $f_a/f$ für die Alkohole u. Aldehyde gleich ist. Es gilt: $f_{a_1}/f_1 = f_{a_2}/f_2 = f'_{a_1}/f'_1 = f'_{a_2} = f'_2$, wenn mit ' die Werte der Homologen bezeichnet werden. Die Borksche Gleichung (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 13. [1939] 421) für die Gleichgewichtskonstanten $a_1 = a_2 = a'_1 = a'_2$ findet eine theoret. Begründung. Aus der auf Grund der Theorie des aktivierten Komplexes abgeleiteten Gleichung für die Dehydrierungsgeschwindigkeit u. der Theorie von Balandin (Известия Академии Наук СССР, серия хим. [Nachr. Akad. Wiss., chem. Ser.], 1945, Nr. 4. 339.) über die Alkoholdehydrierung geht hervor, daß der aktivierte Komplex dieselben Freiheitsgrade besitzt wie der adsorbierte Komplex. Alle Zustandssummen für die inneren Freiheitsgrade sind mit einer Ausnahme im adsor-

bierten u. aktivierten Komplex gleich. Dies bezieht sich auf die Symmetriezahlen, die statist. Elektronengewichte u. die durch den Kernspin bedingten statist. Gewichte. Der Unterschied besteht darin, daß im Adsorptionskomplex ein Freiheitsgrad vorhanden ist, welcher der Valenzschwingung von C—H′ entspricht. Im aktivierten Komplex tritt statt dessen ein Freiheitsgrad der fortschreitenden Bewegung längs der Rk.-Achse auf. Für alle Alkohole ist die Zustandssumme der C—H′-Schwingungen konstant, da die entsprechenden Frequenzen genügend konstant sind. Das Verhältnis $f^{+}/f_a$ ($^{+}$ ist der Index für den aktivierten Komplex) ist für verschied. prim. Alkohole gleich u. unabhängig von der Temperatur. Auch ihre Dehydrierungsgeschwindigkeiten erweisen sich als gleich. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 535—38. 11/12. 1948.)

Lebtag. D114

**Francesca M. Garforth, Christopher K. Ingold** und **Harry G. Poole**, *Angeregte Zustände des Benzols.* 1. Mitt.: *Einführende Betrachtung einiger spektraler Eigenschaften von Schwingungen, die mit Elektronenübergängen von Benzol und deuterierten Benzolen verknüpft sind.* In zwei vorangehenden Serien von Arbeiten haben Ingold u. Mitarbeiter die Schwingungen des Benzols im Grundzustand aufgeklärt (J. chem. Soc. [London] 1936 und 1946). In den vorliegenden 12 Arbeiten wird der erste elektron. angeregte Zustand untersucht. Das experimentelle Material liefern die UV-Absorptions- u. Emissionsspektren des Bzl. u. einiger Deuterobenzole, die z. T. neu aufgenommen werden. In der 1. Mitt. werden die Grundlagen der allgemeinen spektroskop. Theorie, soweit benötigt, zusammengestellt, die Nomenklatur der Schwingungen gegeben u. Auswahlregeln für Schwingungen mit Elektronenübergängen diskutiert. Nach einer Beschreibung des 1. UV-Absorptions- u. Fluorescenzbandensystems von $C_6H_6$ werden die Auswahlregeln der $A_{1g}$-$B_{2u}$-Übergänge der verschied. deuterierten Benzole, getrennt nach ihren jeweiligen Symmetrieklassen, ausführlich behandelt. Der Besprechung jeder Symmetrieklasse wird eine Tabelle der beobachteten Schwingungsfrequenzen der entsprechenden Bzl.-Derivate im Elektronengrundzustand (der vorangehenden Reihe von Arbeiten vgl. C. R. Bailey u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. [London] 1946. 299 entnommen) zugrundegelegt u. in je einer Tabelle die im angeregten Zustand erlaubten Schwingungen in Kombination mit dem $A_{1g}$-$B_{2u}$-Übergang angegeben. Die zu erwartenden Aufhebungen von Entartungen, Aufspaltungen, Intensitätserhöhungen durch Resonanzeffekte usw. beim Übergang zum angeregten Zustand werden eingehend diskutiert. (J. chem. Soc. [London] 1948. 406—17. April. London, Univ. Coll., Sir William Ramsay u. Ralph Forster Labor.) A. Reuter. D 118

**Francesca M. Garforth** und **Christopher K. Ingold**, *Angeregte Zustände des Benzols.* 2. Mitt.: *Analyse des ersten ultravioletten Bandensystems des Absorptionsspektrums von Benzol.* (1. vgl. vorst. Ref.) Der Analyse des ersten UV-Bandensystems werden die von Radle u. Beck (C. 1941. I. 2651.) veröffentlichten Absorptionsspektren zugrundegelegt. In einer Tabelle werden alle beobachteten Absorptionsfrequenzen, die Intensität u. die vollständige Zuordnung gegeben. Zum Beweis der Zuordnung werden die 25 beobachteten Bandenfolgen auf Auswahlregeln, Entartungen usw. einzeln diskutiert u. daraus 11 Grundschwingungen im elektron. angeregten Zustand abgeleitet. Vergleiche mit den Absorptions- u. Fluorescenzspektren verschied. deuterierter Benzole werden nicht herangezogen, sondern für diese Art der Beweisführung auf die 11. Mitt. dieser Reihe verwiesen, wo sie für alle isotopen Benzole gleichzeitig geführt wird. (J. chem. Soc. [London] 1948. 417—27. April.) A. Reuter. D 118

**Francesca M. Garforth** und **Christopher K. Ingold**, *Angeregte Zustände des Benzols.* 3. Mitt.: *Analyse des ersten ultravioletten Bandensystems des Fluorescenzspektrums von Benzol.* (2. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der Messungen des Fluorescenzspektrums von Bzl. von Ingold u. Wilson (C. 1936. II. 3405 u. C. 1937. I. 49.) wird eine Tabelle aller beobachteten Fluorescenzmaxima mit Intensität u. vollständiger Schwingungszuordnung angegeben. Die Beweise der Zuordnung werden wie in der 2. Mitt. nur aus der Diskussion der Bandenfolgen dieses Spektrums geführt. In mehreren Bandenserien wird deutlich Aufspaltung durch Fermi-Resonanz beobachtet. (J. chem. Soc. [London] 1948. 427—33. April.)

A. Reuter. D 118

**Francesca M. Garforth** und **Christopher K. Ingold**, *Angeregte Zustände des Benzols.* 4. Mitt.: *Analyse des ersten ultravioletten Bandensystems des Absorptionsspektrums von Hexadeuterobenzol.* (3. vgl. vorst. Ref.) Das von Sponer (C. 1941. II. 23) gemessene UV-Absorptionsspektrum von $C_6D_6$ wird entsprechend dem Verf.

in den vorangehenden Mitt. diskutiert u. eine Tabelle aller Frequenzen u. Zuordnungen gegeben. Aus der Bandenfolge können 10 Grundschwingungen im elektron. angeregten Zustand abgeleitet werden. (J. chem. Soc. [London] **1948**. 433—40. April.) A. Reuter. D 118

**Francesca M. Garforth** und **Christopher K. Ingold**, *Angeregte Zustände des Benzols.* 5. Mitt.: *Analyse des ersten ultravioletten Bandensystems des Fluorescenzspektrums von Hexadeuterobenzol.* (4. vgl. vorst. Ref.) In gleicher Weise wie in den vorangehenden Mitt. wird das Fluorescenzspektrum von $C_6D_6$, aufgenommen von Ingold u. Wilson (C. **1936**. II. 3405. u. C. **1937**. I. 49.), analysiert. Tabelle der Frequenzen mit Zuordnung der Schwingungen vgl. Original. (J. chem. Soc. [London] **1948**. 440—45. April.) A. Reuter. D 118

**Francesca M. Garforth, Christopher K. Ingold** und **Harry G. Poole**, *Angeregte Zustände des Benzols.* 6. Mitt.: *Beschreibung und Analyse des ersten ultravioletten Bandensystems des Absorptionsspektrums von 1.3.5-Trideuterobenzol.* (5. vgl. vorst. Ref.) Die Aufnahme des UV-Absorptionsspektrums von 2200—2700 Å wird beschrieben, Teile des Spektrums als Mikrophotometerkurven abgebildet. In einer Tabelle mit sämtlichen beobachteten Frequenzen werden Intensitäten u. die Zuordnungen angegeben. Die Zuordnung, die auf der Diskussion der einzelnen Bandenfolgen basiert, liefert 14 Grundschwingungen im oberen Elektronenzustand. (J. chem. Soc. [London] **1948**. 445—56. April.) A. Reuter. D 118

**Arthur P. Best, Christopher K. Ingold** und **Christopher L. Wilson**, *Angeregte Zustände des Benzols.* 7. Mitt.: *Beschreibung und Analyse des ersten ultravioletten Bandensystems des Fluorescenzspektrums von 1.3.5-Trideuterobenzol.* (6. vgl. vorst. Ref.) Nach kurzer Beschreibung der Aufnahmetechnik wird wie in den vorangehenden Mitt. die Analyse des Fluorescenzspektrums von 1.3.5-Trideuterobenzol mit Tabelle aller Frequenzen u. Zuordnung durchgeführt. (J. chem. Soc. [London] **1948**. 456—60. April.) A. Reuter. D 118

**Francesca M. Garforth, Christopher K. Ingold** und **Harry G. Poole**, *Angeregte Zustände des Benzols.* 8. Mitt.: *Beschreibung und Analyse des ersten ultravioletten Bandensystems des Absorptionsspektrums von 1.4-Dideuterobenzol.* (7. vgl. vorst. Ref.) Die Aufnahme des Spektrums erfolgt, wie in der 6. Mitt. beschrieben. Die vollständige Schwingungsanalyse erfordert bei diesem Mol. eine eingehendere Diskussion als in den vorhergehenden Mitt., da durch die Anordnung der Isotopen in 1,4-Stellung die bei hexagonal symmetr. Benzolen entarteten Schwingungen hier in je zwei getrennte Schwingungen aufspalten. Frequenztabelle mit Zuordnung, die die Identifizierung von 18 Grundschwingungen im angeregten Zustand ermöglicht. (J. chem. Soc. [London] **1948**. 461—75. April.) A. Reuter. D 118

**Francesca M. Garforth, Christopher K. Ingold** und **Harry G. Poole**, *Angeregte Zustände des Benzols.* 9. Mitt.: *Beschreibung und Analyse des ersten ultravioletten Bandensystems des Absorptionsspektrums von 1.2.4.5-Tetradeuterobenzol.* (8. vgl. vorst. Ref.) Das UV-Absorptionsspektrum von 1.2.4.5-Tetradeuterobenzol wird beschrieben u. die Schwingungsanalyse wie in den vorhergehenden Mitt. durchgeführt. 17 Grundschwingungen im oberen Elektronenzustand werden identifiziert. Frequenztabelle mit Zuordnungen vgl. Original. (J. chem. Soc. [London] **1948**. 475—83. April.) A. Reuter. D 118

**Francesca M. Garforth** und **Christopher K. Ingold**, *Angeregte Zustände des Benzols.* 10. Mitt.: *Analyse des ersten ultravioletten Bandensystems des Absorptionsspektrums von Monodeuterobenzol.* (9. vgl. vorst. Ref.) Das von Beck u. Sponer (C. **1946**. I. 1194.) veröffentlichte UV-Absorptionsspektrum von Monodeuterobenzol wird wie in den vorangehenden Mitt. analysiert. Frequenztabelle mit Zuordnungen vgl. Original. (J. chem. Soc. [London] **1948**. 483—91. April.) A. Reuter. D 118

**Francesca M. Garforth, Christopher K. Ingold** und **Harry G. Poole**, *Angeregte Zustände des Benzols.* 11. Mitt.: *Vergleiche zwischen den ersten ultravioletten Absorptions- und Fluorescenzbandensystemen isotopisch-isomerer Benzole und weitere Bestimmungen von Schwingungsfrequenzen im oberen Elektronenniveau.* (10. vgl. vorst. Ref.) Die Spektren der vorher einzeln diskutierten verschied. deuterierten Benzole werden miteinander verglichen. Die Produkt-Regel von Teller u. Redlich wird auf die Schwingungen im elektron. angeregten Zustand angewendet. Ferner wird das Kraftfeld im angeregten Zustand nach dem Potentialansatz von Wilson (Physic. Rev. **45**. [1934] 706.) für Schwingungen in der Molekülebene mit den Korrekturen von Bell (Trans. Faraday Soc. **41**. [1945] 293.) für Schwingungen

aus der Molekülebene heraus berechnet. Nach diesen Methoden werden die in der 1.—10. Mitt. gegebenen Schwingungszuordnungen bestätigt u. weitere nicht beobachtete Schwingungen berechnet. Zum Schluß wird eine Zusammenstellung aller 30 Grundschwingungsfrequenzen der isomeren Benzole im oberen Elektronenzustand ($B_{2u}$) angegeben u. krit. diskutiert. (J. chem. Soc. [London] 1948. 491—507. April.) A. Reuter. D 118

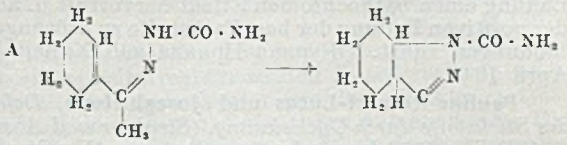
**Francesca M. Garforth, Christopher K. Ingold und Harry G. Poole,** *Angeregte Zustände des Benzols.* 12. Mitt.: *Der Effekt der elektronischen Anregung auf die Geometrie, die elastischen Eigenschaften und die Nullpunktsenergie der Benzolmoleküle*: *Der Effekt isotopischer Substitution auf die Energie des Elektronenübergangs.* (11. vgl. vorst. Ref.) Die Ergebnisse der vollständigen Schwingungsanalysen in der 1. bis 11. Mitt. werden zusammenfassend in bezug auf Atomabstände, Valenzwinkel u. Kraftfelder im angeregten Benzol besprochen. Der C—C-Abstand ist im angeregten Zustand von 1,39 auf 1,43 Å aufgeweitet, der C—H-Abstand von 1,08 auf 1,07 Å verkürzt. Entsprechend ist die C—C-Valenzkraftkonstante um 14% niedriger, die C—H-Konstante um 6% höher als im Grundzustand. Die Folgerungen für den teilweise ungesätt. Charakter der Bindungen werden diskutiert, ebenso entsprechende Änderungen der Konstanten für Biegungen, Torsionen u. andere Deformationen des Bzl.-Moleküls. Die Lage des Ursprungs des Elektronenübergangs verschiebt sich sukzessive mit fortschreitender Deuterierung des Bzl. Es wird gezeigt, daß die Energie eines Elektronenübergangs sich aus einem Anteil, der Differenz der Elektronenenergie der kombinierenden Niveaus u. aus einem zweiten Anteil, der Differenz der Kern-Nullpunktsenergie zusammensetzt. Da der rein elektron. Anteil an der Übergangsenergie sich als prakt. konstant erweist, kann die Verschiebung des Bandenursprungs bei isotop. Substitution des Mol. durch die Änderung der Nullpunktsenergie quantitativ erklärt werden. (J. chem. Soc. [London] 1948. 508—17. April.) A. Reuter. D 118

**A. Kiss und J. Hyross,** *Zur Lichtabsorption der Nitroderivate des Benzols.* (Vgl. C. 1948. E. 1208.) Vff. erklären die Struktur der Absorptionskurven von Nitroderivaten auf Grund der Grenzformen des Grund- u. Anregungszustandes. Die elektromere Wirkung der Substituenten ist größer als ihre induktive Wirkung. Bei den Nitrobenzolen meinen Vff. dem Bzl. u. der Nitrogruppe eigene Absorptionsgebiete zusprechen zu können. Dies ist bei den Nitrobenzaldehyden weniger der Fall. Bei den Nitroanilinen u. Nitrophenolen kann man nicht von einer separaten Anregung der einzelnen Chromophore sprechen. Zur Diskussion werden die Spektren folgender Verbb. als Skizzen angegeben: *Bzl.* (in Hexan); *Nitrobenzol* (Heptan, A.); *Benzaldehyd* (A.); *o-, m-* u. *p-Nitrobenzaldehyd* (Hexan); *o-, m-* u. *p-Dinitro-* (W.); *symm. Trinitro-* (0,001 mol. HCl); *Chlor-* (Heptan); *o-, m-* u. *p-Chlornitrobenzol* (Heptan); *Toluol* (Hexan); *o-, m-* u. *p-Nitrotoluol* (Heptan); *o-, m-* u. *p-Nitranilin* (A.); *Pikrinsäure* (A.); *o-, m-* u. *p-Nitro-* (A.); *2,4-, 2,6-* u. *3,5-Dinitrophenol* (W.). (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta chem. physica 2. 76—82. 1948. Szeged, Ungarn, Universität, Institut für anorgan. u. analyt. Chemie.) Klaar. D 118

**A. Kiss und R. Pauncz,** *Über Lichtabsorption von isomeren Derivaten von Benzalanilin.* Vff. diskutieren auf Grund der möglichen Strukturen von Grund- u. Anregungszustand die verschiedenen Absorptionskurven von Derivaten des Benzalanilins. Der am C-Atom bzw. N-Atom der Azomethin-Gruppe gebundene Phenylkern verhält sich verschieden in bezug auf seine Mesomerie. Bei 2- u. 4-Oxyderivaten erscheint die erste Absorptionsbande an der Grenze des Sichtbaren, dagegen fehlt diese Bande bei den 2'- u. 4'-Derivaten. Die Chinonimin-Struktur ist also im Grundzustand viel weniger vertreten als die Chinonmethin-Struktur. Die untersuchten Benzalaniline liegen nach ihren Absorptionskurven in trans-Stellung vor. Vff. stellten im allgemeinen freie Drehbarkeit der Radikale fest, die möglichen Lagen werden wiedergegeben. Die Effekte werden an folgenden Verbb. untersucht: *2-Oxy-, 2-Methoxy, 3-Oxy-, 4-Oxy-* u. *4-Methoxybenzalanilin*; *Benzal-2-, 2-Oxybenzal-2-, 3-Oxybenzal-2-, Benzal-3-, Benzal-4-, 2-Methoxybenzal-2-, 4-Methoxybenzal-2-* u. *2-Methoxybenzal-4-oxyanilin*; *Benzal-2-, 2-Oxybenzal-2-, Benzal-4-, 2-Oxybenzal-4-* u. *4-Oxybenzal-2-methoxyanilin.* Die Spektren in A. aufgenommen. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta chem. physica 2. 83—89. 1948. Szeged, Ungarn, Univ. of Szeged, Institut für anorgan. u. analyt. Chem.) Klaar. D 118

**Karl Dimroth und Otto Lüderitz,** *Über die Ultraviolettabsorption α,β-ungesättigter Ketone und ihrer Semicarbazone.* α,β-ungesätt. Carbonylverbb. überführt man zur Charakterisierung durch ihre UV-Spektren zweckmäßig in die entsprechenden

Semicarbazone, die 25—35 mμ langwelliger u. erheblich intensiver als die freien Carbonylverbb. absorbieren u. sich so auch besser von der C=C—C=C-Gruppierung unterscheiden lassen. Es wird gezeigt, daß α,β-ungesätt. Ketone, die dies Verh. nicht zeigen, d. h. auf fallend schwach u. kaum rotverschoben absorbieren, offenbar in einer durch Umlagerung etwa gemäß der Formelgleichung A entstandenen Pyrazolinform vorliegen. Für *Mesityloxyd*, bei dem die Umlagerung schon

A 

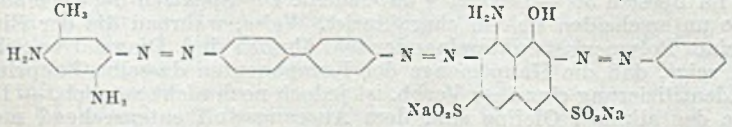
länger bekannt ist, *1-Acetyl-cyclohexen-(1)* u. *1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(2)* konnten das *Semicarbazon* u. das entsprechende *Pyrazolinderiv.* getrennt dargestellt u. vermessen werden, während für *1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1)* und *1,3-Dimethyl-2-acetyl-cyclohexen-(1)* der Ringschluß offenbar so leicht geht, daß das Semicarbazon nicht zu fassen ist, woraus sich die oben angeführte Absorptionsanomalie erklärt, da die entsprechenden Pyrazoline sehr ähnlich wie die Ketongrundkörper absorbieren, aus denen sie entstanden sind. Gemessen wurde das Bandenmaximum zwischen 230 u. 270 mμ. Lösungsm. A. (Chem. Ber. 81. 242—47. Mai 1948. Göttingen, Chem. Univ. Lab.) E. G. Hoffmann. D 118

**A. Ss. Dawydow**, *Die Abhängigkeit der Frequenz des durch p-Polyphenyle absorbierten Lichtes von der Anzahl der Phenylgruppen.* Für *p-Polyphenyle* wird die Abhängigkeit der Frequenz u. der Intensität der Lichtabsorption von der Zahl der Phenylgruppen berechnet. Es ergibt sich für einen Anstieg der Zahl N der Phenylgruppen eine Verschiebung der roten Absorptionsgrenze zu längeren Wellen, doch wird diese Verschiebung mit wachsendem N immer geringer. Die Intensität der Absorption ist proportional N. Die Berechnungen stimmen für N=2—6 gut mit den experimentellen Befunden überein. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 515—18. Juni 1948. Physik. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) Wiedemann. D 118

**L. A. Bljumenfeld**, *Deutung des Absorptionsspektrums von Naphthalin und die Absorptionsspektren disubstituierter Naphthaline.* (Vgl. C. 1948. II. 286.) Die Absorptionsspektren von *1.3*(I)-, *1.4*(II)-, *2.7*(III)-, *1.6*(IV)-, *1.5*(V)-, *2.6*(VI)- u. *1.8-Dinitronaphthalin* (VII), von *1.5-Naphthylendiamin* (VIII) u. *Naphthalindisulfochlorid-(1.5)* (IX) wurden in A. bzw. bei V zum Vergl. auch in Aceton im Gebiet 2200—4100 Å untersucht. Von den beiden Banden wurde die bei 3160—3680 Å dem Übergang $A_{1g} \rightarrow A_{1g}$, die bei 2750—3380 Å dem Übergang $A_{1g}$—$A_{2u}$ zugeschrieben. Der 1. Übergang ist bei Naphthalin (X) verboten, bei den Diderivv. ist das Verbot gelockert; eine Ausnahme bildet wegen seiner Symmetrie V u. in geringerem Maße auch IX. Die Verhältnisse bei VI werden bes. behandelt. Bei VII u. VIII wurde nur die 1. Bande beobachtet. Auch die Absorptionsspektren von X u. seinen Monoderivv. werden diskutiert. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1419—26. Dez. 1948. Moskau, Physikal. Chem. Karpow-Inst.)

Wiedemann. D 118

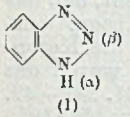
**W. A. Weidenbach** und **Je. A. Karpowitsch**, *Veränderungen der Absorptionsspektren von Farbstoffen bei ihrer Umsetzung mit Gelatine.* Der Einfl. von Gelatine auf das Absorptionsmax mum von sauren u. bas. Farbstoffen wird untersucht. So zeigte es sich, daß Zugabe von kation. Gelatine zu Sulfogruppen enthaltenden Farbstoffen das Absorptionsmaximum nach dem langwelligen Gebiet verschiebt. Bei den Farbstoffen Säurefuchsin, Direktdiazoschwarz S, Direktrosa S, Guineagrün, Säuregrün 2 J u. Thiocarmin beträgt der bathochrome Effekt ca. 10—20 mμ. Zugabe von anion. Gelatine zu bas. Farbstoffen (Fuchsinbase, Kristallviolett) bewirkt die Aus-



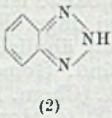
bldg. eines neuen Maximums bei kürzeren Wellenlängen, während das Maximum in wss. Lsg. fast verschwindet. Ein anderer Effekt wird dagegen bei Direktschwarz-3 (diese Farbstoffbezeichnung ist dem im Staatsverlag erschienenen Standardwerk Anilinfarbstoffindustrie entnommen) beobachtet. Der Farbstoff hat ein Absorptionsmaximum bei 490 mμ u. zeigt einen gleichmäßigen Abfall nach Rot. Zugabe von

anion. Gelatine bewirkt das Auftreten zweier Maxima gleicher Intensität bei 480—490 mμ u. 580—590 mμ. Zur Erklärung dieser Effekte wird angenommen, daß eine Neutralisierung der negativen Ladung der sauren Farbstoffe infolge Zunahme der Entfernung zwischen den Schwerpunkten der negativen u. positiven Ladung einen bathochromen Effekt hervorruft u. andererseits eine Neutralisierung der positiven Ladung der bas. Farbstoffe zu Störungen der Konjugation der Doppelbindungen führt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 414—20. April 1948.) Götze. D 118

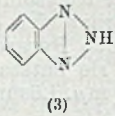
**Pauline Ramart-Lucas** und **Joseph Hoch**, *Deformation der Elektronenbahnen des Stickstoffs durch Cyclisierung.* (*Struktur und Absorption des Benzotriazols.*) (Vgl. C. **1950**. I. 1585.) Im Verlauf von Unterss. über Struktur u. Absorption fanden Vff., daß N in der —N=N-Gruppe im *Benzotriazol* (I) wie in den α-Substitutionsprodd. oder in einem 6-Ring-Heterocyclus bzw. einem offenen Mol. in verschied. Zuständen existiert. In neutralem Medium befindet sich I im Gleichgewicht zwischen (1) (überwiegend) u. (2), in saurer Lsg. verschiebt es sich nach (1), in alkal. Lsg. nach (2).



(1)

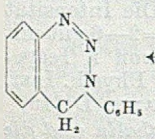


(2)



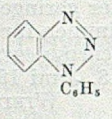
(3)

In I u. den α-Derivv. ist die —N=N-Gruppe auf die Spektren ohne Einfluß. I, I-α-methyl u. I-α-phenyl absorbieren in denselben Bereichen wie Anilin, Methylanilin u. Diphenylamin. Die Deformation der Valenzwinkel der N-Atome in —N=N— führt zur Bindungsschwächung zwischen —N=N- u. dem restlichen Molekül, diese Verbb. liegen in der transparenten Form vor. Die Struktur der α-Derivv. ist eindeutig (1), die der β-Derivv. mehr (2) als (3). Durch Ringerweiterung um $> CH_2$ (a) oder Ringöffnung (b) werden die normalen Valenzwinkel wiederhergestellt, u. beträchtlicher Absorptionswechsel resultiert aus verstärkter Bindung zwischen —N=N- u. Kern. (5) u. (6) besitzen absorbente Form. (4) dagegen transparente; die Maxima der Absorptionsspektren (in $\nu$ $10^{-12}$) liegen für (4) bei 1031, für (5) u. (6) bei 829 bzw. 850. Leitfähigkeitsmessungen an (4), (5) u. (6) weisen zumindest auf eine Ammoniumstruktur hin. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **227**. 1041—42. 15/11. 1948.) Kleeberg. D 118



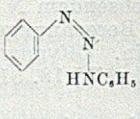
(5)

a ←



(4)

b →



(6)

**E. Schauenstein** (unter Mitarbeit von **Inge-Ochsenfeld-Lohr, Helga Puxkandl** und **Margret Stampfer**). *Absorptionsspektrographische Studien an l-Ascorbinsäure.* 1. Mitt. (Vorläufige Mitt.) Inhaltlich ident. mit der C. **1949**. II. 635 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb **157**. 415—17. 1948. Graz, Univ., Inst. für theoret. u. physikal. Chemie.) Herr. D 118

**Hugo Theorell**, *Eine Bemerkung über die Absorptionsbanden von Ferricytochrom c.* Vf. stellt fest, daß die Auffindung der Banden bei 695 u. 655 mμ durch ihn 1940 bis 1943 veröffentlicht worden ist, während die Absorptionsbanden in alkal. Lsg. bei 675 u. 640—45 mμ von Bigwood u. Mitarbeitern 1934 festgestellt wurden. (Arch. Biochemistry **17**. 359. Mai 1948. Stockholm, Med. Nobel-Inst.)

Schwaibold. D 118

**J. Lecomte, J. J. Leendertse** und **H. I. Waterman**, *Anwendung der Infrarotabsorptionsspektren auf die Untersuchung von Kohlenwasserstoffpolymerisaten.* (Vgl. C. **1947**. 719.) Aus definierten Olefinen (*Penten-(2), Trimethyläthylen + Methyläthyläthylen, Cyclohexen, Tetrahydronaphthalin, Hexadecen*) mit $AlCl_3$ erhaltene Polymerisate (Mol.-Gewww. ca. 200—400) u. zum Teil deren Hydrierungsprodd. werden im Bereich 500—1400 $cm^{-1}$ untersucht. Die Spektren der verschied. Polymerisate unterscheiden sich in charakterist. Weise, während die der Einzelfraktionen eines Polymerisats untereinander sehr ähnlich sind. Die relative Schärfe der Banden zeigt, daß die Hauptmenge der Komponenten dasselbe Bauprinzip aufweist; Identifizierung einzelner Verbb. ist jedoch noch nicht möglich. — Die Polymerisate der aliphat. Olefine sind dem Ausgangsstoff entsprechend mehr oder weniger stark verzweigt; chem. nachgewiesene Naphthene konnten wegen der Ähnlichkeit ihrer Spektren mit Aliphaten nicht nachgewiesen werden. Die Doppelbindungen gehen von tert. C-Atomen aus, nur bei einer relativ einheitlichen *Isopenten*-Polymerisatfraktion sind auch endständige vorhanden. — Cyclohexenpolymerisate enthalten neben Polycyclohexenen auch kondensierte Systeme wie Per-

hydroanthracene. — Aus Tetralin entstehen neben Spuren Dekalin größere Mengen Hydroanthracene, daneben wahrscheinlich Hydrophenanthrene, jedoch kein β-Dinaphthyl. — Ein harzartiges Pinenpolymerisat besaß ein nicht deutbares Spektrum. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 253—60. März/April 1948. Paris, Sorbonne, Labor. des Recherches phys. u. Delft, Labor. de Chimie industrielle.)
Lecke. D 120

**J. Mann, H. W. Thompson,** *Ultrarot-Spektren und fester Zustand: Messungen mit polarisierter Strahlung.* Mit einem selbstregistrierenden Einzelstrahl-Spektrometer werden zwischen 3 und 14 μ mit linear polarisierter Strahlung die Absorptionsspektren von Kristallen u. dünnen Filmen organ. Substanzen aufgenommen. Die Proben werden dabei zunächst mit den Kristallachsen parallel, dann sukzessive senkrecht zur Polarisationsebene des Lichtes orientiert. Als Polarisator dient ein Selenspiegel, dessen Herst. im Original beschrieben ist. Die Intensität zahlreicher Banden, insbesondere derjenigen, die für bestimmte polare Gruppen (C=O, NH, OH) spezif. sind, hängt stark von der Orientierung der Kristalle ab. In manchen Fällen läßt sich hieraus die Lage derartiger Gruppen im Kristall u. damit dessen Struktur bestimmen. Diese neue Meth. bildet daher eine wertvolle Ergänzung zur Röntgen-Strahlunters. von Kristallen; sie ermöglicht umgekehrt, sofern Molekül- und Kristallstruktur bekannt sind, die Zuordnung von Schwingungsbanden. Untersucht werden: *Acetanilid* $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, *Phenylacetamido-Methylcyanid* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$, *Benzamid* $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$, *Diphenylacetylen* $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$, *Benzil* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, *Zimtsäure* $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH$ u. ihr *Methylester*, *Adipinsäure*, *2,4,6-Trichlorphenol* als Kristalle. Als Filme wurden gemessen: *Naturkautschuk*, *Polyvinylalkohol*. Abb. der Spektren im Original. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 192. 489—97. 1948. Oxford, Physical Chemistry Labor.)
A. Reuter. D 120

**C. W. Young, P. C. Servais, C. C. Currie** und **M. J. Hunter,** *Organosiliciumpolymere.* 4. Mitt. *Infrarotuntersuchungen an cyclischen disubstituierten Siloxanen.* (3. vgl. Wright u. Hunter, C. 1948. II. 1167.) An Hand einer Anzahl zum Teil neuer, cycl. trimerer u. tetramerer Organosiloxane wird gezeigt, daß die Infrarotanalyse, bei der Vff. einen Baird Associates-Doppelstrahlspektrographen anwendeten, zur *Konstitutionsermittlung* dieser Verbb. mit gutem Erfolg angewendet werden kann. Die Meth. gestattet die Erkennung der verschied. organ. Reste u. die Best. der Ringgröße. Die sehr eingehende theoret. Deutung der aufgenommenen Spektren schließt mit der Postulierung von opt. u. geometr. stereoisomeren Cyclosiliconen.

Versuche: Darst. der cycl. Dimethyltri- u. -tetrameren vgl. die 3. Mitt., sowie Patnode u. Wilcock C. 1947. 1365., Hunter u. Mitarbeiter (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946] 667); über die entsprechenden Diphenylverbb. vgl. Hyde u. De Long (C. 1941. II. 2079), Burkhard, Decker u. Harker (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945] 2174), Hyde u. Mitarbeiter (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947] 488). *Hexaäthylcyclotrisiloxan* (I) u. *Octaäthylcyclotetrasiloxan* (II), aus Diäthyldichlorsilan in Ae., Zers. mit Eis u. danach 1 std. Kochen. Nach dem Waschen mit W. u. 1 std. Kochen mit 5%ig. NaOH lieferte die fraktionierte Dest. 60—70% I, $Kp_{50}$ 156,7°, $F.$ 9,9°, $D_4^{20}$ 0,9549, $n_D^{20}$ 1,4308, visc.[25] (Viscosität) 3,6 (Centistokes) u. 10—20% II, $Kp_1$ 127°, Erweichungspunkt —64°, $D_4^{20}$ 0,964, $n_D^{20}$ 1,4336, visc.[25] 11,2. — *2,4,6-Trimethyltriphenylcyclotrisiloxan* (III) u. *2,4,6,8(Tetramethyltetraphenylcyclotetrasiloxan* (IV). 500 g Methylphenyldichlorsilan (V) ($Kp_{760}$ 204°, $D_4^{20}$ 1,1578, $n_D^{20}$ 1,5190) in 3 Voll. Ae. wurden durch langsame Zugabe von 370 cm³ W. pro Mol. V unter Eiskühlung hydrolysiert. Nach dem Trocknen im Vakuum verblieb als Rückstand ein wasserklares Öl, visc.[20] 203, $n_D^{20}$ 1,5451, $D_4^{20}$ 1,125. Nach einer Kurzwegdest. (300°, 0,1 mm) wurden 76,7% eines flüchtigen Anteils erhalten (visc.[20] 187, $n_D^{20}$ 1,5445, $D_4^{20}$ 1,121), sowie 19,5% eines nicht flüchtigen (visc.[20] 614000, $n_D^{20}$ 1,5472, $D_4^{20}$ 1,133). Ersterer wurde über eine Kolonne erneut destilliert: 1. Fraktion (157° u. 0,5 mm) III, weiße Kristalle aus Methanol, $F.$ 100°. Die Mutterlauge visc.[20] 82,5, gab bei längerem Erwärmen auf Zimmertemp. farblose Kristalle, $F.$ 45,5° (aus Methanol). Nach der Infrarotanalyse handelt es sich um ein Isomeres von III. Aus dem nichtflüchtigem Rückstand nach mehrwöchigem Stehen IV (15—20%), weiße Kristalle aus Methanol, $F.$ 99°. Aus der Mutterlauge von IV bildeten sich auch nach 3jährigem Stehen keine weiteren Kristalle. — *2,4,6-Triäthyltriphenylcyclosiloxan* (VI) u. *2,4,6,8-Tetraäthyltetraphenylcyclotetrasiloxan* (VII). Nach der Meth. zur Darst. von I u. II wurde *Dichloräthylphenylsilan*, $Kp_{10}$ 94°, hydrolysiert. Bei der Dest. wurden bei 250° Kolben-Temp. u. 0,05—0,10 mm 77,5% einer Fl. erhalten (visc.[25] 81). Nach

weiterer Dest. über eine Kolonne wurde ein Gemisch der Isomeren von **VI** erhalten, $Kp_{0.025}$ 166°, $n_D^{25}$ 1,5402, $D_4^{25}$ 1,0932, visc.$^{25}$ 63,6, aus dem sich auch nach 4jährigem Stehen keine Kristalle abschieden, sowie **VII**, $Kp_{0.1}$ 212°, $n_D^{25}$ 1,5430, $D_4^{25}$ 1,1000, visc.$^{25}$ 220. Aus letzterem schied sich nach 3wöchigem Stehen 10% eines feinkrist. Isomeren von **VII** ab, F. 106° (aus Methanol). — *Tetraäthyl-2,4-diphenylcyclotrisiloxan* (**VIII**). Die „Cohydrolyse" eines Gemisches von 2 Moll. Dichlordiäthylsilan mit 1 Mol. Dichloräthylphenylsilan nach der beschriebenen Meth. ergab ein hochkomplexes Gemisch von cycl. tri- u. tetrameren Siloxanen, aus dem **VIII**, $Kp_{0.5}$ 150°, $n_D^{20}$ 1,5008, $D_4^{20}$ 1,0561, sowie *Pentaäthylphenylcyclotrisiloxan*, $Kp_{12}$ 165°, $n_D^{20}$ 1,4734, $D_4^{20}$ 1,0096 erhalten wurden. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 3758—64. Nov. 1948. Midland, Mich., Dow Chem. Corp. u. Dow Corning Corp.)

Petters. D 120

**Donald K. Coles**, *Frequenzen der Mikrowellenabsorptionslinien von Methylalkohol und ihr Starkeffekt.* (Vgl. C. **1951**. I. 572.) Von Hershberger u. Turkevich (Physic. Rev. [2] **71**. [1947]. 554) sowie von Dailey (C. **1948**. I. 1391) wurde über 25 Mikrowellenabsorptionslinien für Methylalkohol berichtet, darunter über 8 Linien, die eine konvergierende Serie zu bilden scheinen. Die erste Linie dieser Serie wurde nun in drei verschied. Linien aufgelöst u. außerdem wurden genauere Frequenzmessungen an den ersten 9 Gliedern der Serie durchgeführt. Der Stark-Effekt erster Ordnung dieser Linien, der zuerst von Dailey (vgl. l.c.) beobachtet worden war, wurde genauer untersucht. Die Versuchsergebnisse (Frequenzen u. Stark-Koeff. sind tabellar. zusammengestellt. (Physic. Rev. [2] **74**. 1194—95. 1/11. 1948. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.) Gottfried. D 121

**B. A. Pjatnitzki**, *Temperaturauslöschung der Phosphorescenz von Benzoesäure.* Es wird gezeigt, daß im Temperaturintervall T = 90—165° K ein Übergang 1 (spontaner Übergang vom metastabilen direkt auf das n. Niveau, begleitet von einer Phosphoreszenzstrahlung) stattfindet ($\alpha$ = const., $\varepsilon$ = 0). Bei 165—233° K tritt ein Übergang 2 mit einer Aufnahme von Aktivierungsenergie ein ($\varepsilon$ = 0,014 eV). Unter Übergang 2 wird hierbei der Übergang vom metastabilen auf das n. über ein höheres Niveau verstanden, verbunden mit einer zusätzlichen Aufnahme von Aktivierungsenergie. Im Temperaturbereich 233—266° K wird wieder ein Übergang 2 beobachtet, wobei jedoch die aufgenommene Aktivierungsenergie größer ist ($\varepsilon$ = 0,04 eV). Bei allen genannten Tempp. sind die Elektronenübergänge von Übergängen ohne Strahlung (Übergänge 3) begleitet, deren Wahrscheinlichkeit mit steigender Temp. zunimmt. Sie bestimmen die Abnahme der Phosphoreszenzintensität der Benzoesäure (I) mit steigender Temperatur. Unter Übergang 3 wird ein strahlungsloser aktivierter Übergang verstanden, bei dem die Energie der vom metastabilen Niveau sich loslösenden Elektronen nicht in Wärmeenergie übergeht. Hier findet eine Temperaturauslöschung statt. Die Temp. des oberen Momentanzustandes liegt für die Phosphoreszenz von I bei 310° K. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 59—62. 1/9. 1948. Gorki, Tschkalow-Inst. für Bauingenieurwesen.) Lebtag. D 125

**W. F. Watson** und **Robert Livingston**, *Konzentrationslöschung der Fluorescenz in Chlorophyll-Lösungen.* Weiss u. Weil-Malherbe (C. **1945**. II. 626) berichteten über Unterss. zur Konzentrationslöschung der Fluorescenz bei Chlorophyll. Vff. unternahmen ähnliche Experimente unter sorgfältiger Ausschaltung jeder Reabsorption. Sie finden im Gegensatz zu Weiss u. Weil-Malherbe, daß bis ca. $10^{-3}$ Mol/Liter keine Löschung auftritt. Die Intensitätsabnahme des Fluorescenzlichtes entsteht durch Reabsorption. Experimentelle Einzelheiten u. 2 Meßkurven werden mitgeteilt. (Nature [London] **162**. 452—53. 18. 9. 1949. Minneapolis, Minn., Univ., Div. of Phys. Chem.) E. Reuber. D 125

**G. Weber**, *Das Löschen der Fluorescenz in Flüssigkeiten durch Komplexbildung. Bestimmung der mittleren Lebensdauer des Komplexes.* Fügt man zu einer Lsg. eines fluorescierenden Farbstoffs einen Löscher, so ist das Verhältnis der Fluorescenzintensiäten vor u. nach dem Löschen $J_0/J = N_0\tau_0/N\tau$ (1), wo $N_0$ u. N die Anzahl der angeregten Moll. bedeuten, die unter Emission in Abwesenheit oder bei Ggw. des Löschers desaktiviert werden können, u. $\tau_0$ u. $\tau$ die entsprechenden Werte der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes. Nur bei dem idealen Löschen durch Zusammenstoß ist $N/N_0 = 1$. Beim Löschen durch Komplexbldg. kann man annehmen, daß die Moll., die Teile des Komplexes sind, nicht emittieren können. Es ist dann $N/N_0 = \alpha_2$ der Dissoziationsgrad des Komplexes. Die neue mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes der Fluorescenz nach Zugabe des Löschers ist $\tau = 1/(1/\sigma + 1/\tau_0)$ (2), wo $\sigma$ die mittlere freie Lebensdauer der fluorescierenden

Moll. bedeutet. Im allg. kann der Dissoziationsgrad des Komplexes nicht direkt bestimmt werden, aber $\alpha$ kann aus der Gl. (1) eliminiert werden. Nennt man die mittlere Lebensdauer des Komplexes $\Sigma$ u. die totale Konz. des Farbstoffs [F] bei einer definierten Konz. des Löschers, dann besteht ein Gleichgewicht der Form $1/\sigma \cdot \alpha\,[F] = 1/\Sigma \cdot (1 - \alpha)\,[F]$ (3), wo die linke Seite die in der Zeiteinheit gebildeten Komplexe u. die rechte Seite die in derselben Zeit zerfallenen Komplexe bedeutet. Ersetzt man $1/\sigma$ durch seinen in Gl. (2) gegebenen Wert, löst nach $1/\alpha$ auf u. setzt dies in Gl. (1) ein, so erhält man $J_0/J = \tau_0/\tau\,[1 + \Sigma/\tau_0\,(\tau_0/\tau - 1)]$ (4). Wenn $\Sigma \ll \tau_0$ ist, dann erhält man $J_0/J = \tau_0/\tau$ (5). Aus Gl. (4) ist ersichtlich, daß $\Sigma/\tau_0$ bestimmt werden kann, wenn die Verhältnisse $J_0/J$ u. $\tau_0/\tau$ bekannt sind. Das erste kann leicht durch photometr. Messung bestimmt werden, während das zweite aus der Polarisation des Fluorescenzlichtes erhalten werden kann. Die Polarisation der Fluorescenz in Fll. ist $\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{\frac{1}{p_i} + \frac{1}{p_0}}{\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0}}$, wo $p_i$ die Polarisation der ungelöschten Lsg., p die nach Zugabe des Löschers u. $p_0$ die Grenzpolarisation bedeuten. Vf. bestimmte $J/J_0$, p u. $\Sigma/\tau_0$ von den folgenden Systemen: Auslöschung der Fluorescenz von *Rhodamin B* durch Hydrochinon, Löschen der Fluorescenz von *Eosin-Gelb* durch Hydrochinon u. KJ sowie Löschen der Fluorescenz von *Riboflavin* durch Coffein, Adenosin, Hydrochinon, KJ sowie Säuren u. Alkalien. Die Vers.-Ergebnisse sind tabellar. u. z. T. graph. angegeben. (Trans. Faraday Soc. 44. 185—89. April. 1948. Cambridge, Univ., Sir William Dunn-Inst. of Biochem.) Gottfried. D 125

**Igor Belič**, *Die Kristallform und die dielektrische Konstante von Tri- und Tetrachlornaphthalinen.* Es ist nicht möglich, die isolierenden Eigg. von Tri- u. Tetrachlornaphthalinen, welche als Dicletrika bei der Herst. von Kondensatoren benutzt werden, durch Messen der DKK. festzustellen. Die Kapazität dieser Kondensatoren hängt von der Kristallform ab. Unter dem Mikroskop als Platten auftretende Naphthaline gaben Kondensatoren n. Kapazität; bildeten die Kristalle jedoch Sphärolithe, dann lag die Kapazität etwa 30% niedriger. Da es sich bei den verwendeten Chlornaphthalinen in der Hauptsache um Gemische von chlorierten Naphthalinen handelt, wechseln die mkr. Bilder u. damit auch die elektr. Eigg. von Fall zu Fall. (Arhiv Kemiju [Arch. Chim.] 20. 61—63. 1948. Ljubljana, Inst. for Industrial Res.) Gottfried. D 132

**Irène Kodomtzeff**, *Untersuchung der magnetischen Susceptibilitäten und der Parachore einiger „Stannane" und „Distannane" (Alkylverbindungen des Zinns).* Susceptibilität u. Parachor folgender Sn-Alkyle werden bestimmt: $(CH_3)_4Sn$, $(C_2H_5)_4Sn$, $(C_3H_7)_4Sn$, $(C_4H_9)_4Sn$, $(C_5H_{11})_4Sn$, $(C_7H_{15})_4Sn$, $[(C_2H_5)_3Sn]_2$, $[(C_3H_7)_3Sn]_2$, $[(C_3H_7)_3Sn]_2(CH_2)_6$. Die nach dem Additionsgesetz für das Sn-Atom ausgerechneten atomaren Susceptibilitäten u. Parachore nehmen mit zunehmender Anzahl von C-Atomen zunächst unregelmäßig ab bis zu Atomzahlen von 4—5, um danach bei 7 C-Atomen wieder etwas anzusteigen. Die Verbb. mit 2 Sn-Atomen mit den gleichen Radikalen zeigen bei der Einlagerung eines KW-stoffes zwischen die Sn-Atome die gleichen Werte wie die Verbb. mit einem Sn-Atom. Wenn die beiden Sn-Atome dagegen benachbart sind, tritt ein Abfall von Susceptibilität u. Parachor ein. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 407—09. 2/2. 1948.)

Fahlenbrach. D 137

**Santi R. Palit**, *Elektronische Deutung der organischen Chemiewirkung von Substituenten auf die Stärke organischer Basen.* Die Stärke organ. Basen hängt nicht nur von der Ggw. elektronenabgebender oder -anziehender Gruppen ab. Vf. nimmt an, daß 3 Faktoren die Stärke einer organ. Base bestimmen, gemessen an der Bindungsstärke zwischen der Base u. einem *Bortrialkyl* (vgl. Brown, Science [New York] 103. [1946] 385.). 1. Der +- od. —-I-Effekt der Gruppe, die in *Ammoniak* (I) ein H-Atom ersetzt. 2. Die Abstoßung zwischen den verbliebenen H-Atomen um das zentrale N-Atom und einem Proton. 3. Der Einfl. des freien Elektronenpaares und seine Herabsetzung durch sterische Hinderung. So ist I eine schwache Base, da durch das stark elektronegative N-Atom die N—H-Bindungen polarisiert und die H-Atome schwach positiv geladen sind, so daß sie auf ein herannahendes Proton trotz der Anziehungskraft des freien Elektronenpaares abstoßend wirken. Wird, wie z. B. im *Hydroxylamin* oder *Hydrazin*, ein H-Atom von I durch eine Elektronen anziehende Gruppe ersetzt, wird die Stärke der Base verringert. Während bei

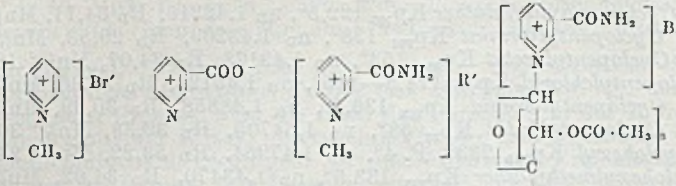
*Alkylaminen* der 1. Faktor fast keine Rolle spielt, bewirkt bei *Monoalkylaminen* der 2. Faktor eine Schwächung der Abstoßung eines an das System herannahenden Protons, so daß die Stärke der Base größer ist als bei I. *Dialkylamine* sind aus dem gleichen Grund noch stärkere Basen als I, jedoch nicht so stark, wie zu erwarten wäre, da der Faktor 3, eine sterische Hinderung des freien Elektronenpaares, abschwächend wirkt. Bei *Trialkylaminen* ist dieser Effekt so stark, daß diese Basen schwächer sind als I. Da der +I-Effekt der Äthylgruppe größer ist als der der Methylgruppe, ist *Äthylamin* eine stärkere Base als *Methylamin*, während bei *Butyl-* u. *Propylamin* die sterische Hinderung eine geringere Basizität als die des *Methylamins* bewirkt. Da die Methylgruppe am leichtesten polarisierbar ist, besitzen auch ihre H-Atome eine abstoßende Wirkung auf ein herantretendes Proton. Unter dem Begriff „sterische Hinderung" sind 3 Faktoren zusammengefaßt: 1. eine räumliche Behinderung; 2. die endständige Methylgruppe der KW-Stoffkette einer Alkylgruppe kann abschirmend vor das freie Elektronenpaar des N-Atoms treten u. 3. die verschiedene Polarisierbarkeit einer N—H- u. einer N—C-Bindung. Cycl. Amine sind sehr schwache Basen, soweit die cycl. Gruppe ein mesomeres System ist, z. B. bei *Anilin* (II); ist die Mesomerie aufgehoben, z. B. im *Cyclohexylamin*, so ist dieser Stoff eine starke Base. Ersetzt man in II die H-Atome an N durch Alkylgruppen, so steigt damit die Basizität, da diese Gruppen die Resonanz durch eine formal positive Aufladung des N-Atoms gegenüber der normalen Elektronegativität des N-Atoms stören. In *Benzylamin* spielt die Resonanz keine Rolle, so daß es sich entsprechend einem aliphat. Alkylamin verhält. Wird eine aromat. Base, z. B. II, nicht am N-Atom, sondern am Benzolkern substituiert, so ergeben sich je nach Stellung verschiedene Effekte. In p-Stellung bewirkt der Substituent eine erhebliche Vergrößerung der Basizität, da die starke Elektronenabgabe auf das freie Elektronenpaar des N-Atoms wirkt. In m-Stellung ist die Elektronenabgabe wesentlich schwächer und die Basizität entsprechend weniger gesteigert. In o-Stellung überlagern sich zwei Effekte: die Resonanz des Ringes und die räumliche Interferenz der Gruppe in o-Stellung. Kernsubstituierte *Benzylamine* zeigen die Effekte nur in o-Stellung. Die Effekte 1—3 machen *Guanidine* und *Amidine* zu starken Basen. Hier wirkt auch die Resonanz der C—N-Doppelbindung, durch die Elektronenanreicherung am N-Atom die Basizität verstärkend. Beim *Harnstoff* und den Säureamiden werden die Elektronen durch die C—O-Doppelbindung vom N-Atom abgezogen. Diese Verbindungen sind also recht schwache Basen. Vf. stellt das Verh. von Indicatorbasen bzw. Indicatorsäureanionen als Basen fest. Je stärker eine Indicatorbase, desto kleiner kann die Protonenkonz. am Umschlagpunkt sein. Indicatorbasen zeigen das nach dem vorher Gesagten zu erwartende Verhalten. Unstimmigkeiten, wie beim o-Effekt des *Kresols*, sind möglicherweise auf ungenaue Messungen zurückzuführen. Läßt man nicht Protonen, sondern ein elektr. neutrales Mol., z. B. *Bortrialkyl*, auf die Basen einwirken, wird die Basenstärke hauptsächlich von der Anziehungskraft des freien Elektronenpaares abhängen. Weiter sind schwächere elektr. Kräfte und sterische Effekte zu berücksichtigen. (J. Indian chem. Soc. 25. 127—38. März 1948. Calcutta, Indian Assoc. for the Cultivation of Science, Dep. of Phys. Chem.) Paulig. D 139

**Albert Smola**, *Die Basizität der organischen Amine und ihre Salzbildung mit schwachen Säuren*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1948. E. 2616.) Die Bldg. von Salzen aus Aminen u. $CO_2$ u. ihr Zerfall bei höheren Tempp. ist eine reversible Reaktion. Die Amine absorbieren auch andere saure Gase ($H_2S$, $SO_2$). Das Verh. bei der Salzbldg. zwischen Aminen u. Fettsäuren wird eingehend erörtert u. die techn. Auswertung der Salzbldg. mit schwachen Säuren behandelt (Patenthinweise). (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 2. 43—45. Juli 1948. Wien.)

Schäff. D 139

**F. Šorm** und **Z. Šormová**, *Über die polarographische Reduktion heterocyclischer Verbindungen*. 2. Mitt. *Reduktion quaternärer Pyridinderivate*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (vgl. Chem. Obzor 18. [1943] 213) wurden folgende Modelle von Codehydrasen polarograph. untersucht: Pyridinbrommethylat (I), Trigonellin (II), Nicotinsäureamidjodmethylat (III) (Karrer, Helv. chim. Acta 19. [1936.] 811) u. N-Tetraacetylglucosido-β-carbonamidopyridiniumbromid (IV), (Karrer, Helv. chim. Acta 20. [1937.] 55). An Stelle von III wurde das geeignetere Brommethylat (V) verwendet, dargest. aus Nicotinsäureamid u. überschüssigem Methylbromid in Dioxan-Lsg., F. 224° aus A. I gibt nur im stark alkal. Medium, also als Hydroxyd, II im neutralen u. alkal, V u. IV dagegen auch im sauren Medium deutliche Wellen. Die Red.-Potentiale dieser Verbb. sind von der Konz. der H-Ionen

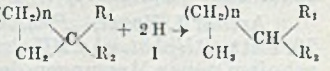
unabhängig, was auf den quaternären N, bei V u. IV auf die β-Stellung der COOH-Gruppe zurückzuführen ist. (Chem. Listy Vědu Průmysl. 42. 82—87. April 1948.)



I II R = J (III) = Be (V) IV

Steiner. D 142

**George H. Jeffery** und **Arthur I. Vogel**, *Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution.* 18. Mitt. *Dreigliedrige und viergliedrige Kohlenstoffringe.* (17. vgl. C. **1949**. I. 1231.) Vff. geben die Ergebnisse neuer Messungen der physikal. Eigg. von einigen Cyclopropan- u. Cyclobutanverbindungen, hauptsächlich der Cyclopropan- u. Cyclobutancarbonsäuren, sowie solcher der -1,1-Dicarbonsäuren. Die Inkremente für die Ringkonstante werden nach I berechnet; es ergeben sich nachst. Werte:



| | P | $R_C$ | $R_D$ | $R_F$ | $R_{G'}$ | $M_D^{20°}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dreiring: | 12,3 | 0,592 | 0,614 | 0,656 | 0,646 | — 4,72 |
| Vierring: | 10,0 | 0,303 | 0,317 | 0,332 | 0,322 | — 4,62. |

Es zeigt sich, daß die hier angegebenen Konstanten von den früher mitgeteilten abweichen. Folgende Verbb. werden untersucht: *Cyclopropylmethylketon* $Kp_{757}$ 111°, $n_D$ 1,42496, $R_D$ 23,91, $Mn_D^{20°}$ 119,86, $D_4^{20°}$ 0,8994; *Cyclopropancarbonsäure* $Kp_{27}$ 97°, F. 17,5°, $n_D$ 1,43832, $R_D$ 20,77; $Mn_D^{20°}$ 123,82, $D_4^{20°}$ 1,0889; *Methylcyclopropancarboxylat* $Kp_{763}$ 117,5°, $n_D$ 1,41866, $R_D$ 25,34, $Mn_D^{20°}$ 142,03, $D_4^{20}$ 0,9972; *Äthylcyclopropancarboxylat* $Kp_{763}$ 133°, $n_D$ 1,42076, $R_D$ 30,02, $Mn_D^{20°}$ 162,17, $D_4^{20}$ 0,9638; *n-Propylcyclopropancarboxylat* $Kp_{766}$, 155°, $n_D$ 1,42446, $R_D$ 34,70, $Mn_D^{20°}$ 182,72, $D_4^{20}$ 0,9441; *n-Butylcyclopropancarboxylat* $Kp_{759}$ 175°, $n_D$ 1,42847, $R_D$ 39,36, $Mn_D^{20°}$ 203,12, $D_4^{20}$ 0,9304; *n-Amylcyclopropancarboxylat* $Kp_{753}$ 193°, $Kp_{17}$ 87°, $n_D$ 1,43219, $R_D$ 43,96, $Mn_D^{20°}$ 223,74, $D_4^{20}$ 0,9221; *Diäthylcyclopropan-1,1-dicarboxylat* $Kp_{22}$ 114°, $n_D$ 1,43310, $R_D$ 45,60, $Mn_D^{20°}$ 266,84, $D_4^{20}$ 1,0615; *Di-n-propylcyclopropan-1,1-dicarboxylat* $Kp_{12}$ 124°, $n_D$ 1,43751, $R_D$ 54,82, $Mn_D^{20°}$ 307,98, $D_4^{20}$ 1,0249; *Dimethylcyclobutan-1,1-dicarboxylat* $Kp_8$ 87°, $n_D$ 1,44154, $R_D$ 40,70, $Mn_D^{20°}$ 248,20, $D_4^{20}$ 1,1182; *Diäthylcyclobutan-1,1-dicarboxylat* $Kp_{11}$ 101,5°, $n_D$ 1,43590, $R_D$ 50,01, $Mn_D^{20°}$ 287,51, $D_4^{20}$ 1,0466; *Di-n-propylcyclobutan-1,1-dicarboxylat* $Kp_{13}$ 129°, $n_D$ 1,43913, $R_D$ 59,33, $Mn_D^{20°}$ 328,52, $D_4^{20}$ 1,0122; *Di-n-butylcyclobutan-1,1-dicarboxylat* $Kp_{11}$ 146°, $n_D$ 1,44205, $R_D$ 68,49, $Mn_D^{20°}$ 369,65, $D_4^{20}$ 0,9905; *Cyclobutancarbonsäure* $Kp_{772}$ 195,5°, $n_D$ 1,44355, $R_D$ 25,14, $Mn_D^{20°}$ 144,52, $D_4^{20}$ 1,0570; *Methylcyclobutancarboxylat* $Kp_{751}$ 134,5°, $n_D$ 1,42596, $R_D$ 29,71, $Mn_D^{20°}$ 162,76, $D_4^{20}$ 0,9844; *Äthylcyclobutancarboxylat* $Kp_{762}$ 152°, $n_D$ 1,42 581, $R_D$ 34,41, $Mn_D^{20°}$ 192,74, $D_4^{20}$ 0,9540; *n-Propylcyclobutancarboxylat* $Kp_{765}$ 172°, $n_D$ 1,42912, $R_D$ 39,06, $Mn_D^{20°}$ 203,20, $D_4^{20}$ 0,9389; *n-Butylcyclobutancarboxylat* $Kp_{32}$ 98°, $n_D$ 1,43274, $R_D$ 43,66, $Mn_D^{20°}$ 223,82, $D_4^{20}$ 0,9294; *n-Amylcyclobutancarboxylat* $Kp_{20}$ 105°, $n_D$ 1,43600, $R_D$ 48,30, $Mn_D^{20°}$ 244,46, $D_4^{20}$ 0,9217; weitere gemessene Konstanten vgl. Teil X. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1804—09. Nov. London, Woolwich Polytechn.) Zimmer. D 148

**Arthur I. Vogel**, *Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution.* 19. Mitt. *Fünfgliedrige und sechsgliedrige Kohlenstoffringe.* (18. vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt die Ergebnisse neuer Messungen der oben angegebenen physikal. Eigg. (vgl. vorst. Ref.) einer Reihe von Cyclopentan- u. Cyclohexanderivv. an. Zur Berechnung der Inkremente werden teilweise frühere Messungen des Vf. benutzt (J. chem. Soc. [London] **1938**. 1338); die Werte, mit Ausnahme der Ketone u. Halogenide, sind folgende:

| | P | $R_C$ | $R_D$ | $R_F$ | $R_{G'}$ | $Mn_D^{20°}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fünfring: | 4,6 | — 0,19 | — 0,19 | — 0,19 | — 0,22 | — 4,56 |
| Sechsring: | 1,4 | — 0,15 | — 0,15 | — 0,16 | — 0,17 | — 3,53. |

Auch diese Werte weichen von früher angegebenen Größen (Eisenlohr, Spektrochemie organ. Verbindungen, F. Enke [1912] 86 u. Ruzicka u. Boekenoogen,

Helv. Chem. Acta, 14. [1931] 1323) ebenfalls deutlich ab. Folgende Verbb. werden untersucht: *Cyclopentylmethyläther* $Kp_{763}$ 105°, $n_D$ 1,42036, $R_D$ 29,42, $Mn_D^{20°}$ 142,27, $D_4^{20}$ 0,8624; *Cyclopenthyläthyläther* $Kp_{766}$ 122,5°, $n_D$ 1,42316, $R_D$ 34,11, $Mn_D^{20°}$ 162,50, $D_4^{20}$ 0,8528; *Cyclopentylformiat* $Kp_{762}$ 138°, $n_D$ 1,43209, $R_D$ 29,53, $Mn_D^{20°}$ 163,46, $D_4^{20}$ 1,0026; *Cyclopentylacetat* $Kp_{760}$ 153°, $n_D$ 1,43178, $R_D$ 34,07, $Mn_D^{20°}$ 183,51, $D_4^{20}$ 0,9753; *Cyclopentylchlorid* $Kp_{777}$ 114,5—115°, $n_D$ 1,45127, $R_D$ 27,96, $Mn_D^{20°}$ 151,78, $D_4^{20}$ 1,0053; *Cyclopentylbromid* $Kp_{753}$ 136,5°, $n_D$ 1,48858, $R_D$ 30,99, $Mn_D^{20°}$ 221,86, $D_4^{20}$ 1,3873; *Cyclopentyljodid* $Kp_{22}$ 58°, $n_D$ 1,54705, $R_D$ 36,38, $Mn_D^{20°}$ 303,29, $D_4^{20}$ 1,7092; *Dicyclohexyl* $Kp_{750}$ 233°, F. 4°, $n_D$ 1,47954, $R_D$ 53,22, $Mn_D^{20°}$ 246,04, $D_4^{20}$ 0,8868; *Cyclohexylmethyläther* $Kp_{763}$ 133,5°, $n_D$ 1,43470, $R_D$ 34,02, $Mn_D^{20°}$ 163,81, $D_4^{20}$ 0,8752; *Cyclohexyläthyläther* $Kp_{762}$ 148,5—149,5°, $n_D$ 1,43505, $R_D$ 38,73, $Mn_D^{20°}$ 183,99, $D_4^{20}$ 0,8640; *Cyclohexylformiat* $Kp_{757}$ 160°, $n_D$ 1,44305, $R_D$ 34,19, $Mn_D^{20°}$ 184,96, $D_4^{20}$ 0,9941; *Cyclohexylacetat* $Kp_{752}$ 172°, $n_D$ 1,44174, $R_D$ 38,77, $Mn_D^{20°}$ 205,00, $D_4^{20}$ 0,9697; *Cyclohexylchlorid* $Kp_{755}$ 142°, $n_D$ 1,46235, $R_D$ 32,99, $Mn_D^{20°}$ 173,46, $D_4^{20}$ 0,9891; *Cyclohexylbromid* $Kp_{760}$ 164°, $n_D$ 1,49526, $R_D$ 35,61, $Mn_D^{20°}$ 243,84, $D_4^{20}$ 1,3360; *Cyclohexyljodid* $Kp_{20}$ 81,5°, $n_D$ 1,54765, $R_D$ 41,05, $Mn_D^{20°}$ 325,13, $D_4^{20}$ 1,6244; weitere gemessene Konstanten vgl. Teil X. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1809—13. Nov.) Zimmer. D 148

**Arthur I. Vogel,** *Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution.* 20. Mitt. *Aliphatische Alkohole und Säuren.* (19. vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt die Ergebnisse neuer Messungen der Brechungsindices u. des Parachors (vgl. vorst. Ref.) von verschied. Alkoholen u. aliphat. Säuren. Durch Subtraktion des Wertes für die Alkylgruppe (Teil XI) gelangt man zu nachst. Inkrementen:

| | P | $R_C$ | $R_D$ | $R_F$ | $R_{G'}$ | $Mn_D^{20°}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| OH | 30,2 | 2,536 | 2,546 | 2,570 | 2,588 | 23,94 |
| $CO_2H$ | 73,7 | 7,191 | 7,226 | 7,308 | 7,368 | 63,98 |

Die Addition der Konstanten für CO (Teil XI) u. OH ergibt annähernd die Werte für die direkt bestimmte $CO_2H$-Gruppe; im Gegensatz hierzu lassen sich die Inkremente der COO-Gruppe (Ester) nicht aus der CO-Gruppe (Ketone) + des O (Äther) berechnen (Teil XII). Im Gegensatz zu Sugden (The Parachor and Valency [1930], 167) konnte keine „negative Anomalie" („negative anomaly") des Parachors, noch ein stetiges Absinken des Wertes mit der Temp. innerhalb des untersuchten Temp.-Bereiches festgestellt werden; Vf. sieht es daher als unwahrscheinlich an, den Parachor zur Beobachtung von Assoziation an aliphat. Alkoholen u. Säuren heranzuziehen. Folgende Verbb. wurden untersucht: *Methylalkohol* $Kp_{766}$ 64,5°, $n_D$ 1,32855, $R_D$ 8,22, $Mn_D^{20°}$ 42,57, $D_4^{20}$ 0,7924; *Äthylalkohol* $Kp_{760}$ 78°, $n_D$ 1,36139, $R_D$ 12,90, $Mn_D^{20°}$ 62,72, $D_4^{20}$ 0,7910; *n-Propylalkohol* $Kp_{764}$ 96,5°, $n_D$ 1,38556, $R_D$ 17,54, $Mn_D^{20°}$ 83,32, $D_4^{20}$ 0,8043; *Isopropylalkohol* $Kp_{760}$ 82,3°, $n_D$ 1,37711, $R_D$ 17,58, $Mn_D^{20°}$ 82,75, $D_4^{20}$ 0,7864; *n-Butylalkohol* $Kp_{754}$ 117°, $n_D$ 1,39929, $R_D$ 22,14, $Mn_D^{20°}$ 103,72, $D_4^{20}$ 0,8104; *Isobutylalkohol* $Kp_{752}$ 107,5°, $n_D$ 1,39549, $R_D$ 22,17, $Mn_D^{20°}$ 103,43, $D_4^{20}$ 0,8021; *n-Amylalkohol* $Kp_{746}$ 136°, $n_D$ 1,40999, $R_D$ 26,84, $Mn_D^{20°}$ 124,29, $D_4^{20}$ 0,8136; *Isoamylalkohol* $Kp_{764}$ 130,5° ($Kp_{746}$ 130°), $n_D$ 1,40731 (1,40865), $R_D$ 26,75 (26,76), $Mn_D^{20°}$ 124,05 (124,18), $D_4^{20}$ 0,8118 (0,8139); *n-Hexylalkohol* $Kp_{736}$ 155,5°, $n_D$ 1,41816, $R_D$ 31,39, $Mn_D^{20°}$ 144,90, $D_4^{20}$ 0,8205; *n-Heptylalkohol* $Kp_{764}$ 175°, $n_D$ 1,42351, $R_D$ 36,04, $Mn_D^{20°}$ 165,41, $D_4^{20}$ 0,8219; *n-Octylalkohol* $Kp_{765}$ 212°, $n_D$ 1,43325, $R_D$ 45,34, $Mn_D^{20°}$ 206,75, $D_4^{20}$ 0,8273; *n-Nonylalkohol*: es sind dieselben Konstanten wie für n-Octylalkohol angegeben; *n-Decylalkohol* $Kp_{760}$ 229°, $n_D$ 1,43660, $R_D$ 50,00, $Mn_D^{20°}$ 227,36, $D_4^{20}$ 0,8287; *n-Undecylalkohol* $Kp_{769}$ 243,5°, $n_D$ 1,43918, $R_D$ 54,64, $Mn_D^{20°}$ 247,97, $D_4^{20}$ 0,8298; *Allylalkohol* $Kp_{760}$ 97°, $n_D$ 1,41266, $R_D$ 16,98, $Mn_D^{20°}$ 82,05, $D_4^{20}$ 0,8524; *2-Methoxyäthylalkohol* $Kp_{757}$ 124°, $n_D$ 1,40238, $R_D$ 19,18, $Mn_D^{20°}$ 106,68, $D_4^{20}$ 0,9663, *2-Äthoxyäthylalkohol* $Kp_{761}$ 135°, $n_D$ 1,40751, $R_D$ 23,89, $Mn_D^{20°}$ 126,84, $D_4^{20}$ 0,9297; *n-Butoxyäthylalkohol* $Kp_{754}$ 168°, $n_D$ 1,41956, $R_D$ 33,13, $Mn_D^{20°}$ 167,75, $D_4^{20}$ 0,9018; *Benzylalkohol* $Kp_{754}$ 203°, $n_D$ 1,54033, $R_D$ 32,47, $Mn_D^{20°}$ 166,55, $D_4^{20}$ 1,0454; *2-Phenyläthylalkohol* $Kp_{755}$ 216,5°, $n_D$ 1,53210, $R_D$ 37,12, $Mn_D^{20°}$ 187,15, $D_4^{20}$ 1,0198; *Tetrahydrofurfurylalkohol* $Kp_{762}$ 176°, $n_D$ 1,45197, $R_D$ 26,15, $Mn_D^{20°}$ 148,29, $D_4^{20}$ 1,0535; *Essigsäure* $Kp_{765}$ 118°, $n_D$ 1,37151, $R_D$ 12,99, $Mn_D^{20°}$ 82,36, $D_4^{20}$ 1,0492; *Propionsäure* $Kp_{760}$ 140,7°, $n_D$ 1,38623, $R_D$ 17,51, $Mn_D^{20°}$ 102,69, $D_4^{20}$ 0,9942; *n-Buttersäure* $Kp_{768}$ 162,5°, $n_D$ 1,39768, $R_D$ 22,22, $Mn_D^{20°}$ 123,14, $D_4^{20}$ 0,9563; *Isobuttersäure* $Kp_{775}$ 154,5°, $n_D$ 1,39300, $R_D$ 22,17, $Mn_D^{20°}$ 122,69, $D_4^{20}$ 0,9483; *n-Valeriansäure* $Kp_{767}$ 184°, $n_D$ 1,40800, $R_D$ 26,83, $Mn_D^{20°}$ 143,80, $D_4^{20}$ 0,9390; *Isovaleriansäure* $Kp_{762}$ 176,5°, $n_D$ 1,40331, $R_D$ 26,85, $Mn_D^{20°}$ 143,32, $D_4^{20}$ 0,9286; *n-Capronsäure* $Kp_{776}$ 203°, $n_D$ 1,41626, $R_D$ 31,48, $Mn_D^{20°}$ 164,52, $D_4^{20}$ 0,9265; *n-Heptan-*

*säure* $Kp_{704}$ 222°, $n_D$ 1,42361, $R_D$ 36,08, $Mn_D^{20°}$ 185,32, $D_4^{20}$ 0,9200; *n-Octansäure* $Kp_{709}$ 236°, $n_D$ 1,42777, $R_D$ 40,79, $Mn_D^{20°}$ 205,90, $D_4^{20}$ 0,9093; weitere gemessene Konstanten vgl. 10. Mitt. Die P- u. *γ*-Werte der höheren Methanolhomologen sind nicht angegeben. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1814—19. Nov.) Zimmer. D 148

**Arthur I. Vogel,** *Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution.* 21. Mitt. *Aliphatische Mercaptane, Sulfide und Disulfide.* (20. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung seiner Unterss. über die Best. des Parachors u. der Refraktionen im Zusammenhang mit der Konst. untersuchte Vf. eine größere Anzahl von aliphat. Mercaptanen, Sulfiden u. Disulfiden. Aus den erhaltenen Ergebnissen ergab sich als Beitrag der SH-Gruppe zum Parachor ein Wert von 66.4; die entsprechenden Beiträge für S in den Mercaptanen u. Sulfiden sowie für $S_2$ in Disulfiden sind 50.7, 48.6 u. 97.2. Die Beiträge zu den Refraktionen für die C-, D-, F- u. G'-Linie u. die Mol.-Refr. für die D-Linie (alle bei 20°) werden bestimmt zu 8.691, 8.757, 8.919, 9.057, 50.2 für die SH-Gruppe, 7.665, 7.729, 7.876, 8.017, 52.76 für S in Mercaptanen, 7.852, 7.921, 8.081, 8.233 u. 52.86 für S in Sulfiden u. 15.914, 16.054, 16.410, 16.702, 106.52 für $S_2$ in Disulfiden. Untersucht wurden die folgenden Verbb. (die Zahlenangaben bedeuten Kp., $n_D^{20}$ u. $D_4^{20}$): *Äthylmercaptan*, 35.0°/768 mm, 1.43168, 0.8468. *Propylmercaptan*, 67.3°/755mm, 1.43610, 0.8398; *Isopropylmercaptan*, 50.6°/753 mm, 1.41886, 0.8182; *n-Butylmercaptan*, 98.1°/765.5 mm, 1.44255, 0.8417; *Isobutylmercaptan*, 88°/764 mm, 1.43822, 0.8346; *tert.-Butylmercaptan*, 64°/749 mm, 1.42246, 0.7985; *n-Amylmercaptan*, 125°/771 mm, 1.44656, 0.8431; *Isoamylmercaptan*, 118.2—118.7°/765 mm, 1.44365, 0.8398; *n-Hexylmercaptan*, 152.5°/762 mm, 1.44937, 0.8438; *n-Heptylmercaptan*, 174°/766 mm, 1.45207, 0.8417; *n-Octylmercaptan*, 195°/761 mm, 1.45377, 0.8429; *Thiophenol*, 168°/758 mm, 1.58973, 1.0766; *Phenylmethylsulfid*, 192—192.5°/761 mm, 1.58747, 1.0594; *Phenyläthylsulfid*, 204.5°/759 mm, 1.56656, 1.0211; *Phenylpropylsulfid*, 74.5°/3.0 mm, 1.55521, 1.0006; *Phenylisopropylsulfid*, 70°/4 mm, 1.54641, 0.9848; *Phenyl-n-butylsulfid*, 104°/6 mm, 1.54658, 0.9831; *Phenyl-n-amylsulfid*, 111.5°/5 mm, 1.53990, 0.9713; *Phenyl-n-hexylsulfid*, 124.5°/2.0 mm, 1.53358, 0.9588; *Schwefelmonochlorid* 135°/748 mm, 1.6500, 1.6776. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1820—25. Nov. London, Woolwich Polytechnic.)

Gottfried. D 148

**Arthur I. Vogel,** *Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution.* 22. Mitt. *Einige primäre, sekundäre und tertiäre Amine.* (21. vgl. vorst. Ref.) Es wurde eine Reihe von prim., sek. u. tert. Aminen untersucht. Aus den erhaltenen Meßergebnissen wurden als Beiträge zu dem Parachor, zu den Refraktionen für die C-, D-, F- u. G'-Linie sowie zu der Mol.-Refr. für die D-Linie (alle bei 20°) die folgenden Werte erhalten: für die $NH_2$-Gruppe in prim. aliphat. Aminen 44.0, 4.414, 4.438, 4.507, 4.570, 22.64, für die NH-Gruppe in sek. aliphat. Aminen 28.4, 3.572, 3.610, 3.667, 3.732, 23.34, für die NH-Gruppe in sek. aromat. Aminen 27.1, 4.548, 4.678, 5.000, 5.273, 29.52, für N in tert. aliphat. Aminen 7.2, 2.698, 2.744, 2.820, 2.914, 24.37, für N in tert. aromat. Aminen ?, 4.085, 4.243, 4.675, 5.155, 30.23, für N in prim. aliphat. Aminen 12.6, 2.356, 2.376, 2.414, 2.482, 27.80, für N in sek. aliphat. Aminen 12.7, 2.546, 2.582, 2.624, 2.692, 25.90 u. für N in sek. aromat. Aminen 11.4, 3.522, 3.550, 3.957, 4.223, 32.08. Untersucht wurden die folgenden Verbb. (die Zahlenangaben bedeuten Kp., $n_D^{20}$ u. $D_4^{20}$): *Propylamin*, 48°/750 mm, 1.38815, 0.7173; *n-Butylamin*, 77°/750 mm, 1.40086, 0.7414; *Isobutylamin*, 67.5°/753 mm, 1.39700, 0.7346; *sek.-Butylamin*, 63.5°/764 mm, 1.39320, 0.7246; *n-Amylamin*, 104.5°/761 mm, 1.41147, 0.7544; *Isoamylamin*, 96.5—97.5°/767 mm, 1.40830, 0.7491; *n-Hexylamin*, 130°/762 mm, 1.41801, 0.7660; *n-Heptylamin*, 153.5°/762 mm, 1.42452, 0.7754; *n-Octylamin*, 176.5°/763 mm, 1.42922, 0.7819; *Allylamin*, 54.5°/758 mm, 1.42051, 0.7621; *Äthylendiamin*, 117°/750 mm, 1.45677, 0.8977; *Anilin*, 184.5°/750 mm, 1.58547, 1.0221; *Benzylamin*, 185°/767 mm, 1.54830, 0.9816; *Cyclohexylamin*, 133°/756 mm, 1.45926, 0.8671; *Diäthylamin*, 55°/756 mm, 1.38637, 0.7074; *Dipropylamin*, 108°/751 mm, 1.40499, 0.7400; *Diisopropylamin*, 83.5°/765 mm, 1.39236, 0.7169; *Di-n-butylamin*, 159°/761 mm, 1.41766, 0.7601; *Diisobutylamin*, 137°/742 mm, 1.40900, 0.7460; *Di-sek.-buylamin*, 135°/765 mm, 1.41092, 0.7534; *Di-n-Amylamin*, 67°/4 mm, 1.42722, 0.7771; *Diisoamylamin*, 186—186.5°/756 mm, 1.42346, 0.7708; *Dicyclohexylamin*, 113.5°/9 mm, 1.48454, 0.9123; *Äthyl-N-methylcarbamat*, 169.5°/769 mm, 1.41826, 1.0115; *Äthyl-N-Äthylcarbamat*, 175°/748 mm, 1.42151, 0.9784; *N-Nitrosomethylanilin*, 120°/13 mm, 1.57764, 1.1297; *Methylanilin*, 193°/738 mm, 1.57094. 0.9867; *N-Nitrosoäthylanilin*, 131°/20 mm, 1.55969, 1.0881; *Äthylanilin*, 202.5°/750 mm, 1.55397, 0.9601; *n-Propylanilin*,

219°/758 mm, 1.54217, 0.9426; *n-Butylanilin*, 237—238°/760 mm u. 105°/3 mm, 1.53342, 0.9305; *Triäthylamin*, 89.5°/759 mm, 1.40101, 0.7275; *Tripropylamin*, 156.5°/760 mm, 1.41706, 0.7588; *Tri-n-butylamin*, 212°/761 mm, 1.42967, 0.7781; *Tri-n-amylamin*, 109°/5 mm, 1.43665, 0.7907; *Triisoamylamin*, 94°/4 mm, 1.43305, 0.7848; *Benzyldiäthylamin*, 209—210°/757 mm u. 125°/12 mm, 1.49734, 0.8938; *Äthylnitrilotricarboxylat* (*Nitrilotriameisensäuretriäthylester*), 143°/10 mm, 1.42897, 1.1392; *Dimethylanilin*, 194°/760 mm, 1.55776, 0.9571; *Diäthylanilin*, 214.5°/748 mm u. 86,5°/6 mm, 1.54178, 0.9353; *Di-n-propylanilin*, 242°/758 mm u. 95.4°/4 mm, 1.52873, 0.9176; *Di-n-butylanilin*, 269—270°/760 mm, 1.51929, 0.9058. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1825—33. Nov.) Gottfried. D 148

**Arthur I. Vogel**, *Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution.* 23. Mitt. *Verschiedene Verbindungen. Untersuchung der sogenannten Koordinationsbindung in Estern von Oxysäuren und in Nitroparaffinen durch Bestimmung der Molekularrefraktion. Atomare, strukturelle und Gruppenparachore und Refraktionen.* (22. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung der Unterss. über die Best. des Parachors u. der Refraktionen im Zusammenhang mit der chem. Konst. untersuchte Vf. eine Reihe der verschiedenartigsten Verbindungen. Aus den erhaltenen Ergebnissen werden die Beiträge der verschied. Gruppen zu dem Parachor, den Refraktionen für die C-, D-, F- u. G'-Linie sowie für die Mol.-Refr. für die D-Linie (alle bei 20°) bestimmt. In dieser Reihenfolge ergaben sich die folgenden Werte für $Cl_2$ aus Dichloracetaten 107.3, 11.973, 12.030, 12.180, 12.290, 99.72; für Cl aus Monohalogenverbb. 55.2, 5.821, 5.844, 5.918, 5.973, 50.41; für $Cl_3$ aus Trichloracetaten 158.2, 17.985, 18.078, 18.325, 18.468, 149.07; für Br aus Monobromverbb. 68.8, 8.681, 8.741, 8.892, 9.011, 118.07; für $Br_2$ aus $CH_2Br_2$ 135.1, 17.14, 17.25, 17.55, 17.79, 247.36; für $Br_3$ aus $CHBr_3$ 203.5, 26.06, 26.24, 26.72, 27.09, 380.68; für $\rangle$CH aus Orthoameisensäuretrialkylestern 20.6, 3.497, 3.527, 3.550, 3.573, 22.47; für $> SO_2$ aus Dialkylsulfaten 85.4, 7.803, 7.838, 7.878, 7.918, 93.59; für $>$SO aus Dialkylsulfiten 67.1, 7.983, 8.046, 8.158, 8.247, 73.19; für $\rangle$PO aus Trialkylorthophosphaten [$PO(OR)_3$] 53.1, 5.87, 5.91, 5.93, 5.98, 72.13; für P 37.7, 8.91, 9.01, 9.25, —, —; für $\rangle PO_4$ aus Trialkylorthophosphaten [$R_3PO_4$] 107.8, 10.733, 10.769, 10.821, 10.905, 139.74; für $> SO_3$ aus Dialkylsulfiten 105.3, 11.273, 11.338, 11.468, 11.550, 118.09; für $> SO_4$ aus Dialkylsulfaten 123.4, 11.050, 11.090, 11.153, 11.225, 138.86; für die Gruppe —N=O aus Dialkylnitrosoaminen 53.4, 5.130. 5.200, 5.397, 5.577, 43.14; für die Gruppe =N·NO aus Dialkylnitrosoaminen 68.0, 7.748, 7.850, 8.100, 8.358, 69.67; für $—NO_2$ aus Nitroparaffinen 73.8, 6.662, 6.713, 6.823, 6.918, 65.61; für —ONO aus Alkylnitriten 75.3, 7.187, 7.237, 7.377, 7.507, 62.27; für $—NO_3$ aus Alkylnitraten 92.9, 8.973, 9.030, 9.170, 9.293, 87.59; für $—CO_3$ aus Dialkylcarbonaten 82.4, 7.662, 7.696, 7.754, 7.818, 86.35; für $>$CO aus Dialkylcarbonaten 44.6, 4.414, 4.442, 4.478, 4.512, 41.20; für —SCN aus Alkylthiocyanaten 112.0, 13.313, 13.400, 13.603, 13.808, 88.90; für —NCS aus Alkylisothiocyanaten 113.9, 15.445, 15.615, 15.980, 16.300, 93.11; für $>$CS aus Alkylxanthaten [CS(OR).SR] 74.2, 12.84, 13.07, 13.67, 14.22, 77.20; für $>$CO 16.0, 0.25, 0.25, 0.27, 0.24, —6.04; für $>$CS 17.0, 2.42, 2.56, 2.99, 3.33, —1.37; für —NO 26.4 (20.9), 0,68 (0.83), 0.69 (0.85), 0.79 (0.99), 0,76 (1.08), —3.97 (—5.50); für >C=C< 19.9, 1.545, 1.575, 1.672, 1.720, —6.07; für —CN 48.8, 0.161, 0.124, 0.092, —0.008, —13.62 u. für —C≡CH (Endstellung) 40.6, 1.959, 1.977, 2.061, 2.084, —12.56. — Die folgenden Verbb. wurden untersucht (die Zahlenangaben bedeuten Kp., $n_D^{20}$ u. $D._4^{20}$): *Dichloressigsäuremethylester*, 143°/763 mm, 1.44275, 1.3767; *Dichloressigsäureäthylester* 155.5°/764 mm, 1.43841, 1.2826; *Dichloressigsäurepropylester*, 174.5—175°/169 mm, 1.43993, 1.2230; *Dichloressigsäure-n-butylester*, 192°/749 mm; 1.44245, 1.1848; *Trichloressigsäuremethylester*, 152°/758 mm, 1.45707, 1.4884; *Trichloressigsäureäthylester*, 166°/755 mm, 1.44997, 1.3800; *Trichloressigsäurepropylester*, 68°/8.5 mm, 1.45057, 1.3225; *Trichloressigsäure-n-butylester*, 81.5°/7.5 mm, 1.45187, 1.2747; *Methylenchlorid*, 40°/763 mm, 1.42456, 1.3247; *Methylenbromid*, 97°/760 mm, 1.54119, 2.4956; *Methylenjodid*, 80°/25 mm, —, 3.3240; *Äthylidenchlorid*, 57.5°/761 mm, 1.41596, 1.1776; *symm. Tetrachloräthan* 147°/770 mm, 1.49437, 1.5984; *Chloroform*, 61.5°/765 mm, 1.44611, 1.4904; *Methylchloroform*, 73.5°/758 mm, 1.43832, 1.3376; *Kohlenstofftetrachlorid*, 76.5°/766 mm, 1.46025, 1.5941; *Äthylidenbromid*, 108°/771 mm, 1.51223, 2.1018; *symm. Tetrabromäthan*, 124°/19 mm, 1.63533, 2.9501; *Bromoform*, 148.5°/761 mm, 1.59763, 2.8870; *1.2.3-Tribrompropan*, 102°/18 mm, 1.58633, 2.4222; *Orthoameisensäureäthylester*, 143°/765 mm, 1.38979, 0.8934; *Orthoameisensäurepropylester*, 91°/17 mm, 1.40711, 0.8794; *Orthoameisensäure- n-butylester*, 127°/16 mm, 1.41806, 0.8713; *Thionylchlorid*, 76.5°/768 mm, 1.52048, 1.6366; *Sulfurylchlorid*, 69.5°/775 mm,

1.44325, 1.6708; *Phosphortrichlorid*, 75°/772 mm, 1.51473, 1.5761; *Phosphoroxychlorid*, 106.5°/775 mm, 1.46085, 1.6795; *Phosphortribromid*, 171.5°/763 mm, 1.69632, 2.8903; *Dimethylnitrosamin*, 151°/767 mm, 1.43580, 1.0050; *Diäthylnitrosamin*, 174.5°/777 mm, 1.43791, 0.9428; *Dipropylnitrosamin*, 89°/13 mm, 1.44365, 0.9160; *Di-n-butylnitrosamin*, 125—125.5°/21 mm, 1.44746, 0.9009; *Nitromethan*, 101°/762 mm, 1.38152, 1.1371; *Nitroäthan*, 114°/765 mm, 1.39173, 1.0497; *1-Nitropropan*, 130.5°/761 mm, 1.40130, 1.0009; *2-Nitropropan*, 119.5°/752 mm, 1.39426, 0.9876; *1-Nitro-n-butan*, 151.5—152.5°/780 mm, 1.41028, 0.9710; *1-Nitro-n-pentan*, 66°/16 mm, 1.41751, 0.9525; *1-Nitro-n-hexan*, 81.5°/15 mm, 1.42346, 0.9396; *Nitrobenzol*, 207.5°/760 mm, 1.55246, 1.2031; *n-Butylnitrit*, 27°/88 mm, 1.37683, 0.8823; *n-Amylnitrit*, 104.5°/763 mm u. 29°/40 mm, 1.38931, 0.8820; *n-Hexylnitrit*, 129.5 bis 130°/761 mm u. 52°/44 mm, 1.39846, 0.8778; *Äthylnitrat*, 88°/757 mm, 1.38528, 1.1076; *Propylnitrat*, 110°/762 mm, 1.39725, 1.0538; *n-Butylnitrat*, 135—135.5°/763 mm, 1.40647, 1.0228; *Dimethylcarbonat*, 89.5°/755 mm, 1.36700, 1.0706; *Diäthylcarbonat*, 125.5°/758 mm, 1.38433, 0.9764; *Dipropylcarbonat*, 165°/752 mm, 1.40072, 0.9429; *Di-n-butylcarbonat*, 204.5°/758 mm, 1.41167, 0.9251; *Diisobutylcarbonat*, 187.5°/763 mm, 1.40731, 0.9137; *Methylthiocyanat*, 130.5°/765 mm, 1.46854, 1.0744; *Äthylthiocyanat*, 145.5°/765 mm, 1.46304, 1.0116; *Propylthiocyanat*, 164.5°/760 mm, 1.46314, 0.9817; *n-Butylthiocyanat*, 184°/770 mm, 1.46389, 0.9610; *Äthylisothiocyanat*, 132—132.5°/762 mm, 1.50435, 0.9962. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1833—54. Nov.) Gottfried. D 148

**G. A. M. Diepen und G. Meyer**, *Einige Bemerkungen zur Behandlung von Fragen, die bei der kontinuierlichen Rektifikation binärer Gemenge auftreten.* Die Vorgänge bei der Rektifizierung eines binären Gemenges (Aceton-Chlf.) werden diskutiert, wobei die Enthalpiediagramme nach Thiele-McCabe u. nach Ponchon einem krit. Vgl. unterzogen werden. Bei nicht bekannten Mischungswärmen kann näherungsweise angenommen werden, daß Fl.- u. Dampfast geradlinig verlaufen. Nur bei gleicher Verdampfungswärme beider Komponenten haben die Linien den gleichen Abstand. Im allg. ist die Meth. Ponchon die einzig brauchbare. (Chem. Weekbl. 44. 57—67. 31/1. 1948. Delft, TH, Anorgan. Labor.) Free. D 150

**Shun-ichi Satoh**, *Wärmekapazität und chemische Konstitution.* Die Wärmekapazität organ. Verbb. ist teils additiver, teils konstitutiver Natur, doch ist allg. die erstere vorherrschend; nur bei den Aminosäuren spielt die zweite eine größere Rolle. Vf. bespricht an Hand eigener Messungen den Einfl. der Konst. auf die Wärmekapazität. So wurde gefunden, daß *Glycin* u. *Phenylalanin* niedrigere Molwärmen haben als die Isomeren *Glykolsäureamid* u. *p-Acetanisidid*. Anderseits ergaben *o-Nitrophenol*, *o-Nitroacetanilid*, *Salicylsäure* u. *Brenzcatechin* höhere Molwärmen als ihre m- u. p-Isomeren. Vf. beschreibt eine Meth. zur Berechnung der Molwärmen organ. Verbb. für feste Körper, Fll. u. Gase. Nach dieser Meth. theoret. berechnete Werte für n-Dodecan, p-Oxybenzoesäure, Propan, Methan u. n-Heptan zeigten gute Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Werten. (J. sci. Res. Inst. [Tokyo] 43. 19—30. Dez. 1948.) Gottfried. D 151

**M. M. Scheletschnik**, *Wärmeeffekt der Calciumcarbidzersetzung durch Wasser.* Vf. untersuchte die Abhängigkeit der Wärmemenge, die bei der Zers. von $CaC_2$ mit $H_2O$ gebildet wird, von der Temp., bei der die Zers. erfolgt, u. entwickelte die Gleichung $Q = 27078 + 22{,}33\,T - 0{,}006\,T^2$ zur Berechnung des Wärmeeffekts dieser Zers., die die Abhängigkeit des Wärmeeffekts der Zers. von chem. reinem $CaC_2$ bei einem Druck von 1 ata bei Tempp. von 0—100° gibt. Für Ca-Carbid mit 85% $CaC_2$ wurden folgende Werte ermittelt: bei 0° 431, bei 25° 438, bei 50° 445, bei 75° 451 u. bei 100° 456 kcal/Mol. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 8. 18. Aug.) R. Richter. D156

**H. Tschamler**, *Über binäre flüssige Mischungen.* 2. Mitt. *Mischungswärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von Chlorex mit Cyclohexan und Methylcyclohexan.* (1. vgl. C. 1948. E. 722.) Ident. mit der C. 1949. I. 1099 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb. 157. 223—32. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) Herr. D 156

**H. Tschamler**, *Über binäre flüssige Mischungen.* 3. Mitt. *Mischungswärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von Chlorex mit kernmethylierten Benzolen.* (2. vgl. vorst. Ref.) Ident. mit der C. 1949. I. 1099 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 233—42. 1948.) Herr. D 156

**H. Tschamler**, *Über binäre flüssige Mischungen.* 4. Mitt. *Mischungswärme und Volumeffekte beim System Chlorex-Styrol.* (3. vgl. vorst. Ref.) Ident. mit der C. 1949.

I. 1099 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 243—47. 1948.) Herr. D 156

**A. W. Dumanski, Ja. F. Meshenny** und **Je. F. Nekrjatsch**, *Lyophilie disperser Systeme.* 2. Mitt. *Benetzungswärme von Stärke, Gelatine, Agar und Kieselsäureanhydrid bei Benetzung mit Wasser und Alkohol.* (1. Коллоидный Журнал [Coll. J.] 9. [1947.] 355.) Die Best. der Benetzungswärme wird bei wechselnden Konzz. von W., A. u. wss. A., sowie bei wechselndem W.-Geh. des zu benetzenden Stoffes (*Stärke, Agar, Gelatine, $SiO_2$*) durchgeführt. Unter bestimmten Bedingungen trat mit A. eine negative Benetzungswärme auf (maximal —7,1 cal bei Benetzung von Agar, —4,4 cal bei Gelatine, —5 cal bei Stärke). Die positive Wärmetönung ist gering: Gelatine 0,62, Agar 0,06, Stärke 1,68 cal. Die integrale Benetzungswärme für 1 g W. beträgt ca. 75 cal für alle vier Stoffe. Die Zahlen sind etwas zu klein, da Quellen u. Löslichkeit unbeachtet blieben. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 103—11. März/April 1948. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR, Kolloid-Labor) v. Wilpert. D 156

**M. B. Zapiór**, *Das dielektrische Potential und die Oberflächenspannung einiger Arzneimittel bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen.* 1. Mitt. Messungen der Oberflächenspannung von *Pyramidon, Homatropin* und *Stovain* bei verschied. H-Ionenkonz. u. Berechnung von deren Dissoziations-Konstanten mit Hilfe der Beziehung von Kamienski. Der Einfl. von Substituenten auf das physiolog. u. elektrocapillare Verh. in Antipyrin, Dimethylamino-antipyrin usw. wird untersucht. Substanzen verschied. chem. Konst., aber ähnlicher physiol. Wrkg. wirken auf die Oberflächenspannung von W. ähnlich; bei ähnlicher chem. Konstitution ist die Wrkg. um so größer, je größer die Moll. sind. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A, 1947. 142—56. Juli/Dez. ausgeg. 1948. Lab. of phys. Chem. and el. Chem., Krakau.) K. L. Wolf. D 166

**M. B. Zapiór**, *Das dielektrische Potential und die Oberflächenspannung einiger Arzneimittel bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen.* 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund von Messungen des Einflusses der H-Ionenkonz. auf die elektrocapillaren Eigg. von Pilocarpin, Strychnin und Brucin werden die Dissoziationskonstanten dieser und anderer Substanzen berechnet. Eintritt einer Aminogruppe in den Benzolring von Äthylbenzoat vermindert die elektrocapillare Wirkung. Eine Dimethylaminogruppe im Mol. von Äthyl-p-aminobenzoat ruft eine starke Zunahme hervor. Der Einfluß der Mol.-Größe auf dielektr. Potential und Oberflächenspannung wird weiter diskutiert. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A, 1947. 157—167. Juli/Dez. ausgeg. 1948.)
K. L. Wolf. D 166

**N. A. Gorjunowa** und **Je. W. Kuwschinski**, *Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Dämpfe von Cyclohexan, Chloroform, Aceton (Diffusion in Luft).* Die Diffusionskoeffizienten ($D_0$) wurden bei Tempp. von 20—45° bestimmt. Die Tempp. wurden so ausgewählt, daß die Dampfspannung des Stoffes 160—180 mm betrug; die nachst. angegebenen Werte sind auf 760 mm umgerechnet. *Cyclohexan*, $D_0 = 0{,}086 \pm 0{,}003$ ($cm^2$/Sek.) *Chlf.*, $0{,}091 \pm 0{,}002$. *Aceton*, $0{,}109 \pm 0{,}009$. Kontrollen mit Bzl. u. Ae. dienten zur Ermittlung der Apparaturkonstante. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 1421—25. Nov. 1948. Leningrad, phys.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. D 171

**G. F. Hüttig** und **G. Pietzka**, *Über die adsorptive Bindung von Methanol und Äthanol an die Oxyde des Siliciums, Titans, Zirkoniums und Thoriums.* Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 399. referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 185—92. 1948. Graz, TH, Inst. für anorgan. u. physikal. Chemie.) Herr. D 176

**Karl Wirtz**, *Resonanz und Wasserstoffbindung der Carboxyl- und der Amidgruppe.* Der Energiegrundzustand des 4-$\pi$-Elektronensystems des Carboxylions des Essigsäuremoleküls wird quantentheoret. nach dem 2. Näherungsverfahren berechnet. Die Kopplungsenergie der $\pi$-Elektronen ergibt sich unter gewissen Voraussetzungen zu $2\sqrt{2}\,A$, wobei A = Austauschintegral ist; sie ist um $\sqrt{2}$ größer als beim gleichen jedoch isolierten System. Dies Ergebnis wird unter Benutzung des empir. Zusammenhanges zwischen Bindungscharakter u. Bindungsenergie der verschied. C—O-Bindungen dazu verwendet, den Energieinhalt des Carboxylions des Essigsäuremoleküls mit u. ohne Resonanz zu ermitteln. Im ersteren Falle entspricht dem Bindungscharakter $0{,}5 \cdot \sqrt{2}$ pro C—O-Bindung eine Energie von 130,5 kcal, also für beide 261 kcal, während für letzteren die Summe aus 1 C=O- u. 1 C—O-

Bindung 222 kcal liefert. Die Differenz von 39 kcal wird als Resonanzverfestigung des Carboxylions bezeichnet. Der Vgl. mit rein empir. Daten, die aus dem Zusammenhang der Raman- u. Ultrarotspektren sowie der Atomabstände mit der Bindungsenergie folgen, ergibt einen endgültigen Mittelwert von 40 kcal. Die empir. Resonanzverfestigung der undissoziierten Essigsäure beträgt 28 kcal. Die Acidität der Essigsäure wird auf Grund dieser Resultate auf den Resonanzenergiegewinn bei der Ionisation zurückgeführt u. der Anteil der Resonanz zur Energie der Wasserstoffbindung im Essigsäuredoppelmolekül auf Grund der eingetretenen Symmetrierung zu 2 kcal bestimmt. Die Resonanzenergie kann mit eingeschränkter Genauigkeit aus theoret. u. empir. Daten für das Essigsäureion zu 53 kcal u. für das Essigsäuremolekül zu 35 kcal ermittelt werden. Daraus folgt für das Ion A = 68 kcal. Für die Amidgruppe werden auf Grund mangelnder empir. Versuchsergebnisse nur allg. Analogieschlüsse gezogen, insbesondere wird für die Resonanzverfestigung beim Übergang vom monomeren zum dimeren Molekül auf eine Größenordnung von 1 kcal pro Wasserstoffbindung geschlossen. (Z. Naturforsch. 2a. 264—71. Mai 1947. Göttingen, Max-Planck-Inst. für Physik.)

L. Fischer. D 182

**A. Kofler** und **M. Brandstätter**, *Zur isomorphen Vertretbarkeit von H, OH, Cl: symm.-Trinitrobenzol, Pikrinsäure, Pikrylchlorid. Symm.-Trinitrobenzol* (B), *Pikrinsäure* (P) u. *Pikrylchlorid* (C) sind polymorph. B. ist als monotrop. dimorph bekannt. Zu den bereits bekannten 3 Modifikationen (F. I 123,5°, II 110°, III 106°) werden zwei weitere (F. 109° u. 88°) aufgefunden. P besitzt 3 Modifikationen (F. I 122°, II 105° III 75°). C weist 5 Modifikationen auf: (F. I 81°, II 61°, III 60°, IV 59° u. V 58°). Die mikroskop. Unterss. zeigen, daß sich die drei Stoffe isodimorph verhalten. Im Syst. B : P bildet P I (122°) eine lückenlose Mischkristallreihe mit P III (109°); im Syst. C : P oder C : B läßt sich bei Raumtemp. eine Mischkristallreihe vom P-Typus bis zu einem Geh. von 70% Pikrylchlorid herstellen; im Syst. C : B nimmt diese Mischkristallreihe B III, die dem Strukturtypus von P I entspricht, zwischen 30 u. 68% Geh. an Trinitrobenzol als neue Kristallart, d. h. stabilisierte Zwischenphase, am Schmelzdiagramm teil. Die im Syst. P : B von der stabilen P zu der Modifikation III des B gehende Mischkristallreihe (P I = B III) ist bis 80% Geh. an B stabil u. wird hier von der zweiten vollständigen, von dem stabilen B zur instabilen Modifikation der Pikrinsäure gehenden Reihe (B I = P III) in einem Eutektikum von 115° geschnitten. Die erstgenannte Reihe P I—B III wird aber knapp vor ihrem Ende nochmals von einem Kurvenast geschnitten, der von B II (110°) ausgeht u. mit der Mischkristallreihe P I—B III ein Eutektikum bei 109,5° u. 99% B-Geh. liefert. Im Syst. C : B steht als Hauptmischkristallreihe wiederum der Gittertyp der stabilen Pikrinsäure (B III) im Vordergrund. Sie ist bis über 70% Geh. an C ausführbar u. zwischen 29—68% Geh. an B als stabilisierte Zwischenphase die beständigste Kristallart. Im Syst. C : P tritt außer der P I-Reihe in untergeordnetem Maße die C II-Reihe hervor. Sie läßt sich bis etwa 30% P-Geh. verfolgen; bei höherer P-Konz. bildet sie Synkristallisate mit der P I-Reihe, wenn die Kristallisation unter 50° erfolgt. Zwischen 26 u. 37% P-Geh. tritt eine stabilisierte Zwischenphase auf, die mit C II ein Eutektikum bei 56° bildet. (Mh. Chem. 78. 65—70. Jan. 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. II b 157. 65—70. 1948.) Wesly. D 190

**Maria Brandstätter**, *Zur isomorphen Vertretbarkeit von OH, $NH_2$, $CH_3$ und Cl: Pentachlorbenzolgruppe.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Die Vertretbarkeit von OH, $NH_2$, $CH_3$ u. Cl in der Pentachlorbenzolgruppe wird geprüft. Von den sechs möglichen Systemen: 1. *Pentachlorphenol: Pentachloranilin*, 2. *Pentachlorphenol: Pentachlortoluol*, 3. *Pentachlorphenol: Hexachlorbenzol*, 4. *Pentachlortoluol: Pentachloranilin*, 5. *Pentachlortoluol: Hexachlorbenzol*, 6. *Hexachlorbenzol: Pentachloranilin* bilden die fünf ersten Systeme lückenlose Mischkristallreihen; das 6. Syst. weist Mischbarkeit mit Mischungslücke auf. Da sowohl Pentachloranilin als auch Hexachlorbenzol mit Pentachlorphenol u. Pentachlortoluol lückenlose Mischkristallreihen bilden, Pentachlorphenol u. Pentachlortoluol ihrerseits auch lückenlos mischbar sind, muß dasselbe Kristallgitter vorliegen. Die beschränkte Mischbarkeit zwischen der $NH_2$- u. der Cl-Verb. muß daher auf Überschreitung der Toleranzgrenze innerhalb derselben Kristallart u. nicht auf Isodimorphie zurückgeführt werden. (Mh. Chem. 78. 217—21. März 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. II b 157. 217–21. 1948. Innsbruck, Univ., Pharmakognost. Inst.) Wesly. D 190

**R. H. Ferguson** und **E. S. Lutton**, *Die Polymorphie von Triolein.* Vff. haben bei *Triolein* (I), erhalten durch Veresterung von Glycerin mit überschüssiger Ölsäure, Röntgen-

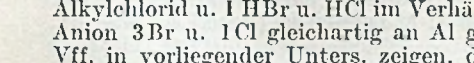
streuaufnahmen gemacht u. sein therm. Verh. untersucht. I besitzt danach drei polymorphe Formen, deren FF. zu $-32 \pm 1{,}0°$, $-13 \pm 1{,}0°$ u. $+5{,}5°$ direkt bestimmt sowie aus Abkühlungs- u. Erhitzungskurven erhalten werden konnten, die Werte stimmen gut mit den von Wheeler u. Mitarbeitern (C. 1940. II. 333) gefundenen überein. Nach der Röntgenstrukturanalyse zeigen die 3 Formen von I Ähnlichkeiten mit den polymorphen Formen von *Tristearin* u. können deshalb in der angegebenen Reihenfolge als α-, β'- u. β-Form bezeichnet werden. Alle 3 Formen von I haben, wie die gesätt. Glyceride, Elementarzellen mit doppelter Kettenlänge, bei der α-Form kann eine schiefe Lage der Ketten angenommen werden. — α-, β'- u. β-Form werden aus der Schmelze durch schnelles Abkühlen auf −70° bzw. −40° oder 0° erhalten, in der Kapillare bildet die α-Form dabei eine steife, durchsichtige, feste Masse, deren Struktur ident. mit der opaken Form ist, wie sie beim Abkühlen der Schmelze auf −55° entsteht. Der F. der α-Form fällt mit der Unterkühlungsgrenze von I zusammen. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1445—48. Juni 1947. Ivorydale, Ohio, Procter & Gamble Co.) Kresze. D 190

**Kurt Hess** und **Heinz Kiessig**, *Röntgeninterferenzen von Mischkristallen in Seifen und von Mischmicellen in Seifenlösungen; zur Anordnung der Enden verschieden langer Paraffinketten in gittergeordnetem Zustand.* Untersucht wurden röntgenograph. zuerst feste Seifenmischungen von *Kaliumoleat-Kaliumlaurat* (I), *Kaliumoleat-Kaliumcapronat* (II) u. *Kaliumlaurat-Kaliumcapronat* (III). Diese festen Seifenmischungen wurden durch Eindunsten der wss. oder alkohol. Mischlösungen erhalten. In allen Fällen traten Mischkristalle mit scharfen u. intensitätsstarken Basisinterferenzen auf, deren Abstand sich kontinuierlich mit dem Mischungsverhältnis ändert. In I ändert sich die Lage der diatropen Reflexe kontinuierlich zwischen den entsprechenden Netzebenenabständen von d = 44,0 Å für reines Kaliumoleat u. d = 31,0 Å für reines Kaliumlaurat. In II ändern sich die Netzebenenabstände ebenfalls kontinuierlich zwischen d = 44,0 Å für Kaliumoleat auf d = 19,0 Å für reines Kaliumcapronat. Bei III ändert sich der Netzebenenabstand kontinuierlich von 31,0 Å auf 19,0 Å. — Von denselben Systemen wie oben wurden Seifenmischlösungen untersucht. Bei der Herst. dieser Lsgg. wurde von ungefähr gesätt. Lsgg. der reinen Komponenten ausgegangen, so daß sich bei Änderung des Mischungsverhältnisses auch jeweils die Gesamtkonz. in der Mischlsg. änderte. Diese Lsgg. zeigen ein den festen Seifengemischen analoges Verhalten. — Auch bei einem tern. Gemisch von *Kaliumoleat-Kaliumlaurat-Kaliumcapronat* waren im festen u. gelösten Zustand die Interferenzen überraschend scharf. — Auf den Diagrammen von I u. II traten auch innere Interferenzen auf, deren Netzebenenabstand etwa der vierfachen Molekülläge entspricht; auch diese Interferenz ändert sich kontinuierlich mit dem Mischungsverhältnis. Auf dem Diagramm von III fällt für die Mischung mit 8,6 Mol.-% Kaliumcapronat die scharfe u. intensive Ausbildung dieser inneren Interferenz auf; es wird angenommen, daß bei diesem Mischungsverhältnis ein einheitlicher Mischkristall mit dem Netzebenenabstand d = 48 Å vorliegt. — Die beobachtete Erscheinung der scharfen Basisinterferenzen wurde ebenfalls bei zwei *Igepalen, Diisohexyl- bzw. Diheptylphenylpolyglykoläther* mit 20 u. 30 Äthylenoxydresten (Mischungsverhältnis 1 : 1) beobachtet. Während die ungemischten Igepale Netzebenenabstände von d = 80,3 Å bzw. 99,6 Å besitzen, zeigt die Mischung eine Basisinterferenz entsprechend d = 89,6 Å. — Bestimmt wurde der Gitterbau der Mischkristalle bzw. der Mischmicellen, wobei sich entgegen der üblichen Auffassung einer fransenmäßigen Verhängung überstehender Molekülenden eine dichteste Packung der KW-Stoffreste unter Knickung der überstehenden Molekülenden ergab. Diese Anschauung vom Gitterbau der einbas. Mischseifen wurde durch das Verhalten der Mischseifen aus zweibas. Säuren mit verschied. Kettenlänge gestützt, die keine Mischkristallbldg. zeigten. Untersucht wurden binäre Mischungen der neutralen K-Seifen aus *Adipinsäure* ($C_6$), *Korksäure* ($C_8$), *Sebacinsäure* ($C_{10}$) u. der *Hexadecandicarbonsäure* ($C_{18}$), u. zwar die Systeme $C_{18}/C_{10}$, $C_{18}/C_8$, $C_{18}/C_6$ u. $C_{10}/C_8$. In allen Fällen traten nur die den Komponenten entsprechenden Basisreflexe nebeneinander auf. (Chem. Ber. 81. 327—40. Juli 1948. Rubi, Post Langenwang i. Allgäu.) Gottfried. D 195

**A. Kofler**, *Schmelzkurven mit Inflexionspunkten und Mischungslücken der flüssigen Phasen in organischen Zweistoffsystemen.* Aufstellung der Schmelzdiagramme organ. Zweistoffsysteme durch therm. Analyse mittels der Kofler-schen Mikrometh. (L. und A. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organ. Stoffe u. Stoffgemische, Universitätsverlag Wagner, Innsbruck 1948). Bes. werden die Zweistoffsysteme der beiden Modifikationen des Acetamids (A = stabile Modi-

fikation, F. 80°, $A_i$ = instabile Modifikation, F. 70°) mit α-Trinitrotoluol (I), p-Nitrophenetol (II), Benzil (III), β-Naphtholmethyläther (IV) u. Acenaphthen (V) untersucht. Alle untersuchten Systeme zeigen Inflexionsstrecken oder Mischungslücken der fl. Phasen. Die Inflexionsstrecken sind durch die Mischungslücken erklärbar. Für die Lage der Eutektika der beiden Modifikationen des Acetamids ($E_s$ und $E_i$), Höhe und Bereich der Mischungslücken (ML) und die krit. Lösungstemp. der fl. Phasen (KLT) ergeben sich folgende Werte: System A–I: KLT 69°; $E_s$ 73°, 82% I; $E_i$ 65°, 24% I. System A–II: $E_s$ 56°, 96% II; $E_i$ 54°, 94% II; die ML reicht von 42 bis 85% II bei 63°; KLT 68°; $A_s$–II besitzt eine Inflexionskurve; im System $A_i$–II schneidet die Schmelzkurve die Mischungslücke an. System A–III: Der Kurvenast von III wird von der Mischungslücke unterbrochen; $E_s$ 77°, 11% III; $E_i$ 68°, 7% III; ML reicht von 28 bis 77% III bei 88°; KLT 94°. System A–IV: $E_s$ 71°, 97% IV; $E_i$ 66°, 14% IV; $ML_s$ 76° und $ML_i$ 70° für beide Modifikationen zwischen 18 und 96% IV; KLT 130°. System A–V: $E_s$ 79°, 5,5% V; $E_i$ 69°, 4% V; die Mischungslücke ist hier auch bis 200° noch nicht geschlossen, sie reicht von 12 bis 97,5% V. Zur Unters. von Systemen der letzteren Art eignet sich bes. die Modifikation der Mikrometh. von L. Kofler (zur Vereinfachung der thermischen Analyse organischer Substanzen von L. Kofler, Z. analyt. Chem. 128. [1948] 533), deren Anwendung auf das genannte Syst. ausführlich beschrieben wird. Auch im System Naphthalin-Resorcin wird eine Mischungslücke festgestellt; die KLT liegt bei 93°. Hieraus geht hervor, daß auch in diesem Syst. die Inflexion nicht auf eine Verbindungsbldg. im Schmelzfluß zurückzuführen ist, sondern vielmehr durch die Mischungslücke erklärt werden kann. Im Syst. Naphthalin-Hydrochinon konnte das Vorliegen einer Mischungslücke im unterkühlten Zustande nicht nachgewiesen werden; im Syst. Naphthalin-Brenzcatechin tritt bei Unterkühlung auf Raumtemp. keine Entmischung der Schmelzen ein. (Z. analyt. Chem. 128. 543—49. 1948.) H. Gehlen. D 221

**W. W. Korschak** und **N. N. Lebedew**, *Über den Mechanismus der Friedel-Craftschen Reaktion.* 8. Mitt. *Struktur der Komplexverbindungen von Aluminiumhalogeniden mit Halogenalkylen.* (7. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). [1948] 1470.) Lsgg. von Aluminiumbromid (I) in Äthylbromid (II) absorbieren im UV fast in dem gleichen Gebiet wie II allein, doch ist die Absorption stärker, z. B. bei 2550 Å doppelt so stark wie bei II allein. Daß I sich an der Absorption kaum beteiligt, läßt sich in Analogie zu der bekanntlich sehr schwachen Absorption von Aluminiumchlorid (III) annehmen. Aus diesem Verh. wird geschlossen, daß die Intensitätserhöhung mit der Bldg. von Komplexverbb. aus I u. II in Zusammenhang steht. Charakterist. ist, daß die Intensität mit Erniedrigung der Konz. an I steigt, was im Konzentrationsbereich von II + 20 Gew.-% I bis II + 2 Gew.-% I verfolgt wurde. Das bei genügend niedriger Konz. notwendigerweise eintretende Maximum der Intensität, nach dem Intensitätsabfall eintreten muß, wurde noch nicht erreicht. Es wird angenommen, daß die Komplexbldg. auf einer Solvatisierung von I durch eine sehr große Anzahl (n) von II-Moll. beruht, wobei — um die Intensitätszunahme mit Erniedrigung der Konz. zu erklären — n mit der I-Konz. veränderlich sein kann, z. B. größer bei niedrigerer Konzentration. Die von Meerwein (Liebigs Ann. Chem. 455. [1927] 227) vorgeschlagene Formulierung der Komplexverbb. von Alkylchloriden mit III, $R^+[AlCl_4]^-$, entspricht in mancher Beziehung nicht dem Verh. dieser Verbb., u. die analoge Formulierung $R^+[AlX_3Y]^-$ (X = Cl, Br; Y = Cl, Br, J, F) für die Komplexe aus einem beliebigen Alkylhalogenid u. I oder III läßt sich nicht in der Weise stützen (wie dies von manchen Autoren geschah), daß das in der Friedel-Craftsschen Rk. entwickelte Gemisch von Halogenwasserstoffen analysiert wird. Zwar enthielt dieses Gemisch im Falle von Alkylchlorid u. I HBr u. HCl im Verhältnis 3 : 1, wie es die Komplexformel, in deren Anion 3 Br u. 1 Cl gleichartig an Al gebunden sind, erwarten ließ. Doch konnten Vff. in vorliegender Unters. zeigen, daß sich dieses Verhältnis im Falle anderer Halogene ändert u. allein davon abhängt, in welchem Ausmaß die sek. Rk. $AlX_3 + HY \rightleftarrows AlX_2Y_2 + HX$ vonstatten geht. Vff. legen für I u. III die Formulierung



, wonach Überlagerung zweier Resonanzstrukturen vorliegt, zugrunde, u. erklären die Bldg. von *Komplexverbb.* mit *Alkylhalogeniden* durch Anlagerung an $AlX_2$, z. B. $[AlCl_2 \cdot nRY]^+[AlCl_4]^-$, wo n veränderlich ist. Die Bldg. derartiger Komplexe wird durch permanente u. induzierte Dipole bei den Alkylhalogeniden begünstigt. Diese Formulierung wird allen experimentellen Tatsachen gerecht. — 43 Literaturzitate. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18

(80). 1766—74. Okt. 1948. Moskau, Chem.-Technolog. Mendelejew-Inst.) R. Knobloch. D. 223

**L. H. Thomas,** *Viscosität und molekulare Assoziation.* 1. Mitt. Die früher (C. 1946. I. 1822.) vom Vf. veröffentlichten Beziehungen werden auf assoziierte Fll. ausgedehnt. Es wird eine viscosimetr. Meth. zur Berechnung des Assoziationsgrades bei Alkoholen u. Aminen angegeben. Bei niederen Alkoholen (Methyl-, Äthyl-, n.- u. iso-Propyl-, n.- u. iso- u. tert. Butyl-, iso-Amyl-, Heptyl- u. Octylalkohol) sind die Assoziationsgrade weitgehend temperaturunabhängig. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1345—49. Sept. Treforest, School of Mines and Technol.) Lantzsch. D 223

**L. H. Thomas,** *Viscosität und molekulare Assoziation.* 2. Mitt. *Eine Beziehung zwischen Viscosität und Dampfdruck assoziierter Flüssigkeiten.* (1. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine allg. Beziehung angegeben zwischen der Viscosität assoziierter Fll. u. deren Dampfdruck. Es folgen Tabellen u. Kurven über die Abhängigkeit der Assoziationsgrade von der Temp. bei einigen Alkoholen: *4-Methylpentan-1-ol, 3-Methylpentan-1-ol, Hexan-2-ol, 2-Methylpentan-2-ol, 2-Methylpentan-1-ol, 3-Methylpentan-2-ol, 2-Aethylbutan-1-ol, 2-Methylpentan-3-ol, 4-Methylpentan-2-ol, 2,2-Dimethylbutan-1-ol, Hexan-3-ol, tert. Amylalkohol, 2,3-Dimethylbutan-2-ol* u. *tert. Butylalkohol.* Steigender Assoziationsgrad bei 25° in der angegebenen Reihenfolge. Bei niederen Tempp. scheinen sich stabile Assoziationskomplexe zu bilden. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1349—54. Sept. Treforest, School of Mines and Technology.) Lantzsch. D 223

**E. P. Martin** und **R. C. Pink,** *Die Löslichkeit von Zinkseifen in organischen Lösungsmitteln.* (2. vgl. Tughan u. Pink, C. 1952. 1615.) Bei der Best. der Löslichkeit der Zn-Salze der *Decansäure, Laurinsäure, Myristinsäure* u. *Stearinsäure* in *Toluol* (I), *Xylol* (II), *Octadecylalkohol* (III), *Laurinsäure* (IV) u. *Nitrobenzol* (V) zeigte sich, daß für jedes Syst. eine krit. Temp. besteht, oberhalb der die sonst geringe Löslichkeit der Zinkseife steil ansteigt. Die krit. Tempp. werden für Zinkdecanat, -laurat, -myristat u. -stearat in I, II, III, IV u. V angegeben. Wie ebullioskop. Messungen ergeben, findet zwar Micell-Bldg. der Zn-Seifen statt, doch ist diese für die stark erhöhte Löslichkeit nicht verantwortlich. Die Aufnahme der Abkühlungskurven der geschmolzenen Zn-Salze zeigt deutliche Sprünge, die auf mesomorph. Umwandlungen hindeuten. Eine Lsg. erfolgt bei der krit. Temp., wenn die Moll. des Lösungsm. zwischen die KW-Stoffketten im Gitter der Seife eindringen können. Auf eine gewisse Parallelität bei der Struktur der Metallseifen u. den kautschukartigen Stoffen wird hingewiesen. — Zn-Stearat läßt sich bei der Kurzwegdest. bei 133° u. $10^{-4}$ mm nahezu unverändert überdestillieren. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1750—55. Nov. Belfast, Queen's Univ.) Hentschel. D 224

**E. Cremer,** *Absolutberechnung heterogener Reaktionsgeschwindigkeiten.* (Vgl. C. 1950. I. 1056.) Vf. untersucht die therm. Zers. von *Äthylchlorid* an $BaCl_2$, $PbCl_2$, $CdCl_2$, $CoCl_2$ u. $NiCl_2$, findet dafür eine Rk. 1. Ordnung u. nimmt als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Rk. einen quantenmechan. Übergang eines Elektrons an. Die Auswertung der Meßergebnisse führt zu einer Gleichung $d(C_2H_5Cl)/dt = z \cdot v \cdot v \cdot c \cdot \exp(\lambda/RT - E/RT - 4\sqrt{2\pi}\sqrt{m(U-E)} \cdot r/h)$, die es gestattet, aus Adsorptionsmessungen Absolutberechnungen heterogener Rk.-Geschwindigkeiten zu bestimmen; die linke Seite der Gleichung bedeutet die Zerfallsgeschwindigkeit des $C_2H_5Cl$, während Vf. unter z = Zahl der Adsorptionszentren mit der Adsorptionswärme $\lambda$, E = wahre Aktivierungswärme der Rk., U = Höhe der Energieschwelle zwischen Ausgangs- u. Endzustand, r = Breite der Energieschwelle beim Energieniveau E, c = Konz. des $C_2H_5Cl$ im Gasraum, v = Adsorptionsvolumen, $\gamma$ = Schwingungszahl, m = Ruhmasse eines Elektrons u. unter T, R u. h die üblichen Bedeutungen versteht. (Experientia [Basel] 4. 349—51. Sept. 1948. Innsbruck, Univ., Chem. Inst.) Zimmer. D 225

**Atte Meretoja** und **Eero Tommila,** *Kinetik der Canizzaro-Reaktion. Die freie Energie, Wärmetönung und Aktivierungsentropie.* In früherer Arbeit (Tommila [1942]) waren für die Rk. von Benzaldehyd u. NaOH in wss. Methanol Häufigkeitsfaktor u. Aktivierungsenergie der Arrhenius-Gleichung bei konstanter Lösungsm.-Zus. ($A_c$ u. $E_c$) ermittelt worden. Mit diesen Werten werden jetzt die Parameter $E_D$ u. $A_D$ in isodielektr. Lsgg. berechnet. Nach graph. Verf. ($E_D$-Funktion von 1/DK) wird durch Extrapolation $1/DK \rightarrow 0$ der Energiebetrag $E_D \infty$ 15,1 kcal erhalten, der hier stets den größten Teil der Gesamt-Aktivierungsenergie ausmacht (DK 30 bis 65; $E_D$ 19,5 bis 17,1). Log $A_D$ ist hinreichend konstant (13,32 im Mittel.) Die experimentell gefundenen trimol. Geschwindigkeitskonstanten $k = v/[RCHO]^2$

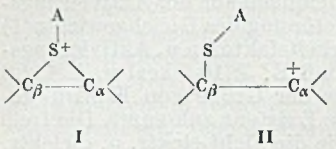
· $[OH^-]$ werden nach $k = k'K$ aufgespalten, wobei k' die bimol. Konstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes RCHO + RHC(OH)O⁻ (2) u. K die Konstante des vorgelagerten Gleichgewichts RCHO + $OH^-$ ⇌ RHC(OH)O⁻ (1) sind. Die ermittelten Aktivierungsenergien $E_c$ u. $E_D$ sind demnach aus der Aktivierungsenergie $E'_c$ (bzw. $E'_D$) der bimol. Rk. (2) u. der Wärmetönung des Gleichgewichts (1) zusammengesetzt. Entsprechendes gilt für die Häufigkeitsfaktoren u. Aktivierungsentropien. K wird abgeschätzt unter der Annahme, daß $E'_c \geqq 10{,}2$ kcal u. $A \leqq 2{,}6 \cdot 10^{14}$ ist u. ergibt sich zu $K \geqq 4 \cdot 10^{-6}$ cm³/mol. Aus der Größe von K wird geschlossen, daß dem Komplex RHC(OH)O⁻ eine reelle Existenz zukommt. Die freie Energie, Wärmetönung u. Aktivierungsentropie sowie die nicht-elektr. u. dielektr. Beiträge zu diesen Größen werden aus den entsprechenden Werten von $A_c$, $E_c$, $A_D$ u. $E_D$ sowie $E_D \infty$ für Benzaldehyd in einer Reihe von W./Methanolgemischen errechnet. Wärmetönung u. Entropiebeitrag von (1) sollen negativ u. somit $E_c$ u. $A'_c$ größer als die experimentell gefundenen Werte sein. Die Grundgrößen $\Delta G^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$ u. $\Delta S^{\neq}$ werden für eine Reihe von substituierten Benzaldehyden in 46 %ig. Methanol u. in 50%ig. Dioxan gegeben. (Acta chem. scand. 2. 358—64. 1948. Univ. of Helsinki, Finland, Chem. Inst.) Manthey. D 225

**S. Winstein, Carolyn Hanson** und **Ernest Grunwald**, *Wirkung benachbarter Gruppen bei Umsetzungsreaktionen.* 10. Mitt. *Kinetik der Solvolyse von trans-2-Acetoxycyclohexyl-p-toluolsulfonat.* (9. vgl. C. 1946. I. 307.) Nach der Solvolyse von trans-2-Acetoxycyclohexyl-p-toluolsulfonat (I) in Essigsäure wurde die bei der Rk. gebildete p-Toluolsulfonsäure titriert u. ebenso auch in Lsgg., die W., Essigsäureanhydrid, Kaliumacetat, Diphenylguanidin (II) u. Diphenylguanidinium-p-toluolsulfonat (III) enthielten. In 0,17 mol.-Essigsäure in W. zeigten die berechneten Reaktionskonstanten erster Ordnung gute Konstanz. Ohne hinzugefügtes W., jedoch in Ggw. von Kaliumacetat oder III waren die integrierten Reaktionskonstanten erster Ordnung befriedigend, zeigten jedoch die Tendenz, um 8—10% abzufallen, wenn die Rk. zu 70—80% vollendet war. In Abwesenheit von hinzugefügtem W. oder eines essigsauren Salzes war die Kinetik kompliziert; die Reaktionskonstante fiel zuerst beträchtlich ab, um im weiteren Verlauf der Rk. wieder anzusteigen. Werte für 25 Reaktionsabläufe werden mitgeteilt, die zeigen, daß die Hinzufügung von W. oder Acetat ein geringes Ansteigen der Konstanten bewirkt. Die Katalyse kann linear sein, aber der Effekt ist so gering, daß die strenge Linearität durch n. experimentelle Abweichungen verdunkelt wird. Die extrapolierte Reaktionskonstante für nicht hinzugefügtes W. oder Salz scheint annähernd $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ sec⁻¹ zu betragen, während 0,55 mol. $H_2O$ ein Ansteigen um 18% bewirken. Bei einer Konz. von 0,1 Mol. III, 0,55 Mol. $H_2O$ wächst die Geschwindigkeit um 15%. Das durch die Hinzufügung von 0,1 Mol. II zu den normalen wasserfreien Lösungsmitteln hervorgerufene Ansteigen der Konstante beträgt etwa 10%. Die Geschwindigkeiten mit Kaliumacetat in Ggw. eines kleinen Überschusses an Essigsäureanhydrid im Lösungsm. sind im allg. einige % niedriger. Die die Geschwindigkeit bestimmende Stufe bei der Solvolyse ist die Bldg. des Ions >C·O·CMe : O⁺·C< (IV). Wasser u. Acetation, die die Beschaffenheit des Prod. u. das ster. Ergebnis beeinflussen, üben diesen Einfl. in der die Geschwindigkeit bestimmenden Stufe nicht aus. In ähnlicher Weise scheint IV bei der Alkoholyse von I das Zwischenprodukt zu sein, wobei die Bldg. von Orthoester auf einer späteren Stufe erreicht wird als die Stufe, auf der die Geschwindigkeit bestimmt wird. Die beste Deutung der abwärtssteigenden Tendenz ist die, daß I durch die Wrkg. von Säure u. Toluolsulfonation auf ein Zwischenprod. wie etwa Orthodiacetat regeneriert wird. (J. Amer. chem. Soc. 70. 812—16. Febr. 1948. Los Angeles, Univ. of California.)

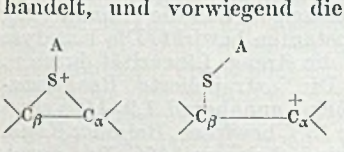
Wuppermann. D 225

**S. Winstein, E. Grunwald, R. E. Buckles** und **C. Hanson**, *Wirkung benachbarter Gruppen bei Umsetzungsreaktionen.* 11. Mitt. *Einige Reaktionsabläufe, bei denen benachbarte Gruppen beteiligt sind.* (10. vgl. vorst. Ref.) Im Zusammenhang mit der Teilnahme benachbarter Gruppen bei nucleophilen Verdrängungsreaktionen vom unimolekularen Typ führen Geschwindigkeitsmessungen zu einem Verständnis des die Geschwindigkeit bestimmenden Ionisierungsschrittes. Dies kann entweder eine direkte Bldg. des Ringes I sein oder die vorhergehende Bldg. des Ions II. Die Geschwindigkeiten der Acetolyse von Cyclohexyl-p-toluolsulfonaten ergeben die Reihenfolge: unsubstituiert, 1,00 > trans-2-acetoxy-, 0,30 ⩾ cis-2-acetoxy, $4{,}5 \cdot 10^{-4}$. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der entsprechenden Chloride mit Silberacetat sind qualitativ ähnlich. Die Reaktionsabläufe von 2-Butanolen und Cyclohexanolen mit Halogenwasserstoffsäuren zeigen, daß ein benachbartes trans-Br-

Atom eine Geschwindigkeit ergibt, die mit der von unsubstituiertem Material vergleichbar ist. Ein trans-J-Atom vergrößert und ein trans-Cl-Atom verkleinert den Reaktionsablauf um einen Faktor von annähernd $10^3$ bzw. $10^4$. Diese Ergebnisse führen zu der Annahme, daß die Ionisierung mit trans-Acetoxy-, Brom- u. Jod- direkt zu I führt. Andererseits führt die Ionisierung mit trans-Cl- u. cis-Acetoxy wahrscheinlich zu II. Das Prod. der Acetolyse von cis-2-Acetoxycyclohexyl-p-toluolsulfonat (III) ist hauptsächlich eine trans-Verbindung. cis-2-Chlorcyclohexan liefert 87% cis-1-Acetoxy-2-chlorcyclohexan, $Kp._{12}$ 98,3—98,9°, $n_D^{25}$ 1,4654. cis-1,2-Cyclohexandiol-monoacetat, gemischt mit -diacetat, und p-Toluolsulfochlorid geben 67% III, F. 77—78°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 816—21. Febr. 1948.) Wuppermann. D 225




**S. Winstein, Ernest Grunwald** und **L. L. Ingraham**, *Wirkung benachbarter Gruppen bei Umsetzungsreaktionen.* 12. Mitt. *Geschwindigkeit der Acetolyse von 2-substituierten Cyclohexylbenzolsulfonaten.* (11. vgl. vorst. Ref.) Für Geschwindigkeitsmessungen wurden die folgenden Verbb. hergestellt: Cyclohexyl-p-brombenzolsulfonat, F. 48,1—48,6°; 2-substituierte Cyclohexyl-p-brombenzolsulfonate: trans-2-Acetoxy-, F. 97,4—97,9°; cis-Isomeres, F. 118,4—118,8°; trans-Br-, F. 91,9 bis 92,3°; trans-Methoxy-, F. 65,6—66°; trans-Cl-, F. 77,9—78,3°; trans-OH-, F. 106,9 bis 108,8°; trans-p-$BrC_6H_4SO_3$, F. 123,3—123,7°; cis-Isomeres, F. 128,7—129,2°; trans-2-Jodcyclohexyl-p-toluolsulfonat, F. 51—52°. Eine Unters. der Acetolyse dieser Ester ergab die relativen Geschwindigkeiten der Ionisierung der Alkyl-Sauerstoffbindung. Diese relativen Geschwindigkeiten der Solvolyse ($k/k_{II}$) bei 25° liegen in der Reihenfolge: trans-J 1120, trans-Acetoxy 0,305, trans-Br $7{,}18 \cdot 10^{-2}$, trans-Methoxy $5{,}28 \cdot 10^{-2}$, cis-Acetoxy $1{,}31 \cdot 10^{-4}$, trans-Cl $0{,}94 \cdot 10^{-4}$, cis-$OSO_2C_6H_4Br$ $1{,}6 \cdot 10^{-5}$, trans-Isomeres $1{,}4 \cdot 10^{-5}$. Der die Geschwindigkeit bestimmende Ionisierungsschritt scheint vorwiegend eine direkte Bldg. des Ringes I (Geschwindigkeitskonstante $k_\Delta$) zu sein, wenn es sich um benachbartes trans-J, Br und Acetoxy handelt, und vorwiegend die Bldg. des Carboniumions II (Geschwindigkeitskonstante $k_c$), wenn trans-Cl u. $OSO_2C_6H_4Br$ u. cis-Acetoxy u. $OSO_2C_6H_4Br$ benachbart sind. Unter Benutzung von $k/k_{II}$ für benachbartes Cl zur Bestimmung einer effektiven Dielektrizitätskonstanten wurde die Energie, die zwischen den Dipolen $C_\beta$—SA und $C_\alpha$—O im Übergangsstadium zur Bldg. von II wirksam ist, berechnet für benachbartes J, Br u. die Methoxygruppe. Auf diese Weise wurden geschätzte Werte von $k_c/k_{II}$ erhalten, und entsprechende Werte von $k_\Delta/k_c$ wurden berechnet aus der Beziehung $k_\Delta/k_c = [(k/k_{II})/(k_c/k_{II})] - 1$. Die treibende Kraft, die den in trans-Stellung stehenden benachbarten Gruppen zukommt und als $RT\ln(k_\Delta/k_c)$ definiert ist, hat die folgenden Werte in kcal/Mol bei 25°: J 8,49; Acetoxy 4,60; Br 3,53; Methoxy 0,86. (J. Amer. chem. Soc. 70. 821—28. Febr. 1948.) Wuppermann. D 225




**S. Winstein** und **Ernest Grunwald**, *Wirkung benachbarter Gruppen bei Umsetzungsreaktionen.* 13. Mitt. *Allgemeine Theorie über benachbarte Gruppen und Reaktionsablauf.* (12. vgl. vorst. Ref.) Die Geschwindigkeiten der Solvolyse (k) von $C_6H_5CHBr—CH_2Br$, $C_6H_5CHClCH_2J$, $(CH_3)_2CBrCH_2Br$ u. $(CH_3)_2CClCH_2J$ wurden bestimmt zum Vergleich mit den bekannten Geschwindigkeiten ($k_{II}$) der entsprechenden 1-Phenyl-äthyl- u. tert.-Butyl-halogenide. Die Geschwindigkeiten der Solvolyse werden auch für tert.-Butylchlorid in 48,61 gewichts-%ig. wss. Dioxan bei 34,86° und für $CH_2:CCH_3CH_2Cl$ in W. bei 27,2° mitgeteilt. Die mitgeteilten relativen Reaktivitäten, $k/k_{II}$, zusammen mit anderen, entweder früher mitgeteilten oder aus Geschwindigkeitsdaten in der Literatur abgeleiteten, erstrecken sich über den Bereich der Struktur des α- wie auch des β-C-Atoms ($C_\alpha$ und $C_\beta$), die prim. (P), sek. (S) oder tert. (T) sein können. Mit benachbartem Chlor in $S_\beta S_\alpha$, $P_\beta T_\alpha$ und $T_\beta T_\alpha$ Systemen u. mit benachbartem Hydroxyl in $P_\beta T_\alpha$, $S_\beta T_\alpha$ u. $T_\beta T_\alpha$ Systemen u. in $HOCH_2CHClCH:CH_2$ sind die Werte von $k/k_{II}$ nahezu konstant. In diesen Fällen ist die die Geschwindigkeit bestimmende Ionisation vorwiegend eher die Bldg. des Carboniumions (Geschwindigkeitskonstante $k_c$) als die direkte Bldg. des Ringes (Geschwindigkeitskonstante $k_\Delta$), so daß $k/k_{II}$ im wesentlichen $k_c/k_{II}$ ist. Die beobachtete Unempfindlichkeit von $k_c/k_{II}$ gegen Änderungen in der Struk-

tur, Änderungen des Lösungsmittels u. der sich abtrennenden Gruppe wird eher von der früher bei der Diskussion des Effektes benachbarter Gruppen benutzten elektrostat. Behandlung erwartet. Für benachbartes Br und J ändert sich $k/k_H$ weitgehend mit der Struktur. Die Werte von $k_A/k_c$, die mit Hilfe von Schätzungen von $k_c/k_H$ aus der elektrostat. Behandlung erhalten wurden, reichen für J von $7{,}2 \cdot 10^2$ im $P_\beta T_\alpha$-System bis $1{,}7 \cdot 10^6$ im $S_\beta S_\alpha$-System u. für Br von 1,1 im $P_\beta T_\alpha$-System bis $4{,}7 \cdot 10^2$ im $T_\beta T_\alpha$-System. Diese Verhältnisse entsprechen genau denen, die von einer qualitativen Theorie vorausgesagt werden, die anerkennt, daß α-Substitution den Ring u. zu einem größeren Betrag das Carboniumion stabilisiert u. daß β-Substitution den Ring stabilisiert. β-Substitution bewirkt also eine Vergrößerung von k u. $k_A/k_c$, während α-Substitution k u. $k_c$ vergrößert u. $k_A/k_c$ vermindert. Die qualitative Theorie erklärt die bei den Geschwindigkeiten beobachtete Tendenz zur Schließung des Äthylenoxydringes aus in verschiedenartiger Weise substituierten Äthylenchlorhydrinen. In ähnlicher Weise steht sie in Einklang mit dem günstigen Effekt von α-Methyl-Substitution auf die Schließung von Äthylenimin- u. β-Lacton-Ringen. Für benachbartes Br, J u. Methoxyl standen die Werte für die Änderung der als RT ln $(k_A/k_c)$ definierten treibenden Kraft L mit den Zahlen $N_\alpha$ u. $N_\beta$ von α- u. β-Methylgruppen im Einklang mit der Beziehung $L = L_0 - 2{,}27\ N_\alpha + 1{,}79 N_\beta$. In einer Tabelle sind die Werte für $L_0$, die treibende Kraft im $P_\alpha P_\beta$-System, für die benachbarten Gruppen J, Br, Methoxy, $O^-$, $NH_2$ u. $SCH_2CH_2OH$ zusammengestellt. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 828—37. Febr. 1948.) Wuppermann. D 225

**S. Winstein** und **Rowland Adams**, *Wirkung benachbarter Gruppen bei Umsetzungsreaktionen.* 14. Mitt. *Die 5,6-Doppelbindung in Cholesteryl-p-toluolsulfonat als eine benachbarte Gruppe.* (13. vgl. vorst. Ref.) Bei der Acetolyse von Cholesteryl-p-toluolsulfonat (I) ist die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung ungefähr $10^2$mal so groß wie die für den Cyclohexylester. Die Geschwindigkeit ist empfindlich gegen einen Zusatz von W., Natriumacetat, Kaliumacetat oder Lithiumperchlorat zu dem Lösungsm. Essigsäure. Der schwache nucleophile Charakter der Essigsäure, die Tatsache, daß der Salzeffekt von Natriumacetat bei der Acetolyse nicht größer ist als der von Lithiumperchlorat, u. die annähernde Identität der Geschwindigkeiten von Acetolyse u. Alkoholyse von I sprechen gegen einen Mechanismus bei der Isosterol-Umlagerung, der einen nucleophilen Angriff am $C_6$ bei dem die Geschwindigkeit bestimmenden Schritt einschlösse. Daher stellt die Isosterol-Umlagerung einen Fall dar, bei dem ein Elektronenpaar der 5,6-Äthylendoppelbindung an einer Verdrängungsrk. vom unimolekularen Typ am $C_3$ teilnimmt. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 838—40. Febr. 1948.) Wuppermann. D 225

**Ernest Grunwald** und **S. Winstein**, *Wirkung benachbarter Gruppen bei Umsetzungsreaktionen.* 15. Mitt. *Geschwindigkeiten und Lösungsmitteleffekte bei der Alkoholyse und Hydrolyse des α-Bromopropionations. Die Carboxylion-Gruppe.* (14. vgl. vorst. Ref.). Die Hydrolyse u. Methanolyse von Na-α-brompropionat bei Ggw. von NaOH u. Natriummethylat wurde in Lsgg. von wechselnder ionaler Konz. bei 64,04° untersucht. Eine kinet. Analyse macht deutlich, daß beide, sowohl die bimol. wie auch die unimol. spezif. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($k_2$ bzw. $k_1$) mit der ionalen Konz. ansteigen. Die Änderung von $k_1$ mit dem Wechsel im Lösungsm. u. der ionalen Konz. wird diskutiert im Sinne einer die Geschwindigkeit bestimmenden Ionisierung entweder zu dem Zwitterion $\rangle \overset{+}{C}-C\langle^{O^-}_{O}$ oder zu dem α-Lacton $\rangle C\langle^{O}_{C}\rangle C=O$, wobei $k_c$ u. $k_A$ die spezif. Geschwindigkeitskonstanten sind. Eine unzweideutige Entscheidung hinsichtlich des Reaktionsmechanismus, ausgehend von den Salz- und Lösungsmitteleffekten allein, ist nicht möglich. Jedoch der Hinweis, den diese Effekte liefern, u. das mitgeteilte Tatsachenmaterial, bes. die hohe Reaktivität von α-Brompropionation, verglichen mit Isopropylbromid, u. der Gegensatz zum α-Bromisobutyration sind vereinbar mit der die Geschwindigkeit bestimmenden, durch $k_A$ symbolisierten Ionisierung. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Rk. des Zwischenprod. bei der Solvolyse von α-Brompropionation mit Bromion u. dem Lösungsm., abgeleitet aus Messungen an Lsgg. mit hohen Bromionenkonzentrationen, beträgt 2,9 in Methanol u. 0,76 in Wasser. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 841—46. Febr. 1948.) Wuppermann. D 225

**Marcel Tuot**, *Untersuchung einiger aliphatischer, arylaliphatischer und cyclischer Kohlenwasserstoffe ($C_{14}$—$C_{20}$). 2. Mitt. Theoretische Betrachtungen über die Reaktionsmechanismen.* (1. vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **14**. [1947.] 1087.) Vf. untersucht die bei der Darst. der KW-stoffe beobachteten sek. Rkk. vom elektronentheoret. Standpunkt aus. Bei der Bromierung sek. Alkohole in Ggw. von ionisierten Sub-

stanzen. wie $PBr_5$, $H_3PO_4$, $H_2SO_4$, HBr usw., tritt zunächst eine Veresterung ein, diese Ester können sich unter Bldg. von Alkenen zersetzen, welche $Br_2$ u. HBr zu einem Gemisch von Mono- u. isomeren Dibromiden anlagern, bei denen die tert. Derivv. vorwiegen. Die Bromierung von *Isopropanol* führt ziemlich ausschließlich zu dem sek. Monobromderiv., da HBr nach der Regel von Markownikoff an Propen angelagert wird u. das prim. C-Atom eine höhere Bindungsenergie besitzt. Die Bromierung von Alkoholen mit verzweigten Ketten mit gasförmigem HBr liefert u. a. Dibromderivv., deren Entstehung Vf. auf eine teilweise Dissoziation von HBr, Rk. des entstandenen $Br_2$ mit dem W. aus der Esterbldg. zu HBr u. HOBr u. Rk. des letzteren mit einem akt. H-Atom, wie es an einem tert. C-Atom vorhanden ist, zurückführt: $R \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)\,(R')—H + HOBr$. So führt die Einw. von HOBr auf *2-Brom-2,5-dimethylhexan* zu einem Gemisch von *2,5-Dibrom-2,5-dimethylhexan*, *2-Brom-2,5-dimethylhexanol-(5)* u. *2,5-Dimethylhexanol-(2)*, wobei die Alkohole durch Hydrolyse der tert. Halogenderivv. entstanden sind. Die Entstehung von *2-Brom-2,6-dimethylheptan* neben *4-Brom-2,6-dimethylheptan* bei der Umsetzung von *2,6-Dimethylheptanol-(4)* mit HBr wird mit der Abspaltung u. Anlagerung von W. erklärt:

$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2 \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2 \xrightarrow{+H_2O}$$

$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2 \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2 \cdot C{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$$

Die Synth. nach Wurtz besteht aus verschied. Stufen. Zunächst werden Organonatriumverbb. gebildet, wobei sich im Falle verschied. organ. Reste das Metall vorzugsweise mit dem am wenigsten substituierten Rest verbindet. Die Rk.-Geschwindigkeit hängt von der Temp. ab u. nimmt mit wachsender Verzweigung des reagierenden C-Atoms ab. Die Na-Verb. reagiert mit dem Halogenderiv. unter Bldg. freier Radikale, deren Rk.-Weise von der Polarität der reagierenden u. der benachbarten C-Atome abhängt. Die freien Radikale können je nachdem sich dimerisieren, sich mit anderen Radikalen verbinden oder eine Disproportionierung erleiden, die zur gleichzeitigen Bldg. von Alkanen u. Alkenen führt. Die Dimerisation findet vorzugsweise bei positiv reagierenden C-Atomen, also prim. oder sek., statt, da diese die Valenzelektronen anziehen; eine Verschiedenheit der Polarität der zu den reagierenden Atomen benachbarten C-Atome ruft ein Feld hervor, das günstig auf die Verb. mit anderen Radikalen wirkt. Die negativen Radikale, also solche mit tert. oder quaternär reagierenden C-Atomen, erleiden nur Disproportionierung. Das Alken bildet sich vorzugsweise auf Kosten desjenigen Radikals, dessen reagierendes u. benachbartes C-Atom verschied. Polarität besitzen. Die ster. Hinderung bei der Kondensation von Organomagnesiumverbb. muß als ein Phänomen der Polarität angesehen werden, da sich ein elektronegatives Element, wie Cl, in α-Stellung zur funktionellen Gruppe wie eine Verzweigung verhält, obgleich der Radius des Cl-Atoms nur wenig größer ist als der eines H-Atoms der nichtverzweigten Ketten. Das zweiwertige Radikal der Di-Mg-Verb. des Acetylens ist stark positiv, so daß in diesem Fall nur die n. Kondensationen eintreten. Die konjugierten Doppelbindungen des aromat. Ringes geben dagegen Verbb. wie *Benzaldehyd* oder *Benzylchlorid* eine negative Polarität, die sek. Wrkgg. wie die Red. bei der Grignard-Kondensation begünstigt. Die Verbb. der alicycl. Reihe verhalten sich wie die aliphat. Verbb. desselben Typs. Die Dehydratation der Alkohole hängt wesentlich von der Beweglichkeit der in Frage kommenden H-Atome ab. Bei Polyolen besteht eine Konkurrenz zwischen einem einer OH-Gruppe benachbarten H-Atom u. dem H-Atom einer 2. Hydroxylgruppe, sofern diese sich in einem nach der Baeyerschen Spannungstheorie günstigen Abstand befindet; H-Atome an tert. C-Atomen sind dabei bevorzugt u. führen zu Doppelbindungen, während im Fall von prim. oder sek. C-Atomen vorzugsweise Äther oder Epoxyde entstehen. Unabhängig davon, ob bei der Hydrierung in Ggw. eines metall. Katalysators H als Atom oder als Proton reagiert, wird die Hydrierungsgeschwindigkeit von der Polarität der C-Atome der ungesätt. Bindung bestimmt, die ihrerseits von den benachbarten Atomen oder Gruppen beeinflußt wird, dabei ist aber zu berücksichtigen, daß H infolge seiner besonderen Konst. (Fehlen einer inneren abschirmenden Elektronenschale) bes. akt. ist. Die Verzweigung aliphat. Ketten oder die Ggw. der stark negativen Phenylgruppen an bereits substituierten C-Atomen in α-Stellung zur Doppelbindung wirkt hindernd auf die Hydrierung. Die Hydrierungsgeschwindigkeiten der Dreifach- u. der Doppelbindung zeigen einen deutlichen Unterschied, was sich durch das Fehlen von Verzweigungen an der Dreifachbindung erklären läßt. In vielen Fällen wird die Änderung der Hydrierungsgeschwindigkeit

noch durch einen Phasenwechsel (Löslichkeitsunterschiede) verstärkt. Für die selektive Hydrierung von Verbb. mit Dreifach- u. Doppelbindungen ist Raney-Ni geeigneter als Pt-Schwarz. Im Fall von *2,7-Dimethyl-3,6-diisopropyloctin-(4)-dien-(2,6)* wird zunächst die Dreifachbindung hydriert, das entstandene Trien enthält 3 konjugierte Doppelbindungen, wobei die positiven Methylgruppen an den Enden die Hydrierung in 2,7-Stellung begünstigen. Das dabei entstandene *2,7-Dimethyl-3,6-diisopropyldien-(3,5)* wird weiter in 3,6-Stellung hydriert, wobei die Geschwindigkeit durch die Anwesenheit der negativen Gruppen herabgesetzt wird. Das resultierende *2,7-Dimethyl-3,6-diisopropylocten-(4)* enthält in α-Stellung zur Doppelbindung 2 negative Gruppen, es läßt sich daher nur noch unter Anwendung von Druck hydrieren. Der aromat. Ring, der ein Syst. konjugierter Doppelbindungen in geschlossener Kette enthält, erfordert eine besondere Aktivierung für die Aufhebung dieser Doppelbindungen. Allg. nimmt Vf. für jede chem. Rk. in erster Linie die Bldg. eines labilen intermediären Prod. an, dessen Natur von der funktionellen Gruppe abhängig ist; in zweiter Linie hängt die Rk.-Fähigkeit von der mol. Struktur u. bes. von der Polarität der reagierenden u. der benachbarten Atome ab. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **15**. 291—301. März/April 1948. Straßburg, École nat. supérieure du Pétrole et des Combustibles liquides.) Spaeth. D 225

**Clifford Paterson u. E. K. Rideal,** *Chemische Reaktionen an dünnen Filmen.* Rkk. an monomol. Schichten sind für die Reaktionskinetik wichtig. Aber auch ein großer Teil des biol. Geschehens verläuft in derartigen Zwischenschichten der Membranen, und wir können Arbeitsmodelle für solche Systeme aufstellen. Verss. haben ergeben, daß drei verschied. Typen von Rkk. eintreten können, wenn ein Reaktionspartner in ein Substrat gebracht wird, auf dem eine Monoschicht niedergeschlagen ist. — Im ersten Fall erfolgt Rk. zwischen den akt. Gruppen der Monoschicht und den Moll. der zugefügten Substanz. Hierher gehören Hydrolysen von Lactonen u. Estern, Lactonisierung von Oxysäuren, Oxydationen (mit verd. $KMnO_4$) von Substanzen wie Triolein u. cis- u. trans-Elaidin- u. Ölsäuren. Mehr komplex sind die Monoschicht-Oxydation u. folgende Polymerisation von trocknenden Ölen u. Rkk. von Aldehyden an Pepsin u. Protein. — Ein anderer Reaktionstyp wird beobachtet, wenn die zugefügten Moll. unter Komplexbldg. mit den polaren Gruppen der Monoschicht, die in das Substrat hineinragen, reagieren. Dies erfolgt unter Wasserstoffbindung. So werden zugesetzte Amine mit Phenolgruppen der Monoschicht reagieren u. umgekehrt. So erfolgt beim Zusatz von Tanninsäure, die eine Anzahl getrennter Phenolgruppen enthält, unter einer Schicht von langkettigem Amin oder Protein Wasserstoffbindung zwischen verschied. Aminogruppen in der Monoschicht mit den Hydroxyl-Phenolgruppen in einem Tanninsäure-Mol., u. es entsteht eine zweidimensionale Tanninmonoschicht. — Der dritte Typ ist die „Filmdurchdringung". Hier durchdringen die zugefügten Moll. das filmbildende Material. Wenn die Monoschicht bei konstanter Fläche gehalten wird, ist die Folge der Durchdringung ein Ansteigen des Drucks. Das Ergebnis ist ein Mischfilm, der die Komponenten in mol. Verhältnis enthält. Bei der Durchdringung erfolgt nicht nur Rk. an den Köpfen, sondern auch durch Van der Waalssche Bindung in den nicht polaren Teilen der Ketten, die erheblich zu der festen Bindung beiträgt. So werden Phenole mit Aminen, Säuren mit Alkoholen reagieren. Derartige Rkk. sind für biol. Geschehen bezeichnend. Saponin im Substrat, weniger als einige Teile auf eine Million, wird eine Cholesterinmonoschicht durchdringen und den Oberflächendruck auf 50 dyn/cm heraufdrücken. Ist die Hydroxylgruppe des Cholesterins esterifiziert, so ist die Durchdringungskraft viel schwächer. Die Durchdringungskraft polarer Gruppen für Cholesterinfilme wächst $\rightarrow NH_3 \rightarrow SO_4 \rightarrow SO_3 \rightarrow COO \rightarrow N(CH_3)_2 \rightarrow$ Gallensäuren. Bei Protein haben Saponin wenig, Fettsäuren starke Wrkg. unter Bldg. eines Lipo-Protein-Komplexes. — Man kann Lipo-Protein-Schichten bilden. Drängt man sie zusammen, so wird das Protein in das Substrat gedrückt, das unter dem Cholesterin sich befindet. Man erreicht völlige Trennung, obwohl beide fest miteinander verankert sein müssen. Beseitigung des Drucks läßt die alte Schicht wieder entstehen. Versuchsweise wurde auch die verteilende Wrkg. von Protein- u. Lipoid-Durchdringungen an biolg. Membranen geprüft. (Proc. Roy. Instn. Great Britain. 34. (Part. I). 109—12. 1948. Davy Faraday Res. Labor.) Graue. D 225

**N. V. Vartak, N. L. Phalnikar und B. V. Bhide,** *Die Kinetik der Bildung von Aniliden.* 1. Mitt. Vff. verfolgten die Rk. zwischen *Anilin* (I), c = 0,1 Mol/l, u. den Methylestern verschied. substituierter *Benzoesäuren* in Nitrobenzol bzw. Xylol zwischen 80 u. 145° durch titrimetr. Best. von I. Die Rk. führt nicht zu einem

Gleichgewicht, denn Benzoesäureanilid u. $CH_3OH$ ergeben bei mehrstd. Erhitzen kein Methylbenzoat u. Anilin. Es handelt sich um eine bimol. Reaktion. Vff. bestimmten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k u. berechneten den Wahrscheinlichkeitsfaktor P (bei $Z = 2{,}8 \cdot 10^{11}$) u. die Aktivierungsenergie E. In ()E in cal u. $P \cdot 10^7$; in Nitrobenzol: H (6200, 7,3), o-$NO_2$ (4200, 7,8), m-$NO_2$ (3800, 15,5), p-$NO_2$ (3800, 8,1), o-Br (4600, 3,7), m-Br (4500, 3,9), p-Br (4300, 9,0), o-Cl (4500, 5,2), m-Cl (4500, 3,6), p-Cl (4200, 8,8), o-$OCH_3$ (5000, 8,1), m-$OCH_3$ (4800, 3,2), p-$OCH_3$ (4300, 5,9), o-OH (5400, 1,0), m-OH (5000, 1,9), p-OH (5000, 1,6), o-$CH_3$ (4800, 5,2), m-$CH_3$ (4700, 5,2), p-$CH_3$ (4600, 4,9). Für die k-Werte ergibt sich in o-, m- u. p-Stellung die Folge: $NO_2 > Br > Cl > OCH_3 > OH > CH_3 > H$, wobei p- > m- > o-. — Vff. untersuchten ferner den Zusammenhang zwischen den k-Werten (bzw. log k/Z) u. den Dipolmomenten $\mu$ der entsprechend substituierten Benzole nach der Gleichung von Evans, Morgan u. Watson (J. chem. Soc. [London] 1935. 1174). Im Gegensatz zu diesen fanden Vff., daß außer m- u. p- auch o-Substituenten (ausgenommen m- u. p-OH) die Beziehung erfüllen. Bei Berücksichtigung der effektiven Momente von m-Substituenten ($\mu_{\cos 60°}$) liegen die m- u. p-Substituenten bei der Darstellung log k/Z gegen $\mu$ auf einer gemeinsamen Kurve. O-Substituenten wurden wegen ster. Hinderungen von dieser Betrachtung ausgenommen. (J. Indian chem. Soc. 24. 131 A—141. April 1947. Poona, Sir Parashurambhu Coll., Maharaja Pratapsinh Chem. Labor.) Gnauck. D 225

**M. Vanpee**, *Die Kinetik der langsamen Methan-Verbrennung.* Die direkten Verbrennungsprodd. der langsamen $CH_4$-Oxydation sind $H_2O$ u. CO. Das CO wird dann weiter zu $CO_2$ oxydiert. Die 2. Rk. wird von der ersten katalysiert. Es wird gefunden, daß die Beschleunigung der $CH_4$-Verbrennung zu Beginn der Rk. vom $H_2O$ verursacht wird. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten u. die Aktivierungsenergien der $CH_4$-Verbrennung ($E_1$) u. der CO-Verbrennung ($E_2$) werden angegeben: $E_1 = 93500$ cal, $E_2 = 82000$ cal. (Ann. Mines Belgique 47. 111—49 1947/48. Inst. National des Mines.) K. Kaufmann. D 225

**O. L. McCabe** und **J. C. Warner**, *Die Kinetik der Reaktion zwischen Äthylenhalogenhydrinen und Hydroxyl-Ion in Wasser und gemischten Lösungsmitteln.* Es wird die Kinetik der Rk. zwischen Äthylen-Jod, -Brom u. -Fluorhydrin u. Hydroxyl-Ion ermittelt. Die Rk.-Geschwindigkeit bei Jod- u. Brom-Hydrin wird durch Halogenbest. nach Volhard, bei Fluorhydrin durch Verfolgung der OH-Ionenkonz. bestimmt. Das Haupt-Rk.-Prod. ist in allen 3 Fällen Äthylenoxyd, u. die Rk. verläuft durchweg nach der 2. Ordnung. Diaktivierungsenergien liegen zwischen 21,5 u. 22,2, woraus für alle 3 Rkk. auf denselben Mechanismus geschlossen wird. Für jedes Halohydrin ist die Rk.-Geschwindigkeit in Dioxan-W. am höchsten, dann folgt W. u. dann Methanol-W. als Lösungsmittel. Der Einfl. nichtwäss. Lösungsm. auf die Geschwindigkeitskonstanten wird qualitativ auf Grund der verschied. Gleichgewichte erklärt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4031—34. Dez. 1948. Carnegie Institute of Technology Department of Chemistry.) Nowotny. D 225

**F. Kunze**, *Zur Deutung der Katalyse der Monochloressigsäurehydrolyse.* Ident. mit der C 1949. II. 1279 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 259—66. 1948. Wien, T. H, Inst. für allg. Chemie.) Herr. D 225

**Vibeke Lund** und **Carl Faurholt**, *Untersuchungen über Carbamate.* 3. Mitt. *Die Carbamate von Monoäthylamin und Diäthylamin.* Es werden Bldg. u. Zus. obiger Carbamate in wss. Lsgg. bei 18° unter Berechnung der Bldg.- u. Zers.-Geschwindigkeiten untersucht. Beim Einleiten von $CO_2$ in wss. Lsgg. der Amine, die außerdem NaOH enthalten, werden Carbamate u. Carbonate gebildet. Hieraus konnten die Geschwindigkeitskonstanten für $k_{C_2H_5NHCOOH}$ u. $k_{(C_2H_5)_2NCOOH}$ zu $10^{5.19}$ bzw. $10^{5.46}$ bestimmt werden. In saurer Lsg. erfolgt die Zers. der Carbamate so schnell, daß die Geschwindigkeit der Zers. nicht gemessen werden konnte. In alkohol. Lsg. ließ sie sich bis $p_H$ 10 erfassen, da dann der Zerfall verläuft nach Carbamat $\rightarrow$ Amin + $CO_2$ u. $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$. Die hierbei experimentell bestimmten Geschwindigkeitswerte stimmen mit der berechneten Zeit überein. In schwach alkal. Lsg. stellt sich ein Gleichgew. des Zerfalls ein. Für 18° wurde diese für Carbamat-Ion + $H_2O$ = $HCO_3^-$ + Amin bestimmt zu $10^{-1.74}$ bzw. $10^{-0.62}$. (Dansk Tidsskr. Farmaci 22. 109—23. Mai 1948. Danmarks farmaceutiske Hojskoles Afdeling for uorganisk Kemi.) Jürgen Schmidt. D 225

**J. Coops, H. Galenkamp, J. Haantjes, H. L. Luirink** und **W. Th. Nauta**, *Energetische Daten der C—C-Bindung.* 4. Mitt. *Aktivierungsenergie, Arrhenius-Konstante u. Halbwertszeit für die Dissoziation von 6 Kohlenwasserstoffen vom Typ des Penta-*

*phenyläthans in o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel.* (3. vgl. C. 1943. I. 1978.) Vff. berechnen graph. die Aktivierungsenergie (E) u. Arrhenius-Konstante (A) der im experimentellen Teil genannten Verbb. nach der Formel $T \log K = T \log A - E/R$. Die Geschwindigkeitskonstante für die Dissoziation (K) wurde aus der Geschwindigkeit der Absorption von $O_2$ in o-Dichlorbenzol u. Pyrogallol nach $K = \frac{-\log(1-z)}{t}$ ermittelt, wo z das Vol. des in der Zeit t absorbierten $O_2$/Gesamtvol. des $O_2$ für die vollständig abgelaufene Rk. u. t die Zeit in Sek. ist. Die Unterss. zeigten, daß die Absorption des $O_2$ sofort nach der Dissoziation der Äthane erfolgt u. daß die Rkk. 1. Ordnung sind. Bei den Verbb. II, III u. IV trifft letzteres nur beschränkt zu, da nach Absorption einer bestimmten Menge $O_2$ Nebenrkk. merklich werden, die teilweise ein Abweichen der experimentell gefundenen Werte von den theoretisch berechneten verursachen. In den betrachteten Fällen hat die Substitution einer oder zweier $CH_3$-Gruppen in den Phenylresten des Pentaphenyläthans keinen wesentlichen Einfl. auf die Aktivierungsenergie.

Versuche: *Pentaphenyläthan*, F. 151—161°, $F_{Vakuum}$ 174,5—175°, aus Triphenylmethyl-Na (I) u. Diphenylbrommethan unter $N_2$ in Ä. Nach Waschen mit HCl u. W. u. Abtrennen der Bzl.-Ä.-Schicht wird im Vakuum unter $N_2$ dest. E = 30,1 kcal, $A = 10{,}1 \cdot 10^{-14}$, $t_{1/2} = 48{,}6$ Min. — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-(2-methylphenyl)-äthan*, F. 145—176° (Zers.), $F._{Vak.}$ 175,5—176,0°. Darst. wie vorst. aus I u. Phenyl-2-methylphenyl-chlormethan, E = 29,2 kcal, $A = 7{,}7 \cdot 10^{-14}$, $t_{1/2} = 17{,}2$ Min. — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-(3'-methylphenyl)-äthan* aus I u. Phenyl-3-methylphenylchlormethan, F. 146—160° (Zers.), $F._{Vak.}$ 171,5—172,5°, E = 31,4 kcal, $A = 77{,}5 \cdot 10^{-14}$, $t_{1/2} = 39{,}2$ Min. *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-(4-methylphenyl)-äthan* (II), F. 149—168° (Zers.), $F._{Vak.}$ 173—174°, aus I u. Phenyl-4-methylphenylchlormethan, E = 29,3 kcal. $A = 3{,}1 \cdot 10^{-14}$, $t_{1/2} = 50{,}1$ Min. — *1.1.1-Triphenyl-2.2-di-(3-methylphenyl)äthan* (III) aus I u. Di-(3-methylphenyl)-chlormethan, F. 129 bis 142° (Zers.), $F._{Vak.}$ 148—149°, E = 28,1 kcal, $A = 1{,}6 \cdot 10^{-14}$, $t_{1/2} = 33{,}2$ Min. — *1.1.1-Triphenyl-2.2-di-(4-methylphenyl)-äthan* (IV) aus I u. Di-(4-methylphenyl)-chlormethan, F. 150—158°, $F._{Vak.}$ 180—181°, E = 29,7 kcal, $A = 5{,}3 \cdot 10^{-14}$, $t_{1/2} = 53$ Min. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 469—83. Juli/Aug. 1948. Amsterdam, Chem. Labor. of the Vrije Univ.) Schipke. D 225

**Harold Wittcoff** und **Sidney E. Miller**, *Hydroxylhaltige Stearinsäuren.* 1. Mitt. *Reaktion von Prévosts Reagens mit Ölsäure- und Elaidinsäureestern: Beweis für die Konfiguration der Oxysäuren.* (2. vgl. C. 1948. II. 1178.) Vff. haben die Verss. von Green u. Hilditch (vgl. C. 1935. II. 3596) über die Einw. von Ag-Jodbenzoat (Prevosts Reagens) (I) auf *Ölsäureester* (II) u. *Elaidinsäureester* (III) wiederholt. Im Gegensatz zu den Befunden der genannten Autoren wird nach ihren Ergebnissen bei der Rk. von I u. II nur die niedrigschmelzende Form (IVa) der *9,10-Dioxystearinsäure* (IV) gebildet, bei der Rk. von I mit III nur die hochschmelzende Form (IVb) von IV. Nimmt man bei der Benzoxylierung trans-Addition an die Doppelbindung an, so ist IVa als threo-Form, IVb als erythro-Form, gebildet durch n. cis-Addition, zu bezeichnen. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Verss. zur Epoxydation von II u. III von King (C. 1945. II. 242). Sie widersprechen der Theorie von Atherton u. Hilditch (C. 1945. I. 18), die die Rk.-Mechanismen bei Additionsrkk. nicht genügend berücksichtigt. — IVa, $C_{18}H_{36}O_4$, durch Erhitzen von Ag-Benzoat mit $J_2$ in Bzl., Zufügen von Ölsäuremethylester u. weiterem 24std. Kochen unter Rückfluß sowie anschließende Verseifung mit NaOH, aus Äthylacetat F. 93—94°. Die Meth. gab bessere Ausbeuten als das Verf. von Green u. Hilditch (l.c.) — IVb, $C_{18}H_{36}O_4$, analog wie IVa mit Elaidinsäuremethylester, aus A.-Bzl. F. 130—131°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3138—39. Dez. 1947. Minneapolis, Min., General Mills Inc.) Kresze. D 225

**Chas E. Waring** und **Walter E. Mutter**, *Die Kinetik der thermischen Zersetzung von gasförmigem Methyläthylketon.* Es wird nach einer eingehend beschriebenen stat. Meth. an Hand der Druckänderung u. Produktanalysen die Kinetik des *Methyl-Äthyl-Keton-Zerfalles* in Gasphase zwischen 547 u. 630° studiert. Bis zu Drucken von 50 mm Ausgangsdruck verläuft die Rk. nach der ersten Ordnung. Unterhalb 50 mm geht die Rk. in die zweite Ordnung über. Auf Grund der kinet. Messungen u. der Prod.-Analysen wird angenommen, daß die Rk. nicht über freie Radikale verläuft. Es wird ein mit den experiment. Ergebnissen übereinstimmender Zers.-Mechanismus formuliert u. eine Gleichung zur Berechnung der spezif. Geschwindigkeitskonstante der Primär-Rk. entwickelt. Die Aktivierungsenergie der reinen Zers.-Rk. ohne Sekundärreaktionen wurde zu 67200 cal ermittelt. Es wurde

gefunden, daß die Zers. über intermediär entstehendes Keten verläuft. Auf Grund von Produktanalysen konnte berechnet werden, daß die Zers.-Geschwindigkeit des Ketens achtmal so schnell als die des *Ketons* verläuft. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 4073—81. Dez. 1948. Brooklyn, Polytechn. Inst., Dep. of Chemistry u. Univ. of Connecticut.) Nowotny. D 225

**Earl Warrick** und **Paul Fugassi**, *Die Kinetik der thermischen Zersetzung von Propionsäure-tert.-butylester.* Die therm. Zers. von *Propionsäure-tert.-butylester* (I) ist wie die von *tert.-Butylacetat* (II), (vgl. Rudy u. Fugassi, J. physic. Colloid Chem. **52**. [1948] 357) ein unimol. Prozeß u. geht nach der Gleichung I $\rightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + C_2H_5COOH$ vor sich. Zwischen 239,9° u. 296° u. bei Drücken von 17—125 mm Hg ist die Geschwindigkeitskonstante der Rk. gegeben durch $\log k = 12{,}794 — 39{,}160/2{,}303\ RT$, durch den kleinen induktiven Effekt der Methylgruppe in I wird also sowohl Frequenzfaktor als auch Aktivierungsenergie der Rk. gegenüber den Werten bei II etwas verringert. — Bei Verwendung von reinen Glasgefäßen sind die Ergebnisse infolge von Wand-Rkk. nicht reproduzierbar, Desaktivierung der Wandoberfläche wurde erreicht, wenn vor Beginn der Verss. das mit I gefüllte Gefäß einige Std. auf 360° erhitzt wurde. (J. physic. Colloid Chem. **52**. 1314—19. Nov. 1948. Pittsburgh, Pa., Carnegie-Inst. of Technol.) Kresze. D 225

**C. Krauz** und **A. Kočí**, *Über die Einwirkung ultravioletter Strahlen auf 2,4,6-Trinitrotoluol.* Das Sonnenlicht u. UV-Strahlen haben qualitativ die gleiche Zers.-Wrkg., doch wirken UV-Strahlen 25mal schneller. Bei Berührung mit Metallen, bes. in Ggw. von W., bilden sich in beiden Fällen leicht entflammbare u. explosive Salze. Aber auch nicht belichtetes, also von Zers.-Prodd. freies Trinitrotoluol zeigt, allerdings in stark verringertem Maße, das gleiche Verhalten. Die Empfindlichkeit wächst mit der Belichtungsdauer. Entgegen anderen Einwänden ist Trotyl keineswegs als vollkommen gefahrlos anzusehen, was mit den prakt. Erkenntnissen von Kostevitch [1926] u. Sucharewski [1927] übereinstimmt. (Chem. Obzor. **23**. 81—85. 30/5. 1948. Prag, T.H. Inst. f. org. chem. Technologie.) Steiner. D 226

## $D_2$. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

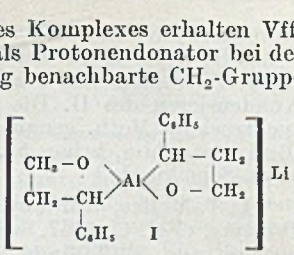
**R. S. Cahn**, *Ein französischer Nomenklaturplan.* Besprechung des von Dupont u. Locquin (C. **1946**. I. 1842.) vorgeschlagenen *Nomenklatursystems homocycl. u. heterocycl. Verbb.*, die mehr als einen Ring enthalten, in seinen hervorstechendsten Zügen. Es werden Mängel des Systems, die dem Dysonschen nicht anhaften, aufgezeigt u. mögliche Verbesserungen angegeben; im übrigen weicht das System radikal von den in England diskutierten ab. (Chem. and Ind. **1948**. 166. 13/3.) R. Knobloch. 450

**Perttu V. Laakso**, *Strukturzahl. Ein Vorschlag zur genaueren Charakterisierung von Strukturisomeren.* Vf. bespricht das in Dysons Buch „A New Classification and Enumeration System for Organic Compounds" (Oxford 1947) empfohlene Prinzip der *Strukturzahl* in bezug auf seine Anwendung in den gebräuchlichen Formelregistern zwecks Erleichterung bei der Auffindung von Verbb., von welchen viele Isomere existieren. Die Strukturzahl ist definiert als eine aus 3 (manchmal 4, 5 oder 6) Ziffern bestehende Zahl, deren erste, zweite bzw. dritte Ziffer die Anzahl der prim., sek. bzw. tert. C-Atome einer Verb. angibt. (Chem. and Ind. **1948**. 387—88. 19/6. Oxford, Dyson Perrins Labor.) R. Knobloch. 450

**L. Rosenthaler** und **L. Capuano**, *Über eine Anwendung von Thalliumverbindungen in der organischen Chemie. Thalloacetat* reagiert mit $C_2H_5J$ unter Bldg. von TlJ u. $CH_3COOC_2H_5$. Tl-Verbb. scheinen sich somit an Stelle von Ag-Verbb. für Rkk. im Sinne von Halogen · R + TlX → RX + Tl · Halogen in solchen Fällen zu eignen, in denen die oxydierende Wrkg. oder die Leichtzersetzlichkeit der Ag-Verbb. stört. (Pharmac. Acta Helvetiae **23**. 116. 27/3. 1948. Istanbul, Univ., Galen. Inst.) Degner. 460

**F. A. Hochstein** und **Weldon G. Brown**, *Addition von $LiAlH_4$ an Doppelbindungen.* Durch elektrophile Nachbargruppen aktivierte aliphat. Verbb. mit Doppelbindungen werden von $LiAlH_4$ hydriert (vgl. C. **1948**. II. 819). So findet bei der Einw. von $LiAlH_4$ auf Zimtaldehyd zunächst die Hydrierung zu Zimtalkohol statt; wobei das H-Atom der OH-Gruppe durch Al ersetzt wird; es entsteht aber kein Alkoholat, sondern ein Komplex. Anschließend erfolgt die Hydrierung der Doppelbindung, bei der 1 H-Atom vom Hydrid, das andere durch das hydroly

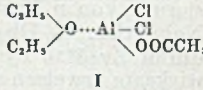
sierende Medium geliefert wird. Über die Struktur des Komplexes erhalten Vff. Gewißheit durch die Verwendung von $CH_3(CH_2)_3$-OD als Protonendonator bei der Säurehydrolyse. Hierbei tritt D in die dem Phenylring benachbarte $CH_2$-Gruppe ein. Da der Komplex kein $CO_2$ addiert (keine C—Li-Bindung), ätherlösl. ist u. außerdem zu 1-Phenylpropandiol oxydiert wird, nehmen Vff. hierfür Struktur I an:



Versuche: *Zimtalkohol*, F. 33—34°, aus Zimtaldehyd in Ae. bei —10° mit 10% überschüssigem $LiAlH_4$ u. Zers. mit 10%ig. $H_2SO_4$; 90%.—*Dihydrozimtalkohol*, $Kp._{21}$ 132°, Kp. 237,5°, aus vorst. Verb. + $LiAlH_4$ in Ae. bei Zimmertemp. ($H_2$-Entw.), ½std. Kochen u. Zers.; $n_D^{20}$ 1,5278; 93%. — *Propylalkohol*, durch 3std. Erhitzen von 6,8 g Allylalkohol u. $LiAlH_4$ in Butyläther auf 100°, Zufügen von Diäthylenglykol, Abdampfen u. Rektifikation bei 80 mm; $n_D^{20}$ 1,3981; 1,7 g (unrein), bei Raumtemp. wird durch $LiAlH_4$ nur das bewegliche H-Atom ausgetauscht. *3,5-Dinitrobenzoat*, F. 72°. — *Amylalkohol-d*, durch 10 Min. Schütteln von Amylalkohol mit $D_2O$ (99%ig). — *Dihydrozimtalkohol-d*, $Kp._{20}$ 131,5—132°, durch Red. wie oben in Ggw. vorst. Verb. u. Zers.; Geh. an d-Verb. 21,8%. — *Dihydrozimtsäure-d*, F. 47,5°, a) durch 3std. Erhitzen vorst. Verb. mit KOH auf 245—255° ($H_2$-Entw.); 88% mit 37% d-Geh.; b) Durch Oxydation mit $CrO_3$ in Eisessig; 13% mit 17,5 Mol-% d-Verbindung. — *Trimethylhydrocinnamylammoniumbromid-d*, F. 150—152°, aus vorvorst. Verb. mit HBr zum Bromid-d u. 6std. Kochen mit Trimethylamin in absol. A., Platten. — *Allylbenzol-d*, F. 156—160°, durch Erhitzen vorst. Verb. auf 280—320°, Ausäthern u. Rektifikation; $n_D^{20}$ 1,5176; 68%. Daneben im Gemisch mit *Propenylbenzol*, $n_D^{20}$ 1,5492. — *1-Phenylpropandiol-(1,3)*, durch Einleiten von Luft in den Al-Komplex mit Zimtalkohol in Ä., Zufügen von verd. $H_2SO_4$, Ausäthern u. Vakuumdest./0,2 mm bei 100°, $n_D^{20}$ 1,5451. *Di-p-nitrobenzoat*, F. 110°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3484—86. Okt. 1948. Chicago, Ill., Univ., G. H. Jones Labor.) Lehwald. 470

**Giuseppe Illari**, *Über die Ketonsynthese nach Friedel und Crafts, ausgehend von Anhydriden und Säuren*. Bei der Rk. von Eisessig mit $AlCl_3$ in Ae. im Molverhältnis 2:1 entsteht *Aluminiummonochloriddiacetat*; es geht weder in Essigsäurehydrid noch in Acetylchlorid über. Führt man die Rk. im Molverhältnis 1:1 durch, so reagiert auch der Ae. mit, u. es entsteht ein *Oxoniumsalz*, welches sich beim Erhitzen zersetzt in AlOCl, Äthylchlorid u. Äthylacetat. — In Ggw. von $AlCl_3$ verhalten sich also aliphat. Säuren sowie deren Chloride u. Anhydride analog wie aromat. u. aliphat. KW-Stoffe. — Die Ergebnisse werden theoretisch diskutiert.

Versuche: *Aluminiummonochloriddiacetat*, $C_4H_6O_4ClAl$, aus 2 Mol Eisessig u. 1 Mol $AlCl_3$ in Ae., 5 Std. bei Zimmertemperatur. Entwickelt bei der Pyrolyse bei 200—300° HCl-Gas. — *Oxoniumsalz*, wahrscheinl. der Struktur I, aus 1 Mol Eisessig u. 1 Mol $AlCl_3$ in Ae., 5 Std. bei Zimmertemperatur. Liefert bei der Pyrolyse bei 200° *Äther, Äthylchlorid, Äthylacetat*, Kp. 770, u. *AlOCl*. (Gazz. chim. ital. 78. 687—96. Sept. 1948. Camnino, Ist. Chim. Gen. Univ.) Walter Simon. 470



I

**J. Beersmans** und **J. C. Jungers**, *Synthese und Untersuchung der Deuteromethanole*. Von den isotopen Mol.-Arten des *Methanols* wurden synthetisiert: $CD_3OD$ durch Rk. von CO mit $D_2$ bei 280° u. 3,5 at in Ggw. eines CuO—ZnO—$Cr_2O_3$-Katalysators; $CD_3OH$ daraus durch HD-Austausch; $CH_3OD$ durch Verseifung von Oxalsäuredimethylester mit $D_2O$ u. $Na_2CO_3$. Die anderen Isotopen konnten bisher nicht erhalten werden, bei der Rk. von $CH_2N_2$ mit $D_2O$ entstand nicht, wie erwartet, $CH_2DOD$, sondern eine Mischung isotoper Methanole. Genaue Vers.-Bedingungen u. die Reinigung der Prodd. werden ausführlich beschrieben, ihre Kpp., Dampfdrucke, die daraus berechneten Verdampfungswärmen u. die Raman- u. Ultrarotspektren werden angegeben. (Bull. Soc. chim. belges 56. 72—91. Jan./April 1947. Leuven, Univ., Labor. voor phys. Scheikunde.) Kresze. 480

**R. Pieck** und **Ch. Courtoy**, *Über die Darstellungsmethoden für Methylchlorid*. Vff. stellten in dem in üblicher Weise durch Rk. von *Methanol* (I) mit HCl dargestellten *Methylchlorid* (II) spektroskop. größere Mengen von *Dimethyläther* (III) fest, sie untersuchten daher die verschied. möglichen Darst.-Methoden für II. Der III-Geh. wurde dabei durch Messung der Ultrarotabsorption verfolgt — bei den jeweiligen Absorptionsmaxima der einen Verbb. (II: 1355 $cm^{-1}$ III: 1180 $cm^{-1}$)

absorbiert die andere Verb. nicht. Außer durch Chlorierung von Methan wird fast völlig III-freies II nur durch Rk. von I mit $PCl_5$ erhalten, eine 70%ig. Ausbeute ergibt Zutropfen von I zu $PCl_5$ unter Kühlung, Waschen der Gase mit W. u. Kondensieren des II. Die Vers.-Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt, die spektroskop. Meth. genau beschrieben, die Spektren in Diagrammen angegeben. (Bull. Soc. chim. belges 56. 65—71. Jan./April 1947. Leuven, Univ., Labor. voor phys. Scheikunde.) Kresze. 510

**E. T. McBee, Anthony Truchan** und **R. O. Bolt**, *Einige fluorierte Derivate des Propans.* (Vgl. C. 1947. 1555.) Durch Umsetzen von $CF_3 \cdot CCl = CCl_2$ (I) mit HF in Ggw. von $SbCl_5$ findet unter Addition von HF an die Doppelbindung u. anschließendem Halogenaustausch bzw. gleichzeitig stattfindender Cl-Addition durch Antimonchlorofluorid u. anschließendem Halogenaustausch die Bldg. einer Mischung von $CF_3—CHCl—CCl_2F$ (II), $CF_3—CHCl—CClF_2$ (III), $CF_3—CHCl—CF_3$ (IV), $CF_3—CCl_2—CCl_2F$ (V) u. $CF_3—CCl_2—CClF_2$ (VI) statt. Da II von unverändertem I nicht getrennt werden konnte, wurden seine Konstanten durch eine unabhängige Synth. aus $CF_3—CHCl—CCl_3$ (VII) durch Fluorieren ermittelt. Die Konst. von II ergab sich aus der Überführung in $CF_3—CH=CF_2$ (VIII) durch Cl-Abspaltung (vgl. Henne u. Mitarbeiter, C. 1942. II. 1445; C. 1947. 1838.), u. durch HCl-Abspaltung zu $CF_3—CCl=CF_2$ (IX). Die Ausbeuten an III u. IV variieren mit der angewandten Menge HF, die an V u. VI mit der angewandten Menge $SbCl_5$. Eine weitere Fluorierung von IV findet selbst bei 260° nicht statt. VIII addiert unter Druck bei 140° Brom unter Bldg. von $CF_3—CHBr—CF_2Br$ (X), das unter HBr-Abspaltung leicht in $CF_3—CBr=CF_2$ (XI) übergeht.

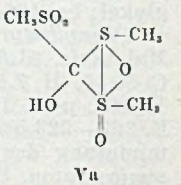
Versuche: Aus $CF_3 \cdot CCl = CCl_2$ (I), etwa 5,5 Moll. HF u. 0,1 Mol. $SbCl_5$ bei 250° (100 Std.) u. Fraktionieren des organ. Anteils des Rk.-Prod. wurden erhalten: 21% einer Mischung von I u. $CF_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2F$ (II), 16% $CF_3 \cdot CHCl \cdot CF_3$ (IV), $C_3HF_6Cl$, Kp. 14,5—15°, $D._4$ 1,5415, 50% $CF_3 \cdot CHCl \cdot CClF_2$ (III), $C_3HCl_2F_5$, Kp. 50,4°, $D_4^{22}$ 1,5564, $n_D^{24}$ 1,3208, 2% $CF_3 \cdot CCl_2 \cdot CClF_2$ (VI), $C_3Cl_3F_5$, u. 2% $CF_3 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2F$ (V), $C_3Cl_4F_4$. — $CF_3 \cdot CH = CF_2$ (VIII), $C_3HF_5$, aus III u. Zn-Staub in sd. A.; 86% (Ausbeute); hieraus $CF_3—CH_2—CF_3$ durch Addition von HF (vgl. Henne u. Mitarb., l.c.). — $CF_3 \cdot CHCl \cdot CCl_3$ (VII), $C_3HCl_4F_3$, aus $CF_3—CH=CCl_2$, fl. Chlor u. $SbCl_5$ bei 140° (24 Std.), Kp. 125,1°, $D_4^{24}$ 1,6757, $n_D^{24}$ 1,4180, 53%. — II, $C_3HCl_3F_4$, aus VII, $SbF_3$ u. $SbCl_5$ durch Kochen am Rückfluß, Kp. 87—87,3°, 57%. — $CF_3 \cdot CHBr \cdot CF_2Br$ (X), $C_3HBr_2F_5$, aus VIII u. Brom im Rohr bei 140° (24 Std.), Kp. 88°, $D_4^{23}$ 2,1637, $n_D^{25}$ 1,3780. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2023—24. Juni 1948. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Res. Foundation u. Dep. of Chem.) Gold. 510

**Julian M. Mavity, Herman Pines, Richard C. Wackher** und **John A. Brooks**, *Isomerisierung von n-Pentan. Wirkung verschiedener Zusätze.* Die bei der Isomerisierung von n-Pentan zu Isopentan mittels $AlCl_3$—HCl-Katalysators auftretenden Nebenrkk. — Disproportionierung u. Crackung — können nach Verss. der Vff. durch Zusätze cycl. KW.-stoffe u. ihrer Derivv. unterdrückt werden. Als bes. wirksam erweisen sich: Naphthene, u. zwar Cyclohexan u. mono- u. disubstituierte Cyclohexane mit niedrigerem Mol.-Gew., z. B. Methyl- u. Dimethylcyclohexan, Aromaten, bes. Bzl., Toluol u. tert.-Butylbenzol (jedoch nicht höhere n-Alkylbenzole), Naphthalin, ferner einige Derivv. aromat. KW-stoffe (Chlorbenzol, p-Chlortoluol, Diphenyläther) u. schließlich — als billige KW-stoff-Quelle — die $C_6$-Fraktionen einiger Destillatbenzine mit einem kleinen oder mäßigen Geh. an Aromaten u. Naphthenen (Skellysolve B bzw. Trinidad-Destillatbenzin); Entfernen des Bzl. aus Skellysolve mittels Oleum verschlechtert seine Wirkung. — Für die Konz. des Zusatzes gibt es ein Optimum; die optimale Konz. der aromat. KW-stoffe ist wesentlich niedriger als die der anderen (0,25—0,5 Vol.-% des angewandten Pentans gegen 5—10% bei Naphthenen u. 8% bei Skellysolve) u. muß, bes. bei Bzl., genau eingehalten werden, da dieses bei Überschreiten des Optimums nicht nur die Nebenrkk., sondern auch die Isomerisierung hemmt. Diese Ergebnisse wurden aus Verss. in unterbrochenem u. ununterbrochenem Betrieb erhalten, erstere in einem Turbomischer-Autoklav, letztere in einem Syst. mit Sättiger, in dem das Gemisch von n-Pentan + Zusatz mit $AlCl_3$ beladen wird, worauf es in den mit Füllkörpern beschickten Rk.-Raum gelangt, dem oben durch eine Capillare wasserfreier HCl mit bestimmter Geschwindigkeit zugeleitet wird. Bei letzteren Verss. haben die cycl. Zusätze die weitere günstige Wrkg., die Bldg. eines unlösl. Schlammes im Sättiger u. damit den $AlCl_3$-Verbrauch zu verringern. — Die Zusätze selbst werden im Prozeß teilweise alkyliert, wie für Cyclohexan u. Bzl. nachgewiesen wird. In vorläufigen Bemerkungen zum Mechanismus der Rkk. auf Grund

von Verss. mit reinen Stoffen wird die Notwendigkeit der Anwesenheit von Carbonium-Ionen zur Einleitung der Isomerisierung u. deren mögliche Inanspruchnahme durch zu hohe Bzl.-Konzz. dargelegt. (Ind. Engng. Chem. **40**. 2374—79. Dez. 1948. Riverside, Ill., Universal Oil Prod. Co.) v. Dechend. 510

**Ja. T. Eiduss, N. D. Zelinsky** und **N. I. Jerschow**, *Über die kondensierende Wirkung von Methylenradikalen auf Äthylen.* Es wird nachgewiesen, daß Gemische von *Äthylen* mit $H_2$ einer katalyt. Hydrierungspolymerisation unterliegen, wenn geringe Mengen CO zugegen sind. Ein äquimol. $C_2H_4$–$H_2$-Gemisch, das 4–7% CO enthält, reagiert bei 190° u. der Strömungsgeschwindigkeit 100 Liter/Liter Katalysator in der Std., wobei $C_2H_4$ u. $H_2$ zu 70—98% verbraucht werden; die Rk. kann so geleitet werden, daß nur 25—30% des $C_2H_4$ zu $C_2H_6$ hydriert werden. Dabei bilden sich 30—45 cm³/Liter-Std. an fl. KW-Stoffen, davon 35 Vol.-% einer Gasolinfraktion, die 54 (Gewichts-%) *Butylen*, *19 Propylen*, 3,3 *Propan*, 18,2 *Äthan*, 4,1 *Butan* u. 1,1 *Äthylen* enthält. Das vom Gasolin befreite Kondensat liefert (auf Gesamtkondensat bezogen) 7,3% $C_8$-, 11,8 $C_7$-, 14,5 $C_6$- u. 19,1 $C_5$-Verbb., davon 60—70% ungesättigte. CO-freie Gemische ergaben kein Öl u. kein Gasolin, sondern nur Äthan. $C_2H_4$ + CO ohne $H_2$ reagiert nicht. Propylen-, Butylen- u. Isobutylen-$H_2$-Gemische hydropolymerisieren gleichermaßen in Ggw. von CO. Die Rk. steht mit der Bldg. von Methylenradikalen aus CO u. $H_2$ in Zusammenhang. Hierfür spricht, daß die Ggw. von CO notwendig ist, u. daß die optimale Temp. gleichzeitig die optimale Temp. zur Bldg. von Methylenradikalen ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **60**. 599—601. 1/5. 1948.) v. Wilpert. 520

**H. J. Backer**, *Die Eigenschaften der Sulfonylgruppe.* 3. Mitt. *Oxydation von Tetrathioorthokohlensäuretetramethylester.* (2. vgl. C. **1948**. E. 3007.) *Tetrakis-[methylmercapto]-methan* (I) verbraucht bei der Oxydation mit Perbenzoesäure in Chlf. bei —5° 7 bis 8 Atome O unter Bldg. eines Gemisches **A**, aus dem durch Waschen mit W. *Methansulfonsäure* (II) entfernt werden kann; das verbleibende Prod. **B** zers. sich bei 110°, als flüchtiges Prod. läßt sich dabei *Dimethyldisulfoxyd* (III; *Methanthiosulfonsäuremethylester*) isolieren; der nicht flüchtige Rückstand enthält II u. *Tris-[methansulfonyl]-methan* (IV). Wenn **B** in NaOH gelöst u. bei 100° mit HCl wieder ausgefällt wird, entsteht ein Prod. gleicher Zus. **C**, das im Gegensatz zu **B** bei 110° stabil ist u. ein Gemisch von IV u. *Methansulfinyl-bis-[methansulfonyl]-methan* (V) darstellt. Da IV in **B** u. **C** vorhanden ist u. **B** u. **C** die gleiche analyt. Zus. haben, muß die zweite Komponente von **B** ein Isomeres von **V** (**Va**) sein; **Va** ist für die Zers. von **B** bei 110° verantwortlich. — Die Oxydation von *Bis-[methylmercapto]-bis-[methansulfonyl]-methan* (VI) führt zu ähnlichen Prodd. wie die von I, diese werden als **A'**, **B'** bzw. **C'** bezeichnet. **A'** enthält nur 2% II, **B'** enthält weniger thermolabiles Prod. **Va** als **B**. **C'** ist wie **C** ein Gemisch von IV u. V. Da die Oxydation von *Methylmercapto-bis-[methansulfonyl]-methan* (VII) kein **Va**, sondern direkt **V** liefert, ist die Bldg. von **Va** an die Ggw. von $2CH_3S$-Gruppen gebunden. Von den 5 O-Atomen in **Va** werden bei der therm. Zers. 2 zugleich mit 2 S-Atomen als III abgespalten, von den restlichen 3 O-Atomen dürften 2 an das verbleibende S-Atom, das 3. an das Zentral-C-Atom gebunden sein. Vf. schlägt daher für **Va** nebenst. Struktur vor. Wenn sich bei der Oxydation von I oder VI das entsprechende Tetrasulfon überhaupt bildet, so hat es nur eine sehr kurze Lebensdauer, es läßt sich jedenfalls nicht isolieren.



Va

Versuche (mit **Bos**): Oxydation von 6 g I mit n Perbenzoesäure in Chlf. zunächst unter Kühlung auf —5°, dann unter langsamem Erwärmen auf Zimmertemp. (3 Tage) lieferte 5,9 g Prod. **A**; beim Waschen von **A** mit W. hinterblieben 4,7 g Prod. **B**, aus der wss. Lsg. wurde II als *Ba-Salz* ($C_2H_6O_6S_2Ba \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$; 2 g) ausgefällt. Erwärmen von 3,3 g **B** unter vermindertem Druck lieferte 1 g *Dimethyldisulfoxyd* (III), $C_2H_6O_2S_2$, $Kp._{2,5}$ 84—85°, F. —13°, $n_D^{18}$ 1,511. In einem weiteren Vers. wurden 1,835 g **B** durch 3std. Erwärmen auf 110° zers., es hinterblieben 0,868 g, aus denen mit W. 0,177 g II ausgewaschen wurden, der Rückstand bestand aus 0,6533 g *Tris-[methansulfonyl]-methan* (IV), $C_4H_{10}O_6S_3$. — Synthet. ist III durch Oxydation von Dimethyldisulfid mit 2 Mol Perbenzoesäure oder $H_2O_2$ erhältlich. — *Methylmercapto-bis-[methansulfonyl]-methan* (VII), $C_4H_{10}O_4S_3$, F. 199° ($CH_3COOH$), durch Lösen von Bis-[methansulfonyl]-methan in alkoh. Na-Äthylatlsg., Zugabe von III u. 2 Min. Kochen; 90% (Ausbeute). — Durch mehrmaliges Aufnehmen von **B** in der Wärme in NaOH u. Ausfällung mit Säuren

entstand Prod. C, das sich mit warmer $CH_3COOH$ in das unlösl. **IV** u. das lösl. *Methansulfinyl-bis-[methansulfonyl]-methan* (**V**; $C_4H_{10}O_5S_3$, zers. sich bei 180°) trennen ließ. **V** entsteht ferner durch Oxydation von **VII** mit 1 Mol. Perbenzoesäure. **V** läßt sich mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. zu **IV** weiter oxydieren. — *Bis-[methylmercapto]-bis-[methansulfonyl]-methan* (**VI**), $C_5H_{12}O_4S_4$, F. 122° ($CH_3OH$), aus **VII** in alkoh. $NaOC_2H_5$-Lsg. u. **III**; 87%. Oxydation von 5,28 g **VI** analog der von **I** gab 4,92 g Prod. **A'** u. daraus nach Entfernung von **II** 4,82 g Prod. **B'**, das durch 5 Min. Erhitzen auf 110—115° 27,6% seines Gewichts verlor. Durch Lösen von B' in NaOH u. Ansäuern mit HCl entstand Prod. **C'**, aus dem wie oben **V** u. **IV** isoliert wurden. — Die Titrationskurve von **IV** (Jonge) zeigt, daß **IV** eine ähnlich starke Säure ist wie HCl. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **67**. 894—906. Nov. 1948.)
Spaeth. 600

**J. Wiemann** und **G. Laude**, *Isomerisierung von α-Äthylen- und α'-Äthylen- oder Arylglykolen unter dem Einfluß von Raney-Nickel.* (Vgl. C. **1948**. E. 1392.) Eine ähnliche Umlagerung, wie die von Martineau u. Wiemann (C. **1939**. I. 3869.) mit verkupfertem $ThO_2$ durchgeführte, wird mit Raney-Ni erhalten. Bei Tempp. zwischen 130—200° können *Glykole* der Konst. R—CH = CH—CH(OH)—CH(OH)—CH = CH—R'durch einfache Dest. im Vakuum über Raney-Ni isomerisiert werden; die Isomerisation ist leichter bei Propylen- als bei Vinylderivaten. Man erhält bes. α-Diketone, die durch Umwandlung des sek. Alkohols in Keton entstehen. Ketole werden in bedeutend geringerer Menge erhalten. Die Rk. verläuft nach Vff. folgendermaßen: R—CH = CH—CH(OH)—CH(OH)—CH = CH—R' → (R—$CH_2$—$CH_2$—CO—CH(OH)—CH = CH—R') → R—$CH_2$—$CH_2$—CO—CO—$CH_2$—$CH_2$—R'. Die α-Äthylen-, α-arylierten Glykole geben das erwartete arylierte Ketol leichter; die zum Diketon führende Dehydrierung geht hier unter Hydrierung einer bedeutenden Menge nichtumgelagerten Glykols vor sich; die Rk. findet in geringem Umfange statt. Die leichte Isomerisation der α,α'-Diäthylenglykole u. α-arylierten α-Äthylenglykole zeigt, verglichen mit der bedeutend schwereren Dehydrierung der aus letzteren Glykolen erhaltenen arylierten Ketole, daß es sich um eine wahre Umlagerung handelt; das unsymm. Glykol, wie das *Vinyl-propenylglykol* gibt das Diketon sehr leicht, während sich das *Divinylglykol* schwerer als das I isomerisiert. Die Rk. wird nur bei einer effektiven Dehydrierung schwierig.

Versuche: Dipropenylglykol (I), Mindesttemp. für rationelle Isomerisation 150°; Rk.-Prodd. sind: *Dibutyryl*, $Kp._{11}$ 58—58,5°, *Dioxim*, F. 179,8—180,5° (unkorrigiert); *Butyrylpropenylcarbinol*, $Kp._{12}$ 90,5—91°, $n_D^{25}$ 1,449, $D_4^{25}$ 0,9404, im Ramanspektr. eine Äthylenlinie bei 1640; Mol. Refr. 40,50. — 10 g Divinylglykol geben bei 130—175° u. 150 mm Hg nur 2 g Isomerisationsprodukt: *Dipropionyl*, $Kp._{136}$ 41—41,3°, $Kp._{760}$ 129°, *Dioxim* F. 185—185,5°. — Vinylpropenylglykol, Isomerisation leichter als bei Divinylglykol, Ketol in sehr geringer Menge. Das Rk.-Prod. *Butyrylpropionyl* gibt ein *Dioxim* vom F. 165,1—165,3°. — Phenylpropenylglykol; bei 185—200° u. 15 mm werden aus 17,g 4 g Umwandlungsprodd. erhalten, so *Phenylbutyrylcarbinol*, $C_{11}H_{14}O_2$ ($Kp._{13}$ 131—133°, $D_4^{18,5}$, 1,0536, $n_D^{18,5}$, 1,522, Mol. Refr. 51,52, C 73,33 (%), H 8,10; *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}N_3O_2$, F. 157—158°, C 60,35, H 7,53), *Butyrylbenzoyl*, $C_{11}H_{12}O_2$ (gelbe Fl., $Kp._{14}$ 122—123°, $D_4^{18,5}$ 1,0349, $n_D^{18,5}$ 1,5215, Mol. Refr. 52,41, C 74,1, H 6,66; *Disemicarbazon*, aus A. F. 223—223,5° (Zers.), im Maquenne-Block 251°, N nach Dumas 28,7; nach Eliminierung des *Hydrazodicarbonamids* mit einer 30%ig. KOH-Lsg. wird das *Disemicarbazon*, $C_{13}H_{18}N_6O_2$, F. 253—254° (Maquenne-Block), C 52,3, H 6,7 erhalten). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **15**. 676—78. Mai/Juni 1948. Lille, Wiss. Fakultät, Labor. für allg. u. organ. Chemie.)
Rotter. 720

**Mary F. White** und **J. B. Brown**, *Die Isolierung von Arachidonsäuremethylester durch chromatographische Adsorption. Das Vorkommen von Eikosanpentaensäure in Adrenal-Lipoiden.* Vff. beschreiben die Isolierung von *Arachidonsäuremethylester* von großer Reinheit (JZ. 319,1; VZ. 319,2; $n^{25}$ 1,4828; bei Bromierung 92%ig. Ausbeute an *Octabromiden*) durch Anreicherung mittels Tieftemp.-Kristallisation auf 65% u. Abtrennung von Methyloleat u. anderen ungesätt. Estern durch selektive Adsorption an $Al_2O_3$ mit PAe. (+ 1,5% Ae.) u. Ae. als Lsgmm. in $N_2$-Atmosphäre. Eine Fraktion mit JZ. 375 (Verseif.-Äquival. 318,1; $n^{25}$ 1,4853) bestand hauptsächlich aus *Methyleikosanpentaenoat*, wodurch die Ggw. von *Eikosanpentaensäure* in Adrenal-Lipoiden erwiesen wurde. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 4269—70. Dez. 1948. Columbus, Ohio, Ohio State Univ.)
Lindenberg. 810

**F. L. Breusch** und **H. Keskin**, *Synthesen von Oxy- und Ketofettsäuren.* (Vgl. C. **1946**. I. 1975.) Infolge des biochem. Interesses an gewissen Oxy- u. Ketosäuren

wird die Darst. einiger α-Oxy-γ-ketofettsäuren, $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ (I) sowie einiger α-Oxyfettsäuren, $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ (II), durch partielle Red. von α · γ-Diketofettsäuren (vgl. Enzymologia 11. [1943] 356) mittels nichtamalgamiertem Zn u. HCl beschrieben. Ferner werden α,β- ungesätt. γ-Ketosäuren durch Kondensation von Chloral mit Methylketonen nach der Meth. von Koenigs u. Wagstaffe (Ber. detsch. chem. Ges. 26. [1883]. 554) zu Chloralketonen u. nachfolgende Verseifung dargestellt: $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + HCO \cdot CCl_3 \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (III) $\rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH = CH \cdot COOH$ (IV). Ihre Red. mit Zn u. HCl lieferte die entsprechende γ-Ketosäure, $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (V); ihre Oxydation mit $KMnO_4$ (vgl. Fittig, Liebigs Ann. Chem. 268. [1892] 4) ließ α,β-Dioxy-γ-ketofettsäuren, $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ (VI), entstehen. Die bekannten α,β,γ-Oxy- u. Ketofettsäuren sind in einer Tabelle mit dem Literaturnachweis zusammengestellt. — *α-Oxy-γ-ketononansäure* (I, $R = C_4H_9$), $C_9H_{16}O_4$, aus α,γ-Diketonansäureäthylester in A. mit Zn u. konz. HCl, bei Zimmertemp. bis zum Verschwinden der $FeCl_3$-Rk. der α-Ketogruppe; nach dem Verseifen des Ae.-Extrakts der mit W. versetzten Rk.-Mischung mit 10%ig. NaOH u. Ansäuern Kristalle aus Bzl. mit PAe., F. 71—73°; 15% (Ausbeute). — *α-Oxy-γ-ketodecansäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, analog, F. 79—81°; 20%; *Heptylsäure-bis-[p-dimethylaminophenyl]-ureid*, F. 133°; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}O_4N_3$, aus Bzl. u. PAe., F. 115°; *Oxim*, $C_{10}H_{19}O_4N$, aus W., F. 96°; $C_{11}H_{19}O_3N_3$, durch längere Einw. von Semicarbazidhydrochlorid F. 220°. — *α-Oxy-γ-ketoundecansäure*, $C_{11}H_{20}O_4$, F. 83°; 40%. — *α-Oxy-γ-ketotridecansäure*, $C_{13}H_{24}O_4$, F. 89°; 40%. — *α-Oxy-γ-ketopentadecansäure*, $C_{15}H_{28}O_4$, F. 92°; 30%. — *α-Oxydecansäure* (II, $R = C_5H_{11}$), $C_{10}H_{20}O_4$, aus α,γ-Diketodecansäure mit amalgamiertem Zn in 15%ig. HCl bei Zimmertemp., aus PAe., F. 69—70°; *Bis-[p-dimethylaminophenyl]-ureid*, aus A., F. 134°. — *1-Trichlor-2-oxy-4-ketohexan* (III, $R = CH_3$), $C_6H_9O_2Cl_3$, aus Chloral u. Methylketon in sd. Eisessig (15 Std.) u. Extrahieren der mit 4%ig. NaOH neutralisierten Rk.-Mischung, Kp.$_8$ 139—140°, F. 56—58°. — *1-Trichlor-2-oxy-4-ketoheptan*, $C_7H_{11}O_2Cl_3$, analog, Kp.$_{12}$ 147—150°, F. 49—51°; 148%. — *1-Trichlor-2-oxy-4-ketooctan*, $C_8H_{13}O_2Cl_3$, Kp.$_7$ 148—151°, F. 44—45,5°; 15%. — *1-Trichlor-2-oxy-4-keto-6-methylheptan*, $C_8H_{13}O_2Cl_3$, Kristalle F. 86—87°; 32%. — *1-Trichlor-2-oxy-4-keto-6-methylhepten-(5)*, $C_8H_{11}O_2Cl_3$, Kristalle, F. 89—90°; 10%. — *1-Trichlor-2-oxy-4-ketononan*, $C_9H_{15}O_2Cl_3$, Kristalle, F. 53—54,5°; 20%. — *1-Trichlor-2-oxy-4-keto-7-methyloctan*, $C_9H_{15}O_2Cl_3$, Kristalle, F. 76—78°; 15%. — *1-Trichlor-2-oxy-4-ketodecan*, $C_{10}H_{17}O_2Cl_3$, Kristalle, F. 45 bis 46°; 20%. — *1-Trichlor-2-oxy-4-ketoundecan*, $C_{11}H_{19}O_2Cl_3$, Kristalle, F. 38—40°; 18%. — *$\Delta^{\alpha,\beta}$-γ-Ketohexensäure*, (IV, $R = CH_3$), $C_6H_8O_3$, F. 107—109°, aus III ($R = CH_3$) mit 10%ig. wss. KOH in sd. A., aus Chlf. mit PAe.; 20%. — *$\Delta^{\alpha,\beta}$-γ-Ketoheptensäure*, $C_7H_{10}O_3$, F. 111—112°, aus III ($R = C_2H_5$) durch Verseifen mit 4%ig. wss. $K_2CO_3$; 15%. — *$\Delta^{\alpha,\beta}$-γ-Ketooctensäure*, $C_8H_{12}O_3$, F. 105—106°; 20%. — *$\Delta^{\alpha,\beta}$-γ-Keto-ε-methylheptensäure*, $C_8H_{12}O_3$, F. 91—93°; 20%. — *$\Delta^{\alpha,\beta}$-γ-Ketononensäure*, $C_9H_{14}O_3$, F. 117—118°; 40%. — *$\Delta^{\alpha,\beta}$-γ-Keto-ξ-methyloctensäure*, $C_9H_{14}O_3$, F. 100—103°; 18%. — *$\Delta^{\alpha,\beta}$-γ-Ketodecensäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, F. 110—111°; 50%. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$, Kristalle aus A., F. 218—219°. — *$\Delta^{\alpha,\beta}$-γ-Ketoundecensäure*, $C_{11}H_{18}O_3$, F. 120°; 10%. — *γ-Ketononansäure* (V, $R = C_4H_9$), $C_9H_{16}O_3$, F. 64—66°, aus IV ($R = C_4H_9$) durch Red. mit Zn u. HCl in A. bei Zimmertemp.; 10%. — *γ-Keto-ξ-methyloctansäure*, $C_9H_{16}O$, Kristalle, F. 50—51°; 20%. — *γ-Ketodecansäure*, $C_{10}H_{18}O_3$, F. 68—69°; 10%. — *α,β-Dioxy-γ-ketononansäure* (VI, $R = C_4H_9$), $C_9H_{16}O_5$, F. 120—123°, aus IV ($R = C_4H_9$) in $K_2CO_3$-Lsg. mit $KMnO_4$ bei Zimmertemp., nach dem Ansäuern u. Ausäthern Kristalle aus wss. A.; 15%; *Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}O_5N_3$, F. 207° (Zers.). — *α,β-Dioxy-γ-ketodecansäure*, $C_{10}H_{18}O_5$, F. 119—120° unter vorherigem Erweichen; 15%; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}O_5N_3$, F. 109° (Zers.), aus wss. A. (Arch. Biochemistry 18. 305—18. Aug. 1948. Istanbul, Univ., 2. Chem. Inst.)

Gold. 870

**Vl. Mareček**, *Die Bildung der Harnstoffe und ihrer Zwischenprodukte.* Es werden folgende Rkk. beschrieben: $CO_2 + NH_3 = HCNO + H_2O$, bei welcher bei Ggw. von Dehydratations-Katalysatoren bei Tempp. von 400° im warm-kalten Rohre gegebenenfalls auch Kondensations- u. Polymerisationsprodd. des Ammoniumcyanats sowie Harnstoff entstehen; $CO + 2NH_3 = CO(NH)_2 + H_2O$. Ferner die Rkk. zwischen $NH_3$ u. COS im Rohr u. in absol. A; Cl, CO u. $NH_3$; CO u. $NH_2 \cdot NH_2$; CO u. $NH_3$; $CS_2$ u. $NH_3$. (Chem. Obzor. 23. 217—21. 30/12. 1948. Prag.)

Steiner. 880

**Witold Hermanowicz**, *Untersuchungen über Allantoinsäure.* 1. Mitt. *Bildung von Allantoinsäure aus Allantoin.* Bei der Umwandlung von Allantoin (I) im tier.

u. pflanzlichen Organismus tritt *Allantoinsäure* (II) auf. Im Zusammenhang damit untersucht Vf. die Bldg. von II aus I im alkal. Medium in Abhängigkeit von Zeit, Temp. u. $p_H$-Wert. Der Übergang von I in II ist eine Rk. 1. Ordnung. Als Resultat der Verss. wird II am günstigsten wie folgt erhalten: I wird mit 30%ig. KOH 18 Std. bei 25° belassen, die Lsg. mit $H_2SO_4$ auf $p_H$ 2,6 angesäuert, das ausgeschiedene Prod. im Exsiccator getrocknet u. über das Na-Salz gereinigt; F. 168° (Zers.). Das Na-Salz wird aus II u. NaOH u. Ausfällen mit 96%ig. A. hergestellt. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 22. 159—80. 1948. Wilna, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) Gulinsky. 880

**J. V. Koštíř, L. Loukota** und **V. Šícho**, *Die Stickstoffanalogen des Yperits.* Eigg. von *Dichlordiäthylmethylamin, N-Methyldiäthanolamin* u. *Trichlortriäthylamin* mit Literaturangaben. (Chem. Listy Vědu Průmysl 42. 16. Jan. 1948.) Steiner. 920

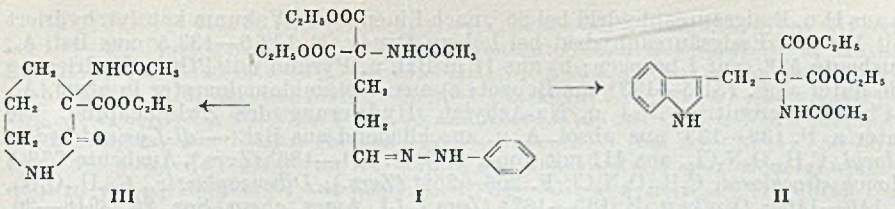
**B. A. Hems, J. E. Page** und **J. G. Waller**, *Die Verwendung von Kunststoffionenaustauschern zur Trennung von basischen Aminosäuren.* Die Hexonbasen (I) *Arginin, Histidin* u. *Lysin* können durch den Kationenaustauscher „Leo Karb 215" (II) getrennt werden u. mit geeigneten Basen u. Säuren eluiert werden. II adsorbiert aus Proteinhydrolysaten ferner einige nicht-bas. Aminosäuren. „Leo Karb 216" bindet I nur aus einer Mischung von Aminosäuren, ist aber nicht so wirksam wie II. Die großen Fl.-Mengen, die bei guter Trennung für die Eluierung notwendig sind, lassen eine techn. Anwendung dieses Trennungsverf. nicht zu. Während Histidin mit 0,25n-$NH_3$ eluiert wird, kann Arginin mit 1n-Pyridin entfernt werden. Dies ermöglicht eine Trennung der I. (J. Soc. chem. Ind. 67. 77—80. Februar 1948. Greenford, Middlegen, Glano Labors.) Schuchardt. 950

**E. V. McCollum** und **Agatha A. Rider**, *Fraktionierung von Aminosäuren aus Hydrolysaten in nichtwässerigen Systemen.* Mitt. von Verss. zur Fraktionierung von Aminosäuren aus nichtwss. Systemen, wobei die Eignung verschied. Aminosäuren ausgewertet wurde, in Acetonlsgg. von organ. Säuren verschied. Löslichkeit aufzuweisen. Von den untersuchten Säuren erwiesen sich die folgenden, gelöst als $NH_4$-Salze in Aceton, als brauchbar: Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, p-Toluolsulfonsäure, 4-Nitrochlorbenzolsulfonsäure, d-Camphersulfonsäure, d,l-Camphersulfonsäure, Benzolsulfonsäure u. n-Butylsulfonsäure. Es werden Angaben über die Technik der auf fünf verschied. Arten durchgeführten Fraktionierung gemacht. (Science [New York] 108. 111—12. 30/7. 1948. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) Schormüller. 950

**Vincent E. Price, Maurice Errera** und **Jesse P. Greenstein**, *Weitere Untersuchungen über α,α-Dialanylaminopropionsäure.* Zwei Moll. *dl*-Chlorpropionnitril werden mit einem Mol Brenztraubensäure in konz. $H_2SO_4$ gekuppelt. Über die Alanylamino-α-chlorpropionaminopropionsäure läßt sich dann das saure Salz der *α,α-Dialanylaminopropionsäure* erhalten. Ihre Einw. auf Rattennieren wird untersucht. (Arch. Biochemistry 17. 51—60. Apr. 1948. Bethesda, Md., United States Public Health Serv., National Inst. of Health. National Cancer Inst.) Rauschning. 950

**A. Emr**, *Eine neue Synthese des d,l-Methionins.* In 45 cm³ absol. A. löst man 2,3 g Na, gibt 20,3 g Formylaminomalonester u. nach Lsg. 11,5 g Methylmercapto-2-chloräthan zu. Man kocht etwa 45 Min. bis zur neutralen Rk., filtriert vom NaCl ab u. verdampft den A. im Vakuum. Der entstandene 2-Formylamino-2-(2'-methylmercaptoäthyl)-malonsäurediäthylester wird mit 100 cm³ 1:4 W. verd. HCl bis zur vollständigen Verseifung gekocht (etwa 1 Std.), wobei gleichzeitig heftige Decarboxylierung eintritt. Nach weiterem einstd. Kochen werden nochmals 100 cm³ verd. HCl zugefügt u. neuerlich 3 Std. gekocht. Die HCl wird im Vakuum verdampft, 15 cm³ W. zugegeben u. neuerlich verdampft. Das schwach bräunliche Öl wird in 120—150 cm³ absol. A. gelöst, mit wenig Aktivkohle aufgekocht u. die freie Aminosäure aus dem Filtrat mit Pyridin gefällt. Nach 2tägigem Stehen im Eisschrank wird filtriert. Ausbeute 11,6 g rohes u. nach Umkrist. aus verd. A. 10,8 g reines *d,l-Methionin* (72,6% der Theorie); F. 278—280° (Zers.). Die Synth. ist eine Erweiterung der Meth. von Galat (C. 1947. 1748) zur Herst. von Aminosäuren. (Chem. Listy Vědu Průmysl 42. 6. Jan. 1948. Prag, Spofa, Verein. pharm. Werke, VEB, Forschungs- u. Kontrollinst.) Steiner. 950

**Donald T. Warner** und **Owen A. Moe**, *Aminosäuren.* 1. Mitt. *Neue Synthesen von dl-Tryptophan, dl-Ornithin und dl-Glutaminsäure.* Cyclisierung von γ-Acetamido-γ, γ-dicarbäthoxy-butyraldehyd-phenylhydrazon (I) führte zu einem *Indolderiv.* (II), aus dem Tryptophan erhalten wurde. Gesamtausbeute 50%.

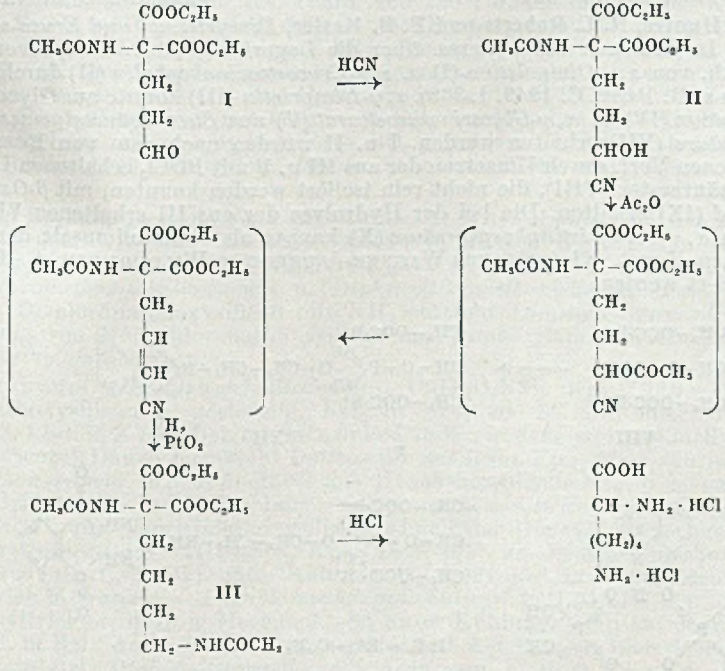


III I II

Katalytische Red. von I führte zu einem *Piperidon* (III). Hydrolyse ergab *Ornithin*. Oxydation von γ-Acetamido-γ-carbäthoxy-γ-cyanbutyraldehyd (IV) ergab *γ-Acetamido-γ-carbäthoxy-γ-cyanbuttersäure*, aus der *Glutaminsäure* erhalten werden konnte.

Versuche: *α-Acetamido-α-carbäthoxy-β-[indolyl-(3)]-propionsäureäthylester*, $C_{18}H_{22}O_5N_2$, (II) a) aus I mit verd. $H_2SO_4$ bei Siedetemp., F. 156—157° aus A.-W., Ausbeute 73%; b) aus I in Eisessig mit $BF_3$ nach Snyder u. Smith (C. 1945. II. 490), F. 153—155° aus A.-W., Ausbeute 25%. — *dl-Trytophan* $C_{11}H_{12}O_2N_2$, nach Snyder u. Smith (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 350), F. 281—283°. — *β-Acetamido-β-carbäthoxypiperidon*, $C_{10}H_{16}O_4N_2$, (III) aus I durch katalytische Red. mit Raney-Ni in A. bei 100° u. höherem Druck, F. 136,5—138°, Ausbeute 70%. — *dl-Ornithin-monohydrochlorid*, $C_5H_{13}O_2N_2Cl$, aus III mit konz. HCl nach Albertson u. Archer (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945] 2043); *Dipikrat* F. 196°; *Dibenzoylverb.* F. 186°. — *γ-Acetamido-γ-carbäthoxy-γ-cyanbuttersäure*, $C_{10}H_{14}O_5N_2$ (V), aus IV u. $KMnO_4$ in der Kälte u. schwach alkal. Lsg., F. 154—154,5°. — *dl-Glutaminsäure*, $C_5H_9O_4N$, aus V mit konz. HCl u. Neutralisation mit NaOH auf $p_H$ 3,2, F. 193—194° (Zers.); *N-Benzoylderiv.*, F. 156—157,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2765—67. Aug. 1948. Minnesota, Minneapolis, Gen. Mills Inc., Chem. Labor.) Becker. 950

**Donald T. Warner** und **Owen A. Moe**, *Aminosäuren*. 2. Mitt. *Eine neue Synthese des dl-Lysins*. (1. vgl. vorst. Ref.) Ausgehend vom γ-Acetamido-γ,γ-dicarbäthoxybutyraldehyd (I) wurde nach nebenstehendem Schema *dl-Lysin* erhalten:



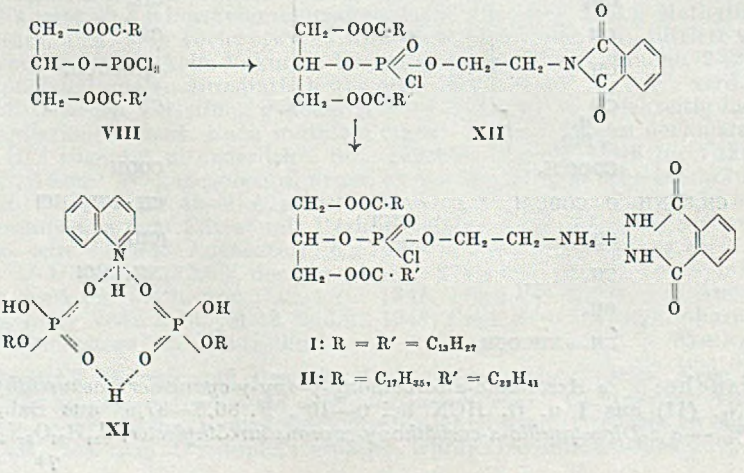
Versuche: *α-Acetamido-α-carbäthoxy-γ-oxy-γ-cyanvaleriansäureäthylester*, $C_{13}H_{20}O_6N_2$, (II) aus I u. fl. HCN bei 0—10°, F. 86,5—87,5° aus Bzl., Ausbeute 80%. — *α,ε-Diacetamido-α-carbäthoxy-capronsäureäthylester*, $C_{15}H_{26}O_6N_2$, (III),

a) aus II u. Essigsäureanhydrid bei 85°, nach Einengen im Vakuum katalyt. hydriert mit $PtO_2$ u. Essigsäureanhydrid bei hohem Druck, F. 132,5—133,5° aus Bzl.-A., Ausbeute 52% auf I bezogen; b) aus II in Bzl. u. Pyridin mit $POCl_3$, Hydrierung wie unter a, F. 131,5—133° aus Benzol; c) aus Acetamidomalonester in absol. A., γ-Chlorobutyronitril, NaJ u. Na-Äthylat, Hydrierung des Zwischenprod. wie unter a, F. 132—133° aus absol. A. u. anschließend aus Bzl. — *dl-Lysin-dihydrochlorid*, $C_6H_{16}O_2N_2Cl_2$, aus III mit konz. HCl, F. 181—186° (Zers.), Ausbeute 77%; *Monohydrochlorid*, $C_6H_{15}O_2N_2Cl$, F. 256—258° (Zers.); *Dibenzoylderiv.*, $C_{20}H_{22}O_4N_2$, F. 145—146°; *Dipikrat*, F. 185—187° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3918—20. Nov. 1948. Minneapolis, Minn., Gen. Mills, Inc., Chem. Labor.) Becker. 950

**A. F. Diwinski, M. I. Kabatschnik** und **W. W. Ssidorenko**, *Untersuchung der Reaktion von Phosphorigsäurethioestern mit Halogenalkylen und -acylen.* Die Einw. von Halogenalkylen auf Phosphorigsäureester, die zu Phosphonsäureestern führt, wurde auf Thioester $(RS)_3P$ übertragen. Die Trithiophosphonsäureester $RP(=S)(SR')_2$ entstanden aber nicht, da nicht P, sondern S das Halogenalkyl (Halogenacyl) anlagert, so daß die Rk. nach dem Schema $(RS)_3P + R'X \rightarrow (RS)_2P—S(RR'X) \rightarrow (RS)_2PX + RSR'$ unter Bldg. von *Dithiophosphorigsäuredialkylesterhalogeniden* u. *Sulfiden* oder (bei Halogenacyl) zu *RSCOR'* führt.

Versuche: Die Rkk. wurden im Rohr bei 140—190° ausgeführt u. die Reaktionsprodd. durch Fraktionieren im Vakuum im $CO_2$-Strom getrennt. *Äthylphenylsulfid*, Kp. 202—204°; aus $(C_6H_5S)_3P$ u. $C_2H_5J$; 36% (Ausbeute). — *Phenylbenzylsulfid*, F. 38—40°; aus $(C_6H_5 \cdot S)_3P$ u. $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$; 53%. — *Phenylacetylsulfid*, $Kp._{10}$ 100°; aus $(C_6H_5 \cdot S)_3P$ u. $CH_3 \cdot COCl$; 52%. *Diäthylsulfid*, Kp. 92—93°; aus $(C_2H_5 \cdot S)_3P$ u. $C_2H_5J$. — *Äthylacetylsulfid* (I), Kp. 113—115°; aus $(C_2H_5S)_3P$ u. $CH_3COCl$; 47% neben *Dithiophosphorigsäurediäthylesterchlorid* (II), $Kp._5$ 84—85°; $D_4^{20}$ 1,2050; $n_D^{20}$ 1,5850; 42%. — *Thiophosphorigsäureäthylesterdichlorid* (III), $Kp._{10}$ 53°; aus II u. $CH_3COCl$; 28% neben 30% I. — Aus III u. $CH_3COCl$ entstehen I u. $PCl_3$. — *Dithiophosphorsäurediäthylesterchlorid*, $Kp._{11}$ 125°; aus $(C_2H_5S)_3PO$ u. $CH_3COCl$; 40% neben I. — Addukt aus $(C_2H_5S)_3P$ u. $C_2H_5J$, $(C_2H_5S)_2P—S(C_2H_5)J$, F. 125—127°; aus den Komponenten bei 15—20° u. mehrmonatiger Einwirkung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 999—1002. 21/5. 1948.) Ilberg-Stojanová. 980

**I. R. Hunter, R. L. Roberts** und **E. B. Kester**, *Dimyristino- und Eruco-stearinokephalin.* Im Rahmen der Unterss. über die Lagerfähigkeit von Eipulvern wird eine Synth. von *α,γ-Dimyristino-*(I) u. *α,γ-Erucostearinokephalin* (II) durchgeführt (vgl. auch z. B. Rose, C. 1949. I. 308). *α,γ-Dimyristin* (III) konnte aus Glycerin mit *Myristinsäure* (IV) u. *α, γ-Glycerinerucostearat* (V) aus *Stearinsäureglycinester* (VI) u. *Erucasäure* (VII) erhalten werden. I u. II wurden nach dem von Rose (l.c.) beschriebenen Verf. durch Umsetzen der aus III u. V mit $POCl_3$ erhaltenen Dichlorphosphorsäureester (VIII), die nicht rein isoliert werden konnten, mit *β-Oxyäthylphthalimid* (IX) erhalten. Die bei der Hydrolyse der aus III erhaltenen VIII entstehenden *α, γ-Dimyristinphosphorsäure* (X) konnte als Chinoliniumsalz der wahrscheinlichen Konst. XI (vgl. auch Wagner-Jauregg u. Wildermuth, C. 1945. I. 1353) isoliert werden.



Versuche: III, $C_{31}H_{60}O_5$, aus II vom F. 53,8—54,6° (aus Aceton) u. Glycerin bei 195—200° unter $N_2$ (5 Std.) u. Extrahieren mit Hexan, aus absol. A. u. Hexan, F. 66,1—66,3°, Ausbeute 20%. — VI, $C_{20}H_{40}O_3$, aus K-Stearat u. Epichlorhydrin nach Kester u. Mitarbeiter (J. org. Chemistry 8. [1943] 550), F. 54,7—55°, Ausbeute 50%. — V, $C_{43}H_{82}O_5$, aus VI u. VII in sd. Chlorbenzol (28 Std.), nach dem Abdampfen des Lösungsm. aus Hexan (bei 23—25°) u. absol. A. (bei 23—25°) F. 56—57°, Ausbeute 40%. Unverändertes VI konnte aus den Mutterlaugen wiedergewonnen werden, Kp.$_{0,1}$ 160—175°, aus absol. A. F. 54—55°. — I, $C_{33}H_{66}O_8NP$, durch Umsetzen von III mit einer bei 5° erhaltenen Mischung von $POCl_3$ u. Pyridin in alkoholfreiem Chlf. bei 10°, später bei 25° u. 40°, Umsetzen der erhaltenen Lsg. von VIII (R = R′ = $C_{13}H_{27}$) mit IX bei 10—15° u. Spalten des als Verdampfungsrückstandes erhaltenen Phthalkephalins XII (R = R′ = $C_{13}H_{17}$) in Glykolmonomethyläther + 0,5n NaOH mit Hydrazinhydrat, aus A. Kügelchen F. 173—174° unter vorherigem Dunkeln im offenen Röhrchen. — II, $C_{45}H_{88}O_8NP$, analog aus V als pastenähnliche M. aus dem Rk.-Prod. aus absol. A. F. 163,5—164°, Ausbeute 25%. — X-*Chinoliniumsalz* (XI), $C_{71}H_{129}O_{16}NP_2$, durch Eintragen von III in eine Chlf.-Lsg. von $POCl_3$ u. Chinolin bei 10° später bei 30°, Eindampfen im Vakuum (1—5 mm) bei Zimmertemp. u. Vermischen mit nHCl bei 0—5° als Nd., aus Essigester F. 96,6 bis 97,5°, Ausbeute 62%. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 3244—47. Okt. 1948. Albany, Cal., Western Reg. Res. Lab.) Gold. 980

**Philip A. Di Giorgio, Leo H. Sommer** und **Frank C. Whitmore**, *Die vollständige Chlorierung von Methyltrichlorsilan.* 20. Mitt. *Über Organosiliciumverbindungen.* (19. vgl. Tyler u. Mitarbeiter, C. **1948**. E. 2325; vgl. auch Krieble u. Elliott, C. **1947**. 187 u. C. **1947**. 1364.) Die Darst. von *Trichlormethyltrichlorsilan* (I) durch photochem. Chlorierung von Methyltrichlorsilan (II) bei 70—105° wird beschrieben. Seine Hydrolyse mit HCl oder $NH_4Cl$ liefert unter Spaltung der Si-C-Bindung *Chloroform*: $Cl_3C—SiCl_3 + H_2O \rightarrow CHCl_3 + SiO_2 + 3HCl$; die niedriger chlorierten II-Derivv. zeigen diese Spaltungstendenz nicht.

Versuche: *Methyltrichlorsilan* (II), $CH_3Cl_3Si$, aus $CH_3MgBr$ u. $SiCl_4$, Kp.$_{730-735}$ 64,5—64,8°. — *Trichlormethyltrichlorsilan* (I), $CCl_6Si$, aus sd. II durch Einleiten von trockenem Clor unter Belichten mit einer 450-Watt-Tageslichtlampe unter Entw. von HCl, bis zu einer Rk.-Temp. von 150°; wachsähnliche M., Kp.$_{740}$ 155 bis 156°, F. 115—116°, Ausbeute 56%. — Bei Hydrolyse mit W. durch Aufgießen der äther. Lsg. auf Eis u. Stehenlassen bei Zimmertemp. *Chloroform*, Kp.$_{730}$ 57—59°, $n_D^{20}$ 1,436—45. Aus den niedriger sd. Chlorierungsfraktionen wurde ein Pulver erhalten, das 20% Cl enthält. — Bei Hydrolyse in Ggw. von HCl oder bei Zers. einer Lsg. von I in n-Butyläther mit konz. wss. $NH_3$ wurde neben Chlf. die berechnete Menge $SiO_2$ bzw. teilweise hydratisierte $SiO_2$ gefunden. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 3512—14. Okt. 1948. State Coll., Penna, School of Chem. and Physics.)
Gold. 980

**Luigi Rosnati**, *Derivate der Chlorsilicane.* 1. Mitt. *Amine.* Bei der Einwrkg. von trockenem $NH_3$ auf Chloralkoxysilican in inerten Lösungsmm. entstehen *Hexaalkoxydisilicanamine* der Formel $[(OR)_3Si]_2 = NH$, z. B. *Hexaäthoxydisilicanamin*, *Hexamethoxydisilicanamin* u. *Diphenyltetramethoxydisilicanamin*. Bei der Rk. von Dichlordimethoxysilican mit $NH_3$ entsteht *Dimethoxyiminosilican*. Die Umsetzung von Monochlortriäthoxysilican mit Dimethylamin liefert *Triäthoxy-N,N′-dimethylaminosilican*.

Versuche: *Hexaäthoxydisilicanamin*, $C_{12}H_{31}O_6NSi$, Kp.$_{10}$ 115—116°, aus Chlortriäthoxysilican u. gasförmig. $NH_3$ in Bzl., 20—30 Min. unter Kühlung. $D_{15}$ 1,003. Lösl. in A., Ae, Bzl. u. Chlf., unlösl. in W., in dem es sich schnell zersetzt. 58% (Ausbeute). Daneben entsteht *Diäthoxyiminosilican*, Kp.$_{10}$ 210—220°. — *Monochlortriäthoxysilican*, Kp. 155—159°, aus Hexaäthoxydisilicanamin u. gasförmig. HCl in Bzl., 15 Min. unter Kühlung. — *Hexamethoxydisilicanamin*, $C_6H_{19}O_6NSi_2$, Kp.$_8$ 95—97°, aus Chlortrimethoxysilican. Ähnelt der Hexaäthoxyverbindung. — *Dimethoxyiminosilican*, $C_2H_7O_2SiN$, Kp.$_{10}$ 184—185°, aus Dichlordimethoxysilican u. $NH_3$-Gas in Bzl., 30 Min. unter Kühlung. $D_{15}$ 1,021, lösl. in organ. Lösungsmm., zersetzt sich in Wasser. — *Phenyldimethoxychlorsilican*, $C_8H_{11}O_2ClSi$, Kp.$_7$ 95—97°, aus Phenyltrichlorsilican u. Methanol, erst unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad. Lösl. in Bzl., Ae. u. Chloroform; zersetzt sich mit Wasser. Liefert bei der Rk. mit $NH_3$ in Bzl. *Diphenyltetramethoxydisilicanamin*, $C_{16}H_{23}O_4NSi$. Kp.$_6$ 92—95°, $D_{15}$ 1,124. Löst sich in organ. Lösungsmm. u. zersetzt sich mit Wasser. — *Triäthoxy-N,N′-dimethylaminosilican*, $C_8H_{21}O_3NSi$, Kp. 166—167°, aus Chlortriäthoxysilican u. trockenem Diäthylamin in Bzl., 30—40 Minuten. Leicht lösl. in A., Ae.,

Bzl. u. Chlf., zersetzt sich mit Wasser. Liefert mit gasförmig. HCl in Bzl. *Monochlortriäthoxysilican.* (Gazz. chim. ital. 78. 516—23. Juni/Juli 1948. Melegnano, Lab. di sicerca dell'Ind. chim. Dort. Saronio.) Walter Simon. 980

**Otto Kruber,** *Zur Kenntnis der Phenole des Steinkohlenteerschweröls.* 3. Mitt. (2. vgl. C. 1941. I. 603.) Aus der Xylenol-Fraktion des Steinkohlenteers wurden weitere 5 Phenole isoliert, u. zwar: *2-Oxy-1-methyl-4-äthylbenzol* (I), *2-Oxy-1-methyl-5-äthylbenzol* (II), *5-Oxy-1,2,4-trimethylbenzol* (= *Pseudocumenol*) (III), *3,5-Diäthylphenol* (IV) u. *2-Oxy-diphenyl* (V). I u. II wurden nach Entfernung der hochsd. Xylenole durch Sulfieren, Auskühlen, Fraktionieren als Gemisch erhalten, das durch auswählende Sulfierung u. Rückspaltung der Sulfonsäuren getrennt wurde. In den Mutterlaugen des *Isopseudocumenols* fand sich III, in der um 250° sd. Phenolfraktion IV, in der um 280° sd. Phenolfraktion V.

Versuche: *2-Oxy-1-methyl-4-äthylbenzol* (I), $C_9H_{12}O$, aus fl., von 3,4- u. 3,5-Dimethylphenol durch Ausfrieren befreiten Xylenol-Nachlauf (Kp. 222,5—225,5°), nach dessen partieller Sulfurierung mit konz. $H_2SO_4$, wobei 3,4-Dimethylphenol als gut krist., schwerlösl. Sulfonsäure abgetrennt wurde, u. nach W.-Dest. des Filtrats von dieser, anschließender Feinfraktionierung des W.-Dampf-flüchtigen Öls (Kp. ~223°), Sulfierung des Destillats zur gut krist. *Sulfonsäure* (Kristalle aus verd. $H_2SO_4$, F. 97°), Spaltung der Sulfonsäure mit überhitztem W.-Dampf u. 70%ig. $H_2SO_4$ u. Dest.: Kp.$_{760}$ 223° (unkorr.), 610 g aus 55 kg Xylenol-Nachlauf. — *Phenylurethan*, $C_{16}H_{17}O_2N$, derbe Prismen aus A., F. 110—111°. — *p-Nitrobenzoat*, $C_{16}H_{15}O_4N$, blaßgelbe Platten aus A., F. 51—50°. — *Phenoxyessigsäure* (*2-Methyl-5-äthylphenoxyessigsäure*), $C_{11}H_{14}O_3$, lange Nadeln aus Bzn., F. 100°. — *Methyläther*, $C_{10}H_{14}O$, Kp.$_{16}$ 96°, ergibt mit $KMnO_4$ *Methoxyterephthalsäure*, F. u. Misch-F. 280 bis 282°. I ist ident. mit einem nach Morgan u. Pettet (J. Chem. Soc. [London] 1934. 418) dargestellten Präparat. — *2-Oxy-1-methyl-5-äthylbenzol* (II), $C_9H_{12}O$, aus dem Filtrat der I-Sulfonsäure nach Ausschütteln mit Bzl., Aussalzen mit NaCl, Spaltung wie bei I u. Dest., Öl von typ. Phenolgeruch, Kp.$_{760}$ 222°. — *Phenylurethan*, $C_{16}H_{17}O_2N$, Nadeln aus A., F. 104°. — *p-Nitrobenzoat*, $C_{16}H_{15}O_4N$, blaßgelbe Blättchen aus A., F. 70°. — *Phenoxyessigsäure* (*2-Methyl-4-äthylphenoxyessigsäure*), $C_{11}H_{14}O_3$, lange Nadeln aus A., F. 125—126°. — *Methyläther*, $C_{10}H_{14}O$, angenehm riechendes Öl, Kp.$_{16}$ 94°; geht mit $KMnO_4$ in *Methoxyisophthalsäure* über. — *Pseudocumenol* (*5-Oxy-1,2,4-trimethylbenzol*) (III), zu 1% aus den Mutterlaugenrückständen des Isopseudocumenols durch Umlösen aus Bzn., lange Nadeln, F. u. Misch-F. 72°, Kp.$_{760}$ 232°. — *3,5-Diäthylphenol* (IV), $C_{10}H_{14}O$, aus Xylenol-Nachlauf (Kp. 235—250°) nach Entsäuerung mit $NaHCO_3$-Lsg., Reinigung durch Vorsulfurierung mit gleicher Gew.-Menge $H_2SO_4$, Vakuum-Fraktionierung (Kp.$_{760}$ 243 bis 249°), stufenweiser Extraktion der Bzl.-Lsg. mit 4—5%ig. NaOH (Abtrennung des stärker sauren *3,4,5-Trimethylphenols*), schwertförmige Kristalle aus Bzn., F. 76°, Kp.$_{760}$ 248°, Ausbeute 200 g aus 80 kg Xylenol-Nachlauf. — *Phenylurethan*, $C_{17}H_{19}O_2N$, Nadeln aus A., F. 149°. — *p-Nitrobenzoat*, $C_{12}H_{17}O_4N$, gelbliche Kristalle aus A., F. 83°. — Methyläther, $C_{11}H_{16}O_2$, Öl, Kp.$_{16}$ 115°, ergibt mit $KMnO_4$ *5-Methoxyisophthalsäure*. — *2-Oxydiphenyl* (V), aus den zu ca. 5% in der Acenaphthen-Diphenylenoxyd-Fraktion enthaltenen „sauren Ölen" neben nicht isolierten S-haltigen Phenolen sowie α- u. β-Naphthol durch Dest. zum Rohnaphthol (Kp. 282 bis 289°) u. dessen stufenweiser Extraktion mit 5%ig. NaOH aus Bzl.-Lsg., große Prismen aus Bzn., F. u. Misch- F. 59—60°, Kp.$_{760}$ 287°, Ausbeute 9—10% des Rohnaphthols. (Chem. Ber. 81. 221—24. Mai 1948. Duisburg-Meiderich Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Wiss. Labor.) Offe. 1060

**Gunvant Chandulal Amin** und **Narsinh Muljibhai Shah,** *Untersuchungen über die Friessche Verschiebung.* 3. Mitt. *Die Friessche Verschiebung von Hydrochinonestern.* (2. vgl. Thakor u. Shah, J. Indian chem. Soc. 23. [1946.] 234.) Es wurde die Friessche Rk. an verschied. Hydrochinonestern, wie *Hydrochinondiacetat, -dipropionat, -di-* u. *-monobenzoat* systemat. untersucht. Es wurden die optimalen Bedingungen der Umlagerung dieser Ester herausgearbeitet u. als wichtigstes gefunden, daß mindestens 3,3 Mol $AlCl_3$ pro Mol Ester vorhanden sein müssen, daß die Umlagerung in Nitrobenzol nicht eintritt u. die Temp. mindestens 140° betragen muß. Bei der Umlagerung des Hydrochinondibenzoats bildeten sich neben 2-Oxy-5-benzoyloxybenzophenon noch verschied. Nebenprodukte.

Versuche: *Hydrochinondiacetat*, F. 123—124° (A.), bildete sich durch Zugabe von Acetanhydrid zu einer wss. Sodalag. von 55 g Hydrochinon innerhalb 30 Min.; 78—80 g (Ausbeute). — *Hydrochinondipropionat*, Plättchen, F. 112—113° (A.), analog in 60%ig. NaOH-Lsg. aus 11 g Hydrochinon; 15—16 g. — *Hydrochinon-*

*dibenzoat*, F. 200—201°, nach Schotten-Baumann. — *Hydrochinonmonobenzoat*, F. 162—163°, nach Witt u. Johnson (Ber. dtsch. chem. Ges. 26. [1893.] 1968). — *Hydrochinonacetophenon*, grünliche Nadeln, F. 201—202° (A.) u. *Hydrochinonpropiophenon*, Nädelchen, F. 91—92°, wurden in befriedigenden Ausbeuten (~ 50 bzw. ~ 30%) aus den entsprechenden Estern durch Friessche Umlagerung nach Thakor u. Shah (J. Indian chem. Soc. 23. [1946] 199) erhalten. Bei der Friesschen Rk. von Hydrochinondibenzoat entstanden verschied. Stoffe, die wie folgt aufgearbeitet wurden: das erhaltene Reaktionsgemisch wurde mit heißem W. ausgezogen, wobei ein Rückstand (R) hinterblieb. Der Auszug wurde auf ca. 75—80° abgekühlt, die ausfallenden Kristalle wurden als *Hydrochinonmonobenzoat*, F. 162 bis 163°, identifiziert; beim weiteren Abkühlen fiel *Hydrochinonbenzophenon*, $C_{13}H_{10}O_3$, F. 124—125°, in Form flacher Nadeln aus; positive $FeCl_3$·Rk.; aus der Mutterlauge wurde noch wenig Hydrochinon, F. 169—170°, gewonnen. Der Rückstand (R) wurde mit A. extrahiert, woraus *Monobenzoylhydrochinonbenzophenon* (I), $C_{20}H_{14}O_4$, grünliche Nadeln, F. 94—95°, isoliert wurde; $FeCl_3$-Rk. positiv; die Mutterlauge gab noch *Hydrochinonmonobenzoat*, F. 162—163°; der in A. unlösl. Rest erwies sich als *Hydrochinondibenzoat*. I-*Acetylderiv.*, $C_{22}H_{16}O_3$, Nadeln, F. 94 bis 95° (A.). I-*Benzoylderiv.*, $C_{27}H_{18}O_5$, F. 117—118°. — Zur weiteren Identifizierung wurde I mit 50%ig. $H_2SO_4$ verseift, es wurde *Hydrochinonbenzophenon*, F. 124—125°, erhalten. *Dibenzoat*, F. 117—118°. *Semicarbazon*, F. 159—160° (Zers.). *Dimethoxyderiv.*, durch Behandeln mit Dimethylsulfat, F. 51—52°. (J. Indian chem. Soc. 25. 377—83. Aug. 1948. Ahmedabad, Gujart Coll., Madhavlal Ranchhodlel Sci. Inst.) Zimmer. 1060

**E. Ziegler** und **G. Zigeuner**, *Über Phenolalkohole*. 5. Mitt. *Das Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen*. (vgl. C. 1948. E. 1597.) Voraussetzung für die an *Phenolalkoholen* (I) unter Eliminierung von Methylolgruppen festgestellte Kupplungsfähigkeit mit Diazoniumverbb. ist das Vorhandensein einer freien phenol. Hydroxylgruppe. *Phenolmethyläther des p-Kresoldialkohols* u. *Benzylalkohol* reagieren z. B. unter analogen Reaktionsbedingungen nicht in diesem Sinne. Vermutlicher Ablauf der Kupplungsrk.: 1. in Analogie zu Dimroth (Ber. dtsch. chem. Ges. 50. [1918.] 1534) Entstehung eines Diazophenolesters durch Wanderung des Azorestes u. unter gleichzeitiger Verdrängung der Methylolgruppe in Form von HCOH unter Übergang in einen Oxyazokörper. 2. Wahrscheinlicher ist die Bldg. eines Diazoesters als Zwischenstoff, da die Oxymethylgruppe eine weitaus größere Reaktionsfähigkeit als die phenol. Hydroxylgruppe besitzt. 3. Die leichte Umsetzung von Diazoniumverbb. mit I kann jedoch auch im Verh. letzterer gegenüber wss. Alkalien beruhen. 4. Auch das elektromere Verh. der Phenolationen muß näher betrachtet werden. Eine Anlagerung des Diazokations am Carbeniation an das einsame Elektronenpaar unter Bldg. eines Zwischenstoffes wäre denkbar, welcher Vorgang zwangsläufig die Abspaltung der Methylolgruppe in Form von HCOH zur Folge hätte.

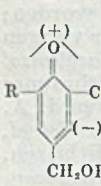
Versuche: *2-Oxy-3,5-dimethylazobenzol*, $C_{14}H_{14}ON_2$, aus 1,52 g 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol in 50 cm³ 10%ig. wss. NaOH u. Benzoldiazoniumsulfatlsg (II) unter Eiskühlung, 1,6 g ziegelrote Kristalle; aus Pyridin-W., bzw. durch Sublimation im Vakuum dunkelrote Nadeln, F. 89,5°. — *2-Acetoxy-3,5-dimethylazobenzol*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, F. 69°. — *2-Oxy-3,5-dimethyl-4'-nitroazobenzol*, $C_{14}H_{13}O_3N_3$ aus m-Xylenolalkohol u. p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung. Rotviolettfärbung, mit verd. HCl Abscheidung brauner Flocken; aus Eisessig braune Nadeln, F. 192,5°. — *2-Oxy-3,5-dimethylazobenzolsulfonsäure*, $C_{14}H_{14}O_4N_2S$, aus 1,52 g m-Xylenolalkohol u. 1,84 g Diazosulfanilsäure. Die rubinrote Lsg. gab mit HCl feine gelbe Nadeln, die aus verd. HCl, Trichloräthylen bzw. Chlf. nicht analysenrein erhalten wurden; über 110° Zers. — *2-Methoxy-3,5-dimethylazobenzolsulfonsäure-(4')*, aus der vorigen Verb. u. Dimethylsulfat, gelbe Nadeln. — *2-Oxy-3-oxymethyl-5-methylazobenzol* (III), $C_{14}H_{14}O_2N_2$, aus 1,68 g *p-Kresoldialkohol* (IV), NaOH u. II. Mit HCl rotbraunes Prod., aus A.-W. rote Nadeln vom F. 117,5°. *Diacetat*, $C_{18}H_{18}O_4N_2$, aus verd. A. oder Ligroin gelbe Nadeln, F. 81°. — *3-Methyl-5-benzol-azo-6-oxybenzaldehyd*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$, aus III u. m-nitrobenzolsulfosaurem Na in NaOH durch 4std. Erhitzen. Aus A. oder verd. Essigsäure dunkelrotbraune Nadeln vom F. 122°. *Semicarbazon*, $C_{15}H_{15}O_2N_2$, verwachsene, dnkelbraune Blättchen, aus verd. Eisessig, F. 212° (Zers.). — *3-Methyl-5-benzolazo-6-oxybenzylchlorid*, $C_{14}H_{13}ON_2Cl$, mit konz. HCl 12 Std. bei Zimmertemp., aus heißem A. unter Versetzen mit konz. HCl, orangefarbene Nadeln, F. 115°. — *2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-4'-nitroazobenzol*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$, aus IV u. p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, aus A. oder Aceton-W. rotbraune Nadeln,

F. 181°. *Diacetat*, $C_{18}H_{17}O_6N_3$, aus Cyclohexan orangerote Nadeln, F. 152,5°. — *2-Oxy-3-oxymethyl-5-methylazobenzolsulfonsäure-(4')*, aus IV u. Diazosulfanilsäure; aus verd. HCl bzw. W. seidig glänzende, orangegelbe Nadeln, Zers. bei ca. 200°. Methylierung dieses Prod. führt zu *2-Methoxy-3-oxymethyl-5-methylazobenzolsulfonsäure-(4')*; aus W. gelbe Nadeln. Durch Lösen in konz. HCl entsteht *2-Oxy-3-chlormethyl-5-methylazobenzolsulfonsäure-(4')*; aus A. u. konz. HCl dunkelrotbraune Blättchen der Zus. $C_{14}H_{13}O_4N_2SCl \cdot C_2H_5OH$. — *2-Benzolazo-4-methyl-6-p'-nitrobenzolazophenol*, $C_{19}H_{15}O_3N_5$, aus 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methylazobenzol u. p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlsg. Aus Pyridin-W., Dioxan-W. u. Cyclohexan braungelbe Nadeln, F. 167° Zers. — Der beim Kupplungsvorgang frei werdende HCOH wurde nach Entfernung der Kupplungsprodd. in den Filtraten durch Versetzen mit einer 0,5%ig. salzsauren Lsg. von 2,4-Dinitrophenylhydrazin als *Dinitrophenylhydrazon* gefällt. Aus A. gelbe Nadeln vom F. 162°. Analog wurde die Bldg. des HCOH bei der Umwandlung des m-Xylenolalkohols durch Kochen mit 5%ig. $Na_2CO_3$-Lsg. bzw. 5%ig. wss. NaOH in *2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan* nachgewiesen. (Mh. Chem. 79. 42—54. April 1948. Graz, Univ., Inst. für Organ. u. Pharmazeut. Chemie.) Rotter. 1070

**E. Ziegler** und **H. Lüdde**, *Über Phenolalkohole.* 6. Mitt. *Die Kondensation des p-Kresoldialkohols mit Phenolen in Gegenwart von Benzaldehyd und konz. Salzsäure.* (5. vgl. vorst. Ref.) In der 3. Mitt. (Ber. dtsch. chem. Ges. 77. [1944.] 731) wurde gezeigt, daß Benzaldehyd u. *p-Kresoldialkohol* (I) mit konz. HCl *6-Methyl-8-chlormethyl-2-phenyl-benzo-1,3-dioxan* (IV) gibt, wie auch andere Dioxymethylphenole. Werden hingegen äquimol. Mengen von I, Benzaldehyd u. *2,4-Dimethylphenol* (II) in Ggw. von 9n HCl 2 Std. erhitzt, erhält man *6-Methyl-8-[2'-oxy-3',5'-dimethylbenzyl]-2-phenyl-benzo-1,3-dioxan* (III). Der Reaktionsverlauf ist voraussichtlich folgender: Bei Einw. von konz. HCl auf I entsteht sehr rasch *2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol*; als Zwischenprod. entsteht bei dieser Rk. *2-Chlormethyl-4-methyl-6-oxymethylphenol*, das unter Anlagerung von Benzaldehyd über das Halbacetal in IV übergeht. Durch Kondensation mit II, die unter HCl-Abspaltung erfolgen muß, entsteht als Endprod. III.

Versuche: III, $C_{24}H_{24}O_3$, a) aus I, Benzaldehyd, II u. 9n HCl, 2 Std. auf kochendem Wasserbade, b) IV u. II 2 Std. auf 100° erhitzen, c) in HCOH (30%) u. konz. HCl bis zur Sättigung HCl einleiten u. p-Kresol, Benzaldehyd u. II zugeben, 2 Std. auf 100° erhitzen, III aus A. Blättchen, F. 185,5°. — *6-Methyl-8-[2'-acetoxy-3',5'-dimethylbenzyl]-2-phenylbenzo-1,3-dioxan*, $C_{26}H_{26}O_4 \cdot C_2H_5OH$, Nadeln aus A., F. 150,5°. — *6-Methyl-8-[2'-benzoyloxy-3',5'-dimethylbenzyl]-2-phenylbenzo-1,3-dioxan*, $C_{31}H_{28}O_4$, aus $CCl_4$ Blättchen, F. 198°. — *6-Methyl-8-[4'-oxy-3',5'-dimethylbenzyl]-2-phenyl-benzo-1,3-dioxan*, $C_{24}H_{24}O_3$, aus I, Benzaldehyd u. 2,6-Dimethylphenol (V) oder aus IV u. V, aus A. Nadeln, F. 187,7°. — *6-Methyl-8-[4'-acetoxy-3',5'-dimethylbenzyl]-2-phenyl-benzo-1,3-dioxan*, aus A. Nadeln vom F. 148° der Zus. $C_{26}H_{26}O_4 \cdot C_2H_5OH$. — *6-Methyl-8-[4'-benzoyloxy-3',5'-dimethylbenzyl]-2-phenyl-benzo-1,3-dioxan*, $C_{31}H_{28}O_4$, aus $CCl_4$, F. 195—196°. — *6-Methyl-8-[N-phenylmethylamin]-2-phenyl-benzo-1,3-dioxan*, $C_{22}H_{21}O_2N$, aus IV u. Anilin in Bzl., aus A. gefiederte Blättchen, F. 112,2°. — *Nitrosamin*, $C_{22}H_{20}O_3N_2$, aus A. gelblichgrüne Stäbchen, F. 95°. (Mh. Chem. 79. 55—60. April 1948.) Rotter. 1070

**G. Zigeuner** und **E. Ziegler**, *Über Phenolalkohole.* 7. Mitt. *Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen.* (6. vgl. vorst. Ref.) Phenolmonoalkohole verhalten sich im allgemeinen gegenüber Diazoniumverbb. genau so wie Phenole. Sind mehrere Methylolgruppen vorhanden, können diese mitunter stufenweise unter HCOH-Abspaltung verdrängt werden. Das elektromere Verh. der Phenolationen wird für diese Erscheinung als am wahrscheinlichsten angesehen. In Erweiterung der Unterss. (vgl. vorvorst. Ref.) wird hier die Kupplungsfähigkeit von *o, p-Phenoldialkoholen*, wie *o-Kresol*-(I) u. *Guajacoldialkohol* (II), untersucht. Auch hier zeigte sich die schon am Saligenin beobachtete größere Reaktionsfähigkeit der p-Stelle. Der Ersatz der zweiten Methylolgruppe gelang, selbst bei Anwendung des reaktionsfähigeren p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids, nicht. Auch an diesen Beispielen ist der Zusammenhang zwischen Kupplungsfähigkeit u. Diphenylmethan-Bldg. in alkal. Medium erkennbar. Bldg. der o-Benzolazoderivv. wurde nicht beobachtet, ein Zeichen, daß die p-chinoide Form bevorzugt erscheint (III).



III

Versuche: *2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzylalkohol*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$, aus I, 10%ig. NaOH u. Benzoldiazoniumsulfatlsg., aus Cyclohexan orangefarbene Nadeln, F. 95°.

— *2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzaldehyd*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$, aus dem vorerwähnten Alkohol u. m-nitrobenzolsulfosaurem Na, aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 76°. — *2-Oxy-3-methoxy-5-benzolazobenzylalkohol*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$, aus II wie oben, aus Bzl. goldgelbe Blättchen, F. 122,4°. *Diacetat*, $C_{18}H_{18}O_5N_2$, Nadeln, aus verd. Essigsäure, F. 80°. — *2-Oxy-3-methoxy-5-benzolazobenzaldehyd*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, aus dem vorerwähnten Alkohol wie oben, aus Eisessig orangefarbene Nadeln, F. 150° oder durch Kuppeln von o-Vanillinaldehyd in NaOH mit Benzoldiazoniumsulfat, Misch-F. 151,6°. (Mh. Chem. 79. 89—91. Juni 1948.) Rotter. 1070

**G. Zigeuner** und **E. Ziegler**, *Über Phenolalkohole.* 8. Mitt. *Verätherungsreaktionen.* (7. vgl. vorst. Ref.) Beim Vers., 2-Oxy-3-benzolazo-5-methylbenzylalkohol (I) zu benzoylieren, wurde beobachtet, daß aus 1 Mol I u. 1 Mol methylalkoh. NaOH mit Benzoylchlorid das *Monobenzoat, 2-Oxy-5-methyl-3-benzolazobenzylbenzoat* (II), entsteht, während sich aus 1 Mol I u. 2 Mol Lauge u. Benzoylchlorid das *Dibenzoat des 2-Oxy-3-benzolazo-5-methylbenzyl-alkohols* (III) bildet. Alkoholbenzoate verhalten sich Alkalien gegenüber wie Pseudohalogenide u. gehen leicht in *Chinonmethide* über. Diese Neigung scheint gemildert, denn Behandeln mit alkoh. NaOH führt zum Äther.

Versuche: II, $C_{21}H_{18}O_3N_2$, aus I wie oben beschrieben oder aus Benzolazophenolpseudochlorid u. Na-Benzoat, aus A. rubinrote Blättchen, F. 109°. — III, $C_{28}H_{22}O_4N_2$, aus dem Na-Phenolat des I oder aus I orangegelbe Blättchen, F. 138°. Die Trennung von Mono- u. Dibenzoat kann mechan. ausgeführt werden. — *2-Oxy-3-benzolazo-5-methylbenzyläthyläther*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, a) aus II oder aus III, oder aus 2-Oxy-3-benzolazo-5-benzylchlorid, Nadeln, F. 53,5° aus Pyridin-Wasser. — *2,6-Dibenzoyloxymethyl-4-methylphenol*, $C_{23}H_{20}O_5$, aus 2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 68,5—69°. — *2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzyläther*, $C_{18}H_{22}O_3$, aus Xylenolalkohol u. 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylchlorid, oder aus Xylenolalkohol, Bzl., Aceton u. HCl, Nadeln aus Ligroin, F. 99 bis 100°. (Mh. Chem. 79. 100—105. Juni 1948.) Rotter. 1070

**E. Ziegler**, *Über Phenolalkohole.* 9. Mitt. *Die Zwischenstoffe bei der Darstellung von Novolaken.* (8. vgl. vorst. Ref.) Bei der Kondensation von Phenolen, Formaldehyd u. Säuren entstehen die sogenannten „Novolake", wobei folgender Reaktionsverlauf wahrscheinlich ist: Die prim. auftretenden Phenolalkohole bilden sofort mit HCl Chlormethylphenole, die sich sek. mit Phenolen unter Abspaltung von HCl verknüpfen. Neben mit —$CH_2$-Brücken verknüpften Verbb. sind auch *Benzo-1,3-dioxan-Abkömmlinge* zu erwarten.

Versuche: (Bearbeitet mit Roland Zwirn): *2,6-Bis-[4'-oxy-benzyl]-p-kresol*, $C_{21}H_{20}O_3$, aus 4-Methyl-2,6-dichlormethylphenol u. Phenol, aus Essigsäure Nadeln, F. 213—214°. — *Triacetat*, $C_{27}H_{26}O_6$, aus Methanol F. 118°. — *2-Methyl-4,6-dichlormethylphenol*, $C_9H_{10}OCl_2$, aus 2-Methyl-4,6-dioxymethylphenol u. HCl, aus Ligroin Nadeln, F. 68°. — *2,4-Bis-[2'-oxy-3',5'-dimethylbenzyl]-o-kresol*, $C_{25}H_{28}O_3$, aus 2-Methyl-4,6-dichlormethylphenol u. 2,4-Dimethylphenol, aus A. Nadeln, F. 158°. — *2,3,5,6-Tetrachlormethylhydrochinon*, $C_{10}H_{10}O_2Cl_4$, aus 2,3,5,6-Tetraoxymethylhydrochinon u. HCl, aus Bzl., Tauch-F. 193°. — *2,3,5,6-Tetrakis-[2'-oxy-3',5'-dimethylbenzyl]-hydrochinon*, $C_{43}H_{46}O_6$, aus der Chlorverb. u. 2,4-Dimethylphenol, aus Dioxan-W. Blättchen, F. 271,5°. — *Hexaacetat*, $C_{54}H_{58}O_{12}$, F. 275—276°. — *2,3,5,6-Tetrakis-[2'-Oxy-5'-methylbenzyl]-hydrochinon*, $C_{38}H_{38}O_6$, aus der Chlorverb. u. p-Kresol, aus A.-W. Blättchen, F. 266°. *Hexaacetat*, $C_{50}H_{50}O_{12}$, aus A.-W. Blättchen, F. 222°. — *2,3,5,6-Tetrakis-[2-oxy-5-chlorbenzyl]-hydrochinon*, $C_{34}H_{30}O_6Cl_4$, aus der Chlorverb. u. p-Chlorphenol, aus Pyridin-W. Stäbchen, Mol.-Verb., F. 132°, aus A. Blättchen, F. 273—274°. (Mh. Chem. 79. 142—47. Juni 1948.)

Rotter. 1070

**E. Ziegler** und **H. Lüdde**, *Über Phenolalkohole.* 10. Mitt. *Einführung von Rhodangruppen.* (9. vgl. vorst. Ref.) Für die Einführung von Rhodangruppen in Phenolalkohole wird von Vff. ein günstigerer Weg, als bisher bekannt (vgl. von Auwers [1901] u. Stephani [1901]), gefunden. Da die HSCN bezüglich ihrer Dissoziationkonstante u. in ihrem chem. Verh. den Halogenwasserstoffsäuren sehr nahe steht, mußte die Bldg. von Rhodanmethylphenolen durch direkte Einw. von HSCN auf Oxymethylphenole möglich sein. Verss. mit wss. Lsgg. von *p-Kresoldialkohol* (I), KSCN u. HCl bei 70° ergeben, daß sich bei kurzer Reaktionszeit, 1—2 Min., das *2-Rhodanmethyl-4-methyl-6-oxymethylphenol* (II) mit 85% (Ausbeute) neben *2,6-Dirhodanmethyl-4-methylphenol* (III) mit 5% bildet, während sich das Gleichgew. bei längerer Einw. von HSCN wie folgt ändert: 5 Min. 37% II, 20% III; 10 Min. 20% II, 47% III; 15 Min. 11% II, 41% III; 20 Min. 1,1% II,

35% III; über 20 Min. Verharzung. Die Einführung der Rhodangruppen gelingt genauso gut mit der entsprechenden Menge $H_2SO_4$; daß die genannten Mineralsäuren nicht in die Rk. eingreifen, geht aus einem positiven Vers. mit reiner HSCN hervor.

Versuche: II, $C_{10}H_{11}OSCN$, aus Cyclohexan F. 86°. Mit $FeCl_3$-Lsg. intensive Blaufärbung. — *6-Methyl-8-rhodanmethyl-2-phenylbenzo-1,3-dioxan*, $C_{17}H_{15}O_2NS$, aus II, Benzaldehyd u. 9n HCl; aus A. Kristalle, F. 111,5°. — *2-Rhodanmethyl-4-methyl-6-chlormethylphenol*, $C_{10}H_{10}OSNCl$, aus II in Aceton u. HCl, 1—2 Min. auf 50°, aus PAe zu Sternchen verwachsene Nadeln, F. 103°, Zers. mit wss. Alkalien. — *2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol*, $C_9H_{10}Cl_2$, durch Einleiten von HCl in II, F. 86°. Die Verseifung von II führt zu I, F. 129—130°. — III, $C_{11}H_{10}OS_2N_2$, aus A. Nadelbüschel, F. 132°. Mit $FeCl_3$ intensive Rotfärbung. — *2,6-Bis-[2-oxy-5-methylbenzyl]-p-kresol*, aus III u. p-Kresol unter HSCN-Entwicklung, F. 213—214° aus Eisessig. (Mh. Chem. 79. 316—21. Aug. 1948.) Rotter. 1070

**E. Ziegler** und **G. Zigeuner**, *Über Phenolalkohole.* 11. Mitt. *Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen.* (10. vgl. vorst. Ref.) Um das Verh. von Phenolalkoholen, die außer der Methylolgruppe (vgl. 5. Mitt., vorst. Reff.) noch reaktionsfähige H-Atome in o- bzw. p-Stellung zur phenol. Hydroxylgruppe tragen, gegenüber Diazoniumverbb. zu studieren, werden Verss. mit Saligeninen u. Orientierungsverss. mit Phenolalkoholen durchgeführt. Aus letzteren wird erkannt: Mit Diazoniumverbb. kuppeln sehr leicht: *Eugenotinalkohol, 2,6-Dimethylol-4-methoxyphenol, 2-Oxy-3,5,6-trimethylbenzylalkohol, p-Cyclohexylphenol-, p-n-Butylphenol-, p-tert.-Butylphenol-* u. *-p-Äthylphenoldialkohol* sowie *Dimethylolverbb. der p-Kresolzweikern-* u. *p-Kresoldreikernverbb.* sowie *Härtungsprodd.*, die durch Erhitzen von *p-tert.-Butylphenoldialkohol* erzeugt wurden. Zögernd kuppeln: *p-Chlorphenoldialkohol, Bromsaligenin, 2-Oxy-2-oxymethyl-5-methylazobenzol*, ferner *2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzyläther* u. *2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan.* Keine merkliche Kupplung tritt ein bei: *3,5-Dichlor-* u. *3,5-Dibrom-2-oxybenzylalkohol.* Methylolgruppen werden bes. leicht verdrängt, wenn die Gesamtzahl der einsamen Elektronenpaare der phenol. Hydroxyl- u. Oxymethylgruppe zugeordnet scheint. Bevorzugt wird in p-Stellung gekuppelt. Einführung von negativierenden Substituenten vermindert die Kupplungsfähigkeit bzw. hebt sie auf.

Versuche: *2-Oxy-5-methylazobenzol*, $C_{13}H_{12}ON_2$, aus p-Methylsaligenin u. Benzoldiazoniumsulfatlsg.; aus Pyridin-W. goldfarbene Blättchen, F. 107°. *2-Oxy-5-benzolazobenzaldehyd*, $C_{13}H_{10}O_2N_2$, aus Benzolazosaligenin u. m-nitrobenzolsulfosaurem-Na, F. 128°. — *p-Nitrobenzolazosaligenin*, $C_{13}H_{11}O_4N_3$, aus Saligenin u. p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlsg., aus Trichloräthylen hellrote Nadeln, F. 163°. — *4-Brom-6-p'-nitrobenzoazophenol*, $C_{12}H_8O_3N_3Br$, aus p-Bromsaligenin wie oben, aus Trichloräthylen gelbe Nadeln, F. 151,5°, 30% Ausbeute. (Mh. Chem. 79. 358—62. Okt. 1948.) Rotter. 1070

**Kenneth M. Campbell, Barbara K. Campbell** und **Sr. Eleanor Marie Salm**, *Derivate niederer aliphatischer Amine.* Zur Best. der bei der CaO-Spaltung von Äthylenaminen (vgl. C. 1946. II. 205) anfallenden, niederen, aliphat. Amine, die in salzreicher u. ketonhaltiger wss. Lsg. in einer Konz. von 5—10% vorliegen, durch Umwandlung in gut krist., W.-unlösl., leichtidentifizierbare Verbb. wurden unter analogen Bedingungen getestet: Arylisocyanate, Phenyl- u. o-Tolylisothiocyanat, p-Methoxyphenyl- u. α-Naphthylisothiocyanat, niedere Säurechloride, 2,4-Dinitrobenzolsulfonylchlorid, 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, p- u. m-Nitrobenzolsulfonylchlorid u. β-Naphthalinsulfonylchlorid. Nur die letzten drei waren verwendbar, die übrigen lösten sich nicht in W., bildeten keine krist. Verbb. oder reagierten nicht bei dieser Konzentration. Von Diisopropylamin u. Di-sek.-butylamin ließen sich keine Derivv. herstellen (ster. Hinderung).

Versuche: Nachst. N-substituierte *p-Nitro-, m-Nitro-benzolsulfonamide* u. *β-Naphthalinsulfonamide* entstanden aus 5%ig. Aminlsg. u. dem entsprechenden Sulfonylchlorid in 10%ig. KOH-Lsg.; sek. Amine filtriert u. krist. aus A.; prim. Amine filtriert, angesäuert u. Nd. rekristallisiert: N-substituierte *p-Nitrobenzolsulfonamide*, FF., der entsprechenden *m-Nitrobenzolsulfonamide* in ( ), die der *β-Naphthalinsulfonamide* in [ ]: *Methyl*, F. 110—111°(117—118°) [105—106°]. — *Dimethyl*, F. 92—93° (73—74°) [Öl]. — *Äthyl*, F. 105—106° (77—78°) [81—82°]. — *Diäthyl*, F. 134—135° (65—66°) [83—84°]. — *n-Propyl*, F. 84—85° (59—60°) [73—74°]. — *iso-Propyl*, F. 114—115° (64—65°) [100—101°]. — *Di-n-propyl*, F. 86 bis 87° (59—60°) [Öl]. — *Di-isopropyl*, F. 340°, Zers. (320° Zers.) [Öl]. — *n-Butyl*, F. 81—82° (55—56°) [54—55°]. — *sek.-Butyl*, F. 55—56° (59—60°) [66—67°]. —

*Di-sek.-butyl*, F. 320° Zers., (320° Zers.) [keine Verb.]. — *Di-isobutyl*, F. 91—92° (87—88°) [81—82°]. (Proc. Indian. Acad. Sci. **57**. 97—100. 1948.)
Lehwald. 1090

**H. J. Backer** und **G. J. de Jong**, *Die Eigenschaften der Sulfonylgruppe.* 2. Mitt. *Die Isomerisierung von Allylbenzylsulfon zu Propenylbenzylsulfon.* (1. vgl. C. **1948**. E. 1583.) Die Isomerisierung von Allylbenzylsulfon (I) zu *Propenylbenzylsulfon* (II) gelingt in Ggw. genügend bas. tert. Amine bei 120° oder in sd. A.; als Mechanismus für diese Isomerisierung wird angenommen, daß zunächst ein Proton von der α-Methylengruppe von I an das tert. Amin abgegeben wird, das entstehende Anion kann in zwei mesomeren Formen reagieren, von denen die zweite bei der Wiederanlagerung des Protons II liefert: $I + R_3N \rightarrow CH_2{=}CH{-}\overline{C}H{-}SO_2CH_2C_6H_5 + R_3\overset{+}{N}H$; $CH_2{=}CH{-}\overline{C}H{-}SO_2CH_2C_6H_5 \leftrightarrow \overline{C}H_2{-}CH{=}CH{-}SO_2CH_2C_6H_5$; $\overline{C}H_2{-}CH{=}CH{-}SO_2CH_2C_6H_5 + R_3\overset{+}{N}H \rightarrow II + R_3N$. Wird II mit A. in Ggw. von $NaOC_2H_5$ oder mit Phenol in Ggw. von $NaOC_6H_5$ oder mit Piperidin behandelt, so findet Anlagerung in β-Stellung statt, u. zwar dürfte der Anlagerung die Isomerisierung von I zu II vorausgehen, da aus II dieselben Prodd. entstehen, u. da bei der Rk. von I mit Phenol II als Nebenprod. gefunden wurde. In neutraler oder saurer Lsg. ist die Addition polarer Reagentien an I schwer zu bewerkstelligen, so konnte keine Anlagerung von HBr, BrCN oder Phenol (ohne Na) bewirkt werden, dagegen gelang die Rk. mit HJ; hierbei entstand ein Gemisch von β- u. γ-*Jodid*, von denen das γ-Jodid durch Einleiten von $NH_3$ nicht verändert wird, während das β-Jodid HJ zu II abspaltet. Durch therm. Analyse des Syst. γ-/β-Jodid wurde festgestellt, daß der F. des ursprünglich erhaltenen Gemischs der Zus. 83% β- u. 17% γ-Jodid entspricht. — I lagert in $CCl_4Br_2$ an, II nicht.

Versuche: *Benzylthiol* (*Benzylmercaptan*), Kp. 195°, aus Benzylchlorid u. Thioharnstoff. — *Allylbenzylsulfid*, $Kp._{13}$ 117—118°, durch Überführung vorst. Verb. mit NaOH in A. auf dem Wasserbad in die Na-Verb., Versetzen mit Allylchlorid in der Kälte u. 10 Min. Erwärmen; 83% (Ausbeute). — *Allylbenzylsulfon* (I), F. 63—64° (A.), durch Oxydation vorst. Verb. in $CH_3COOH$ mit 33%ig. $H_2O_2$ zunächst unter Kühlung mit Eis/NaCl, dann während 10 Std. bei Raumtemp. u. schließlich unter allmählichem Erwärmen auf 90°; 85%. — *Propenylbenzylsulfon* (II), F. 83—84° (A.), aus I a) durch 6std. Erhitzen mit Triamylamin auf 120°; 50%; b) durch 8std. Kochen mit Triamylamin in A.; 45%; c) durch 16std. Kochen mit N-Benzylpiperidin in A.; 45%. — *γ-Jodpropylbenzylsulfon*, $C_{10}H_{13}O_2JS$, F. 130—131° (A.). 1std. Erhitzen von I mit 57%ig. HJ u. Gießen auf Eis lieferte 70% Gemisch von β- u. γ-Jodid (F. ~96°), in dessen Lsg. in absol. A. $NH_3$ in der Wärme eingeleitet wurde; beim Abkühlen krist. das γ-Jodid aus; 15%; aus der Mutterlauge durch Eindampfen II. — *γ-Oxypropylbenzylsulfon*, F. 128°, durch Behandlung vorst. γ-Jodids mit Ag-Acetat u. Hydrolyse des gebildeten Acetats mit NaOH. — *β-Äthoxypropylbenzylsulfon* (III), $C_{12}H_{18}O_3S$, F. 64,5—65,5°, a) durch 1std. Kochen von I mit einer Lsg. von Na in absol. A., Neutralisation mit HCl, Einengen, Zugabe von Aceton u. Abfiltrieren von NaCl; aus A. monokline Prismen; b) ebenso aus II. — *β-Oxypropylbenzylsulfon*, F. 98°, durch Ätherspaltung von III mit HJ. — *β-Phenoxypropylbenzylsulfon*, $C_{16}H_{18}O_3S$, F. 116—117° (A.), durch Lösen von Na u. I in geschmolzenem Phenol, 20—30 Min. Erhitzen auf 120—130°, Zugabe von W. u. HCl, Entfernen des überschüssigen Phenols u. Aufnehmen des gebildeten Öls in warmem A.; 32%; aus der Mutterlauge 7,5% II. — *β-Piperidinopropylbenzylsulfon* (IV), $C_{15}H_{17}O_2NS$, F. 83°, a) durch 1std. Kochen von I mit Piperidin; 95%; b) ebenso aus II; ~100%. — Die kristallograph. Daten von III wurden (mit Trap) bestimmt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **67**. 884—93. Nov. 1948. Groningue, Univ., Labor de chim. organ.) Spaeth. 1090

**A. B. Sen** und **V. S. Misra**, *Untersuchungen über die Friessche Umlagerung.* 1. Mitt. Es wird erstmalig die Friessche Rk. mit Phenolestern u. Estern substituierter Phenole von ungesätt. aliphat. Carbonsäuren erfolgreich durchgeführt. Hierbei geben die Ester der α, β-Hexensäure u. die der β-Isopropylacrylsäure im sogenannten Backverfahren die entsprechenden o-Oxyketone; dagegen gelang es nicht, Ester der Ölsäure der Friesschen Rk. zu unterziehen.

Versuche: *α, β-Hexensäure* (I), F. 31—32°, aus 54 g n-Butyraldehyd, Malonsäure u. Pyridin durch 6std. Erhitzen auf dem Wasserbad (bis zur Beendigung der $CO_2$-Entw.), danach wurde vom Pyridin abdest. u. I aus dem Reaktionsgemisch durch Zugabe von 50%ig. $H_2SO_4$ gefällt; 65 g (Ausbeute). *Chlorid*, $Kp._{40}$ 59°, mit $SOCl_2$; 70 g. *Amid*, $C_6H_{11}ON$, F. 98—99° (W.) (Letch u. Linstead, J. chem.

Soc. [London] 1932. 449. F. 122°), aus dem Chlorid u. konz. $NH_3$. — *β-Isopropylacrylsäure* (II), Kp.$_5$ 115°, wie vorst. aus Isobutyraldehyd, Malonsäure u. Pyridin. *Chlorid*, Kp.$_{40}$ 65°. *Amid*, $C_6H_{11}ON$, F. 71—72°. — *Ölsäure*(III)*-chlorid*, Kp.$_1$ 116°. — Die nachst. Ester wurden aus Säurechloriden u. den entsprechenden Phenolen durch Erhitzen auf dem Wasserbade, bis zur Beendigung der HCl-Entw., hergestellt. Zur Reinigung wurde im Vakuum dest.; durchschnittliche Ausbeuten 65—75%: I-*Phenylester*, $C_{12}H_{14}O_2$, Kp.$_{13}$ 182°. I-*o-Kresylester*, $C_{13}H_{16}O_2$, Kp.$_6$ 157°. I-*m-Kresylester*, $C_{13}H_{16}O_2$, Kp.$_{15}$ 176°. I-*p-Kresylester*, $C_{13}H_{16}O_2$, Kp.$_2$ 149°; *Ester* des *Resorcinmonomethyläthers*, $C_{13}H_{16}O_3$, Kp.$_1$ 152°. *Ester* des *Hydrochinonmonomethyläthers*, $C_{14}H_{18}O_3$, Kp.$_{12}$ 183°. — II-*Phenylester*, $C_{12}H_{14}O_2$, Kp.$_4$ 119°. II-*o-Kresylester*, $C_{13}H_{16}O_2$, Kp.$_4$ 153°. II-*m-Kresylester*, $C_{13}H_{16}O_2$, Kp.$_1$ 128°. II-*p-Kresylester*, $C_{13}H_{16}O_2$, Kp.$_2$ 134°. — III-*o-Kresylester*, $C_{25}H_{40}O_2$, Kp.$_5$ 191°. III-*m-Kresylester*, $C_{25}H_{40}O_2$, Kp.$_4$ 249°. III-*p-Kresylester*, $C_{25}H_{40}O_2$, Kp.$_{13}$ 230°. Einige der vorst. Ester wurden nach Fries mittels $AlCl_3$ u. Erhitzen auf ca. 100° umgelagert; die entstandene rötliche M. wurde mit verd. HCl zers., das abgeschiedene Öl mit Ae. extrahiert u. im Vakuum dest.; die nachst. aufgeführten o-Oxyketone wurden als solche durch positive $FeCl_3$-Rk. u. positiven Pyman-Test (J. chem. Soc. [London] 1930. 280) identifiziert; als *2,4-Dinitrophenyl-hydrazone* wurden identifiziert: *1-[2'-Oxyphenyl]-hexen-(2)-on-(1)*, $C_{18}H_{18}O_5N_4$, Kp.$_1$ 136°. *1-[2'-Oxy-6'-methylphenyl]-hexen-(2)-on-(1)*, $C_{19}H_{20}O_5N_4$, Kp.$_4$ 149°. *1-[2'-Oxy-3'-methylphenyl]-hexen-(2)-on-(1)* $C_{19}H_{20}O_5N_4$, Kp.$_1$ 144°. *1-[2'-Oxy-4'-methylphenyl]-hexen-(2)-on-(1)*, $C_{19}H_{20}O_5N_4$, Kp.$_1$ 152°. *1-[2'-Oxy-3'-methoxyphenyl]-hexen-(2)-on-(1)*, $C_{19}H_{20}O_6N_4$, Kp.$_{11}$ 131°. *1-[2'-Oxy-4'-äthoxyphenyl]-hexen-(2)-on-(1)*, $C_{20}H_{22}O_6N_4$, Kp.$_{13}$ 170°. *1-[2'-Oxyphenyl]-4,4-dimethylbuten-(2)-on-(1)*, $C_{18}H_{18}O_5N_4$, Kp.$_1$ 91°. *1-[2'-Oxy-6'-methylphenyl]-4,4-dimethylbuten-(2)-on-(1)*, $C_{19}H_{20}O_5N_4$, Kp.$_2$ 78°. *1-[2'-Oxy-3'-methylphenyl]-4,4-dimethylbuten-(2)-on-(1)*, $C_{19}H_{20}O_5N_4$, Kp.$_4$ 89°. *1-[2'-Oxy-4'-methylphenyl]-4,4-dimethylbuten-(2)-on-(1)*, $C_{19}H_{20}O_5N_4$, Kp.$_2$ 81°. (J. Indian chem. Soc. 25. 393—96. Aug. 1948. Lucknow, Indien, Univ., Chem. Dep.) Zimmer. 1160

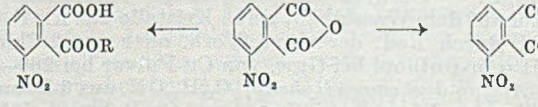
**Lester P. Kuhn** und **Alsoph H. Corwin**, *Das Verhalten organischer Säuren und Ester in Schwefelsäure.* Organ. Säuren u. Ester können in $H_2SO_4$-Lsg. auf zwei verschied. Weisen ionisieren: einmal kann „Kationisierung" erfolgen

$$RCOOR' + H_2SO_4 \rightarrow RCOOR'H^+ + HSO_4^-,$$

der durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmte van 't Hoffsche i-Wert liegt bei diesen Verbb. bei 2, beim Eingießen in W. oder A. wird die Verb. unverändert wiedergewonnen; zum anderen beobachtet man auch „Acylierung" $RCOOR' + 3H_2SO_4 \rightarrow RCO^+ + H_3O^+ + R'OSO_3H + 2HSO_4^-$, hier ist der i-Wert bei $R' = H$ ~4, bei $R' =$ Alkyl bei 5; bei Eingießen in W. entsteht aus dem Ester die Säure, bei Eingießen in den Alkohol R''OH der Ester RCOOR''. Vff. haben nun folgende Ester aus den Säuren u. Alkoholen bei Ggw. von p-Toluolsulfonsäure dargestellt: *Äthylbenzoat*, *Chloräthylbenzoat* (Kp.$_1$ 105°), *Trichloräthylbenzoat* (Kp.$_1$ 106 bis 107°; $D_4^{25}$ 1,352; $n_D^{25}$ 1,5343), *Cellosolvebenzoat* (Kp.$_5$ 106—107°), *Cellosolve-p-Chlorbenzoat* (Kp.$_1$ 131°, $D_4^{25}$ 1,160, $n_D^{25}$ 1,5130), *Cellosolve-3,4-dichlorbenzoat* (Kp.$_1$ 159—160°, $D_4^{25}$ 1,250, $n_D^{25}$ 1,5272), *Cellosolve-p-nitrobenzoat* (Kp.$_{35}$ 218°), *Anissäuremethylester* (F. 48°), *Anissäureäthylester* (Kp.$_1$ 122°), *Anissäurechloräthylester* (Kp.$_1$ 155°, $D_4^{25}$ 1,222, $n_D^{25}$ 1,5421), *Anissäurecellosolveester* (Kp.$_1$ 140°, $D_4^{25}$ 1,094, $n_D^{25}$ 1,5142), *Äthylacetat*, *Chloräthylacetat* (Kp.$_{61}$ 73°), *Cellosolveacetat* (Kp.$_{760}$ 154°), *Trichloräthylacetat* (Kp.$_{24}$ 71°), *Chloressigsäurechloräthylester* (Kp.$_{20}$ 100°), *Chloressigsäurecellosolveester* (Kp.$_{20}$ 108°, $D_4^{25}$ 1,133, $n_D^{25}$ 1,4374). Das Ausmaß ihrer Acylierung in $H_2SO_4$ wurde durch Eingießen der Lsg. in W. in Best. der freien Säure sowie durch Messung ihrer i-Werte bestimmt; ebenso wurden diese Verss. bei Benzoesäure u. Anissäure selbst durchgeführt. Nach ihren Ergebnissen erleichtern elektronenanziehende Gruppen im Alkoholrest u. elektronenabstoßende Gruppen im Säurerest des Esters die Acylierung, während elektronenanziehende Gruppen im Säurerest die Acylierung hindern. Auch bei den aliphat. Estern wurden hier zum erstenmal Acylierung nachgewiesen, ebenso bei den aromat. Säurederivv. ohne o-ständige Gruppen. Anissäurederivv. (I) zeigen im Gegensatz zu Estern der 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure (II) Acylierung. Während bei I die Methoxygruppe in einer Ebene mit dem Ring liegt u. deshalb Resonanzeffekte ausüben kann, ist bei II diese conplanare Lage durch die beiden benachbarten $OCH_3$-Gruppen gehindert, Resonanz kann daher nur beschränkt eintreten, es tritt keine Negativierung der Säuregruppe u. daher auch keine Acylierung in $H_2SO_4$ auf. — Die untersuchten Ester unterscheiden sich in ihrer Acylierung von früher beschriebenen Verbb., ihre i-Werte liegen zwischen 3 u. 4; beim Eingießen

in Methanol bildet sich aus ihnen nicht der Methylester der Säure, sondern die freie Säure selbst. Vff. nehmen daher an, daß das aus diesen Verbb. entstehende Acylion unbeständig ist u. mit einem Bisulfation ein Acylsulfat bildet: $RCO^+ + HSO_4^- \rightarrow RCOOSO_3H$. Diese Acylsulfate zerfallen mit Methanol unter Bildung der freien Säure. Zum Nachweis der kurzlebigen Acylionen haben Vff. das Verf. von Newman u. Gildenhorn (C. 1948. II. 28.) angewandt: sie gaben zu einer Lsg. von Na-Azid in $H_2SO_4$ den betr. Ester bei 0° u. maßen das Vol. des nach 1 Std. entwickelten Gasgemisches ($N_2$ u. $CO_2$). Bei *Benzoesäure* stimmen ihre Ergebnisse nicht mit denen Newmans überein; Vff. führen das auf die andere Reihenfolge in der Anwendung der Reagentien (dort erst Säure, dann $NaN_3$) zurück. Falls die Meth. daher richtige Werte liefert, bildet auch Benzoesäure ein unbeständiges Acylion. — Außer den angeführten Einfll. ist auch die Basizität des Esters für das Ausmaß der Acylierung wichtig. In Übereinstimmung mit dem von Day u. Ingold angenommenen Mechanismus (C. 1942. II. 1777.) tritt zunächst Kationisierung ein, das Kation zerfällt dann nach $RCOOR'H^+ \rightarrow RCO^+ + R'OH$, $R'OH + 2H_2SO_4 \rightarrow R'OSO_3H + H_3O^+ + HSO_4^-$. Dieser Mechanismus erklärt die geringe Acylierung bei *Cellosolvechloracetat* u. *Cellosolvedichlorbenzoat*, sowie den hemmenden Einfl. von $NaHSO_4$ auf die Acylierung. — Das Adsorptionsspektr. vom Äthylbenzoat in Hexan u. konz. $H_2SO_4$ ist angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3370—75. Okt. 1948. Baltimore, Mo., The Johns Hopkins Univ.) Kreszе. 1200

**H. de Graef** und **J. Pierret**, *Die Einwirkung von 3-Nitrophthalsäureanhydrid auf Alkohole.* Da die Bldg. gut charakterisierter saurer Ester der *3-Nitrophthalsäure* (I) durch Einw. von *3-Nitrophthalsäureanhydrid* (II) auf Alkohole selbst in Ggw. großer Mengen W. leicht verläuft, wird die Umsetzung von I mit prim. u. sek. Alkoholen quantitativ verfolgt u. die qualitative Trennung von Alkoholmischungen geprüft. — I, $C_8H_5O_6N$, F. 217° (W.), aus Phthalsäureanhydrid in konz. $H_2SO_4$ mit $HNO_3$ (D. 1,52), Ausbeute 33,6%. II, $C_8H_3O_5N$, F. 164,5°, aus I mit sd. Essigsäureanhydrid, aus der mit Bzl. versetzten Eisessiglösung. — Bei der quantitativen Verfolgung der Veresterung von gesätt. II-Lsgg. in Aceton bzw. Methyläthylketon + Bzl. (1 : 1) mit überschüssigen, während der Messung prakt. konstant bleibenden Mengen an Alkoholen bei 20° ergab sich, daß prim. Alkohole leichter als sek. Alkohole u. tert. Alkohole überhaupt nicht reagieren. Die Geschwindigkeit der Esterbldg. nimmt in der Reihenfolge Methanol, Ä., Propanol, Butanol, Isobutanol, sek.-Propanol, sek.-Butanol, Cyclohexanol, sek.-Hexanol ab. In sd. Lösungsmitteln ist die Esterbldg. nach 2 Std. beendet; die Ausbeute ist prakt. quantitativ. Die sehr unterschiedliche Veresterungsgeschwindigkeit prim. u. sek. Alkohole erlaubt eine Charakterisierung beider Alkoholtypen in Mischungen nebeneinander. So konnte eine Mischung von Methanol u. Isopropanol bzw. sek.-Butanol getrennt werden. Darüber hinaus konnten auch Methanol-Isobutanol- u. Isopropanol-sek.-Hexanol-Mischungen getrennt werden. Auch die Trennung der Isomeren des techn. Isoamylalkohols, von *o*-(III)- u. *p-Methylcyclohexanol* (IV) konnte durchgeführt werden. Während mit den genannten Alkoholen Nitrophthalsäureester der Konst. V entstehen, liefern Benzylalkohol, o-, m- u. p-Methylbenzylalkohol, α-Naphthylcarbinol, Cyclohexylcarbinol, *trans*-III u. *trans*-IV Mischungen aus den Estern der Konst. V u. VI. — *3-Nitrophthalsäurebutylester-(1)*, $C_{12}H_{13}O_6N$, F. 176°; *3-Nitrophthalsäurebutylester-(2)*, $C_{12}H_{13}O_6N$, F. 151°. — *3-Nitrophthalsäure-o-methylbenzylester-(1)*, $C_{16}H_{13}O_6N$, F. 185°; *3-Nitrophthalsäure-o-methylbenzylester-(2)*, $C_{16}H_{13}O_6N$, F. 151°. — Ferner werden *3-Nitrophthalsäureester* von folgenden *Alkoholen* beschrieben: *m-Methylbenzylalkohol-(1)*, $C_{16}H_{13}O_6N$, F. 169°; *m-Methylbenzylalkohol-(2)*, $C_{16}H_{13}O_6N$, F. 142°. — *p-Methylbenzylalkohol-(1)*, $C_{16}H_{13}O_6N$, F. 163°; *p-Methylbenzylalkohol-(2)*, $C_{16}H_{13}O_6N$, F. 141°. — *α-Naphthylcarbinol-(1)*, $C_{19}H_{13}O_6N$, F. 173,5°; *α-Naphthylcarbinol-(2)*, $C_{19}H_{13}O_6N$, F. 161°. — *Cyclohexylcarbinol-(1)*, $C_{15}H_{17}O_6N$, F. 193°; *Cyclohexylcarbinol-(2)*, $C_{15}H_{17}O_6N$, F. 131°. — *trans*-III-*(1)*, $C_{15}H_{17}O_6N$, F. 129°; *trans*-III-*(2)*, $C_{15}H_{17}O_6N$, F. 144°. — *trans*-IV-*(1)*, $C_{15}H_{17}O_6N$, F. 183°; *trans*-IV-*(2)*, $C_{15}H_{17}O_6N$, F. 167°. (Bull. Soc. chim. belges 57. 307—19. Sept. 1948. Brüssel, Univ. Libre, Service de Chim. Organ.) Gold. 1220



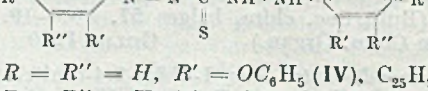
V II VI

**J. J. Blanksma**, *Über einige Diphenylaminderivate.* Aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol u. 3,5-Dichloranilin in A. erhielt Vf. durch Kochen in Ggw. von Na-Acetat

*3,5-Dichlor-2',4'-dinitrodiphenylamin*, $C_{12}H_7O_4N_3Cl_2$, F. 180°, aus A. orangegelbe Nadeln. *3,5-Dichlor-2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylamin*, $C_{12}H_5O_8N_5Cl_2$, F. 220°, durch Nitrierung vorst. Verb. mit wasserfreier $HNO_3$, die Stellung der eingeführten $NO_2$-Gruppen ist nicht ganz sicher, aus A. gelbe Kristalle. — *3-Chlor-5-phenyl-amino-2,4,2',4'-tetranitrodiphenylamin* (?), $C_{18}H_{11}O_8N_6Cl$, F. 146°, aus vorst. Verb. durch Kochen mit Anilin in A., aus A. orangerote Kristalle. — *4-Nitro-2-aminodiphenylamin*, F. 125°, aus 2,4-Dinitrodiphenylamin mit $Na_2S_2$ (besser als $Na_2S$) in A., stahlblaue Nadeln, neben wenig *2-Nitro-4-aminodiphenylamin*. — *4-Nitro-2-amino-1-N-cyclohexylaminobenzol*, F. 98°, aus 2,4-Dinitro-1-N-cyclohexylaminobenzol (vgl. Blanksma u. Wilmink, Recueil Trav. chem. Pays. Bas. 66. [1947.] 448; durch Red. mit $Na_2S_2$ in wss. A., aus A. rote Kristalle. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 1005—10. Dezember 1948. Leiden.) Lindenberg. 1310

**D. S. Tarbell, C. W. Todd, M. C. Paulson, E. G. Lindstrom und V. P. Wystrach,** *Die Synthese einiger substitutierter Thiocarbazone. Thiocarbazone* (I) sind empfindliche Reagentien auf geringe Mengen an Arsenverbb., Vff. stellten daher eine Reihe I-Verbb. aus den entsprechenden *Thiocarbaziden* (II) durch Oxydation in alkoh. alkal. Lsg. mit $H_2O_2$ dar. Die II wurden nach verschied. Methoden erhalten: Nach der Fischer-Meth. werden Hydrazine mit $CS_2$ zu den Hydrazinsalzen einer Dithiocarbazinsäure $ArNH \cdot NH \cdot CS_2H \cdot NH_2NHAr$ (III) umgesetzt, die beim Erhitzen $H_2S$ abspalten u. in die II übergehen. Darst. der dazu benötigten Hydrazine durch Red. der Diazoniumverbb. mit $Na_2SO_3$ oder $SnCl_2$ gelang nicht bei Ggw. von Donorgruppen in o- oder p-Stellung im Mol., so bei den Diazoniumsalzen von *p-Aminodimethylanilin*, *2,6-Dimethoxyanilin*, *4-Dimethylamino-1-Naphthylamin*, *N-[p-Aminophenyl]-morpholin* u. *2-Aminodiphenyl*. Der versuchte Umsatz von *N-Brom-Mg-Anilin* auf $ClNH_2$ ergab nur *p-Bromanilin* u. $NH_3$ an Stelle des Hydrazins. — Längeres Erhitzen der III nach Beendigung der $H_2S$-Entw. führt zur Bldg. von *Thiosemicarbaziden*. — Die 2. Meth. zur Darst. der II war die Nitroformazylmeth. nach Bamberger. Am besten wird dabei eine Diazoniumsalzlsg. bei $p_H$ 6 mit Na-Nitromethan umgesetzt oder die Kupplung bei $p_H$ 4,5 mit $CH_3NO_2$ selbst vorgenommen, für den Mechanismus gilt das Schema: $ArN_2^+ + CH_2 = NO_2^- \rightarrow ArN{=}N{-}CH_2NO_2 \rightleftarrows ArNHN{=}CHNO_2$; $ArN_2^+ + ArN \cdot N{=}CHNO_2^- \rightarrow ArN = N \cdot CH(NO_2) \cdot N = N \cdot Ar$. Die so gebildeten Nitroformazylverbb. werden durch alkoh. $(NH_4)_2S$ zu den II reduziert. — Eigg. der dargestellten I sind tabellar. angegeben, ebenso I-Verbb., die nicht in reiner Form erhalten werden. Bei diesen Verbb. tritt sehr leicht Oxydation zu Carbodiazonverbb., $Ar \cdot N{=}NCS \cdot N{=}NAr$ ein, die ein durchkonjugiertes System besitzen.

Versuche: *2-Aminodiphenyläther*, auch Red. von 2-Nitrodiphenyläther mit $H_2$ bei Ggw. von Raney-Ni oder mit Zn-Staub u. $CaCl_2$ in A., F. 45,5—47°. — *2-Phenoxyphenylhydrazin* $C_{12}H_{12}ON_2$, aus der vorst. Verb. durch Diazotieren u. Red. mit $SnCl_2$—HCl, aus A. F. 152—154°. *Hydrochlorid*, F. 171° (Zers.). *Benzalderiv.*, F. 129—130,5°. — *2-Nitro-4'-methoxydiphenyläther*, aus dem K-Salz von Hydrochinonmonomethyläther in A. mit o-Nitrochlorbenzol bei 160°, aus A., F. 74 bis 74,5°. — *2-Nitrodiphenylsulfid*, aus Thiophenol in Sodalsg. mit o-Nitrochlorbenzol auf dem Wasserbad, gelbe Kristalle aus A., F. 78—80°. — *2-Aminodiphenylsulfid*, durch Red. der vorst. Verb. oder aus 2-Chloracetanilid u. Thiophenol in KOH u. n-Butanol bei Ggw. von Cu-Pulver bei 280—300°, $Kp._3$ 154—160°, F. 33°. — *4-Amino-3-phenoxydiphenyl*, $C_{18}H_{15}ON$, aus 3-Brom-4-acetamidodiphenyl u. dem K-Salz von Phenol bei Ggw. von Cu-Pulver bei 180°, aus A., F. 100—101,5°. *Acetylverb.*, aus verd. A., F. 166—167°. — *4-Amino-3-phenylmercaptodiphenyl*, $C_{18}H_{15}SN$, analog wie die vorst. Verb. mit den K-Salz von Thiophenol bei 260—280°, F. 68—70°. *Acetylderiv.*, F. 132—134,5°. — *2-Pyridylhydrazin*, aus 2-Brompyridin u. 85%ig. Hydrazinhydrat bei 125° während 24 Std.; bei Rk. der Verb. mit $CS_2$ in Chlf. u. Erhitzen des Nd. im Wasserbad entstand keine II-Verb., sondern *3-Mercaptopyrido(2,1: c)-symm.-triazol*, $C_6H_5N_3S$, F. 209—210°. — *Triäthylaminsalz* des *Phenyldithiadiazolonmercaptens*, $C_{14}H_{21}N_3S_3$, aus Phenylhydrazin mit $CS_2$ u. $N(C_2H_5)_3$ in Chlf. im Dampfbad unter $H_2S$-Abspaltung, aus Bzl. F. 91,5—92,5°. — *2-Methylthiolphenylthiosemicarbazid*, $C_8H_{11}N_3S_2$, aus 2-Methylthiolphenylhydrazin u. $CS_2$ in A. am Rückfluß während eines Tages, aus Xylol, F. 172—173° Zers.; bei nur 1stdg. Erhitzen entstand die entsprechende II-Verbindung. — I-Verb., allg. Formel:



$R = R'' = H$, $R' = OC_6H_5$ (IV), $C_{25}H_{20}O_2N_4S$., F. 167—168° Zers.;
$R = R'' = H$, $R' = OCH_3$, $C_{15}H_{16}O_2N_4S$, F. 186° Zers.;

$R = R'' = H$, $R' = OC_2H_5$, $C_{17}H_{20}O_2N_4S \cdot CH_3OH$, F. 170° Zers.;
$R' = R'' = H$, $R = OC_6H_5$, $C_{25}H_{20}O_2N_4S$, F. 145° Zers.;
$R = R'' = H$, $R' = C_6H_5$, $C_{25}H_{20}N_4S$, F. 154° Zers.;
$R = R' = H$, $R'' = C_6H_5$, $C_{25}H_{20}N_4S$, F. 151,5° Zers.;
$R = R'' = H$, $R' = OC_6H_4OCH_3(p)$, $C_{27}H_{24}O_4N_4S$, F. 153° Zers.;
$R = R'' = H$, $R' = SC_6H_5$, $C_{25}H_{20}N_4S_3$, F. 131—133° Zers.;
$R = R'' = H$, $R' = SCH_3$, $C_{15}H_{16}N_4S_3$, F. 145—146°;
$R = C_6H_5$, $R' = OC_6H_5$, $R'' = H$, $C_{37}H_{28}O_2N_4S$, F. 159—161° Zers.;
$R = C_6H_5$, $R' = SC_6H_5$, $R'' = H$, $C_{37}H_{28}N_4S_3$, Z. 147—149° Zers. —

Verb. IV war am empfindlichsten als Reagens auf Arsenverbindungen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1381—85. April 1948. Rochester, N. Y., Univ.) Kresze. 1310

**Price Truitt, Loren M. Long** und **Marjorie Mattison**, *Eine neue Synthese O-substituierter Oxyamine.* Während Isoamyl-, Cyclohexyl-, β-Phenyläthyl- u. 4-Methoxybenzylalkohol bei der Umsetzung mit Monochloramin statt der erwarteten Oxyamine nur $NH_3$ liefern, entstehen aus *β-Phenoxyäthanol* (I) sowie *Benzylalkohol* (II) in geringer Ausbeute (1—5%) die entsprechenden Oxyamine: R—ONa + Cl · $NH_2$ → R—O$NH_2$ + NaCl. *O-β-Phenoxyäthylhydroxylaminhydrochlorid*, $C_8H_{12}O_2NCl$, aus Na-β-Phenoxyäthylat in Bzl. mit einer äther. Monochloraminlsg. unter Kühlung mit Eis-Kochsalz, später auf dem Wasserbad, Eingießen in W. u. Extrahieren der äther. Lsg. mit 10%ig. HCl, aus A. + Ae., F. 172—174° (Zers.). — *O-Benzylhydroxylaminhydrochlorid*, $C_7H_{10}ONCl$, analog, F. 229—235° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2829. Aug. 1948. Denton, Texas, North Texas State Coll., Dep. of Chem.) Gold. 1320

**E. Ziegler** und **K. Gartler**, *Über Indophenole.* (Vorl. Mitt.) Die durchgeführten Verss. zeigten, daß das Eintreten der Indophenol-Rk. keinen schlüssigen Beweis für das Vorliegen von freien p-Stellen in Phenolen liefert. — Aus *2,6-Dimethylphenol*, *4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol* u. *4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-Tetramethyldiphenylmethan* wurde in alkal. Lsg. mit *Chinonimidchlorid* in glatter Umsetzung das *Indophenol* des *2,6-Dimethylphenols* gebildet, welches mit HCl ein definiertes Salz gibt. (Mh. Chem. 79. 637—38. Dez. 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb. 157. 637—38. 1948. Graz, Institut für organ. u. pharmaz. Chemie.) Trofimow. 1320

**M. Protiva, J. Urban, V. Řeřicha** und **J. Jílek**, *Antihistaminstoffe.* 2. Mitt. *Über die Herstellung einiger Aralkyläther u. Aralkylthioäther.* Antihistaminstoffe sind durch Vorhandensein des Äthylendiaminrestes (I) bzw. des Äthanolaminrestes (II) gekennzeichnet. In der 1. Mitt. (J. Kolinsky u. M. Protiva, Casopis česk. Lékárnictva 60. [1947] 25) wurden bas. Aryläther (II, R = Phenyl) beschrieben. Benzyläther (III) u. Benzhydryläther (VI) wurden anfänglich nur als Spasmolytica verwendet. (J. R. Geigy.) Als Antihistaminicum wurde zuerst Benadryl (VI, R = $CH_3$) bekannt (Parke, Davis & Co.). — Durch Kondensation der Na-Alkoholate mit Alkylaminoalkylchloriden wurden weitere bas. Äther durch Vakuumdestillation oder als Hydrochloride durch Fällung der trockenen äther. Lsg. der rohen Base mit absol. alkohol. HCl erhalten. Thioäther wurden durch Kondensation von Benzhydrylchlorid mit dem entsprechenden Aminoalkylmercaptid in absol. A. in Form von Hydrochloriden hergestellt. Die Zwischenprodd. XVIII u. XIX wurden nach Albertson u. Clinton (C. 1945. II. 482) gewonnen.

Versuche:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\!<\!\begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix} \quad \text{(I)} \qquad R\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\!<\!\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \quad \text{(II)} \quad R = \text{Aralkyl}$$

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle X}{CH}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NR_2 \qquad \text{(III, X = Alkyl, R = Äthyl)}$$

*Benzyl-β-diäthylaminoäthyläther* (IV), $C_{13}H_{21}ON$, $Kp._1$ 134—136°, *Hydrochlorid* hygroskopisch. — $C_6H_5—CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ (IV)

*Benzyl-β-piperidinoäthyläther* (V), $C_{14}H_{21}ON$, $Kp._1$ 135—140°, *Hydrochlorid*, F. 102°. —

$$C_6H_5—CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH_2 \quad \text{(V)}$$

*Phenyläthyl-β-diäthylaminoäthyläther* (XI), $C_{14}H_{23}ON$, rein nicht isolierbar. —

$$(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2 \quad (XI)$$

*Phenylpropyl-β-diäthylaminoäthyläther* (IX), $C_{15}H_{25}ON$, Kp.$_1$ 142°. —

$$(C_6H_5)\cdot CH_2CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2 \quad (IX)$$

*Styrylmethyl-β-diäthylaminoäthyläther* (X), $C_{15}H_{23}ON$, Kp.$_1$ 130—145°, *Hydrochlorid* ölig. —

$$(C_6H_5).CH = CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2 \quad (X)$$

*Benzhydryl-β-diäthylaminoäthyläther* (VI, R = $C_2H_5$), $C_{19}H_{23}ON$, *Hydrochlorid*, F. 143°. —

$$(C_6H_5)_2\cdot CH\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NR_2 \quad (VI)$$

*Benzhydryl-β-piperidinoäthyläther* (VII), $C_{20}H_{25}ON$, Kp.$_1$ 184—185°, *Hydrochlorid*, F. 166—68°. —

$$(C_6H_5)_2\cdot CH\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}CH_2 \quad (VII)$$

*Benzhydryl-bis-[diäthylaminoisopropyl]-äther* (VIII), $C_{24}H_{36}ON_2$, Kp.$_1$ 179—184°. —

$$(C_6H_5)_2\cdot CH\cdot O\cdot CH\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot(C_2H_5)_2\\CH_2\cdot N\cdot(C_2H_5)_2\end{matrix} \quad (VIII)$$

*1,2-Diphenyl-1-[β-diäthylaminoäthoxy]-äthan* (XII), $C_{20}H_{27}ON$, Kp.$_{2\text{-}3}$ 169—171°, *Hydrochlorid*, F. 93°. —

$$C_6H_5\cdot CH\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2 \quad (XII)$$
$$\quad\quad CH_2\cdot C_6H_5$$

*1,2-Diphenyl-1-[β-piperidinoäthoxy]-äthan* (XIII), $C_{21}H_{27}ON$, Kp.$_3$ 190—195°; *Hydrochlorid*, F. 105—109° (roh). —

$$C_6H_5\cdot CH\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}CH_2 \quad (XIII)$$
$$\quad CH\cdot C_6H_5$$

*Trityl-β-diäthylaminoäthyläther* (XIV), $C_{25}H_{29}ON$, leicht zers., Kp. 200—206°. *Hydrochlorid*, F. 154—56°. —

$$(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2 \quad (XIV)$$

*Benzhydryl-β-diäthylaminoäthylthioäther* (XV), $C_{19}H_{25}NS$, *Hydrochlorid*, F. 100 bis 105°. —

$$(C_6H_5)_2\cdot CH\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2 \quad (XV)$$

*Benzhydryl-β-piperidinoäthylthioäther* (XVI), $C_{20}H_{25}NS$, *Hydrochlorid*, F. 176—177°.

$$(C_6H_5)_2CH\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}CH_2 \quad (XVI)$$

*Äthyl-β-piperidinoäthyläther* (XVII), $C_9H_{19}ON$, Kp.$_{13}$ 95°. —

$$C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}CH_2 \quad (XVII)$$

Zur Herst. von XVI verwendet:

*β-Piperidinoäthylisothiuroniumchlorid-Hydrochlorid* (XIX), F. 221—222°, u. *β-Piperidinomethylmercaptan* (XVIII), Kp.$_{85}$ 130°.

$$CH_2\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\cdot 2HCl \quad (XIX)$$

$$CH_2\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}N\cdot CH_2\cdot CH_2SH \quad (XVIII)$$

(Chem. Listy Vědu Průmysl. 42. 2—5. 10/1. 1948. Prag, SPOFA, Verein. Pharm. Werke, VEB.) Steiner. 1320

**V. Bruckner, J. Kovács und K. Kovács,** *Über die elektrolytische Reduktion der aliphatisch gebundenen Nitrogruppe.* 2. Mitt. Es zeigte sich, daß nach der in der 1. Mitt. (C. 1938. II. 4053.) geschilderten Meth. der elektrolyt. Red. von aliphat.

gebundenen Nitrogruppen zu Aminogruppen bei der Verarbeitung größerer Mengen (0,1 g-Mol) Störungen auftreten, die ihre Ursache in den Eigg. der verwendeten Bleikathoden haben und sich durch die Verwendung von Hg-Kathoden umgehen lassen. Eine entsprechende App. wird beschrieben. Als Katholyt dient ein Alkohol-Eisessiggemisch im Verhältnis 2 : 1, das mit $H_2SO_4$ angesäuert wird; kathod. Stromdichten meist 0,07 A/cm².

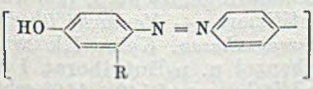
Versuche: *1-[3,4-Dimethoxyphenyl]-2-acetylaminopropanol-(1)* aus 1-[3,4-Dimethoxyphenyl]-2-nitropropyl-(1)-acetat, F. 130—131°; 63—93%. — *1-[3-Methoxy-4-benzoxyphenyl]-2-acetylaminopropanol-(1)* aus 1-[3-Methoxy-4-benzoxyphenyl]-2-nitropropyl-(1)-acetat, F. 139°; 73%. — *1-[3,4-Dibenzoxyphenyl]-2-acetylaminopropanol-(1)* aus 1-[3,4-Dibenzoxyphenyl]-2-nitropropyl-(1)-acetat, F. 109—112°; 69 u. 82,5%. — *1-[3,4-Diäthoxyphenyl]-2-acetylaminopropanol-(1)* aus 1-[3,4-Diäthoxyphenyl]-2-nitropropyl-(1)-acetat, F. 124°; 57—66%. — *1-[4-Methoxyphenyl]-2-acetylaminopropanol-(1)* aus 1-[4-Methoxyphenyl]-2-nitropropyl-(1)-acetat, F. 134°; 55,5%. — *1-[3,4-Methylendioxyphenyl]-2-acetylaminopropanol-(1)* aus 1-[3,4-Methylendioxyphenyl]-2-nitropropyl-(1)-acetat, F. 128°, 129°, 130°, 131°; 42—82%. — *1-[3,4-Methylendioxyphenyl]-2-aminopropylen-(1,2)-hydrochlorid* aus 1-[3,4-Methylendioxyphenyl]-2-nitropropylen-(1,2), F. 184°; 14,4 bis 19,2%. — *1-[3-Methoxy-4-äthoxyphenyl]-2-acetylamino-propanol-(1)* aus 1-[3-Methoxy-4-äthoxyphenyl]-2-nitropropyl-(1)-acetat, F. 107°; 76%. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta chem. physica 2. 18—24. 1948. Szeged, Univ., Inst. f. org. Chemie.) Gabriele Günther. 1340

**F. Wessely, K. Benedikt** und **H. Benger**, *Zur Kenntnis der Aminosalicylsäuren.* (Vorl. Mitt.) Bei Verss. über Synthesen der *Aminosalicylsäuren* stellten Vff. fest, daß die *2-Oxy-4-aminobenzoesäure* (*p-Aminosalicylsäure*) bei 145° unter $CO_2$-Abspaltung u. Bldg. des m-Aminophenols schmilzt u. nicht bei 220°, wie in der Literatur (Seidel u. Bittner, Mh. Chem. 23. [1902.] 423) angegeben wird. (Mh. Chem. 79. 185—86. Juni 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 185—86. 1948. Wien, Univ., Med.-Chem. Inst.) Rotter. 1350

**F. Wessely, K. Benedikt** und **H. Benger**, *Zur Synthese der Aminosalicylsäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Von den vier möglichen Aminosalicylsäuren sind nur drei bekannt: Die *2-Oxy-3-aminobenzoesäure* (I), die *2-Oxy-5-aminobenzoesäure* (II) u. die *2-Oxy-4-aminobenzoesäure* oder *p-Aminosalicylsäure* (*PAS*), deren bisherige Herst.-Arten beschrieben werden. Vff. stellten diese 3 Verbb. nach der von Marasse (Frdl., III [1890—94] 812; IV [1894—97] 152) bei Phenol angewandten Meth. her u. erhielten gute Ausbeuten. Carboxylierung von Aminophenolen in wss. Lsg. gelingt nur beim m-Aminophenol; das gleiche gilt auch bei den Dioxybenzolen.

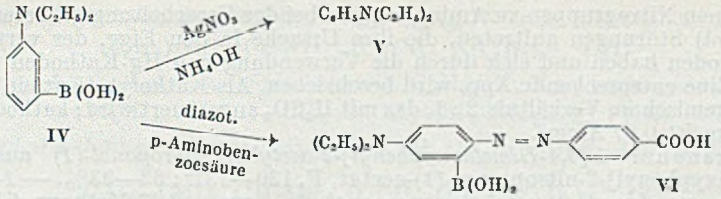
Versuche: I, aus o-Aminophenol u. $K_2CO_3$ im Autoklaven (50 atü $CO_2$) 14 Std. bei 220°, Eindampfen der angesäuerten wss. Lsg. im Vakuum, Aufnehmen in Methanol u. Verestern mittels konz. $H_2SO_4$. *$H_2SO_4$-Ester*, F. 90°, 5% Ausbeute. — II, aus p-Aminophenol durch 8std. Erhitzen bei 200°, F. 270° Zers., 76%. — *PAS*, aus m-Aminophenol, 40 atü $CO_2$, 12std. Erhitzen auf 180°; *Hydrochlorid*, F. 228° (Zers.); 87%; bei Ansäuerung mit HCl auf $p_H$ 2—3 fällt PAS aus, F. 149° (quantitative $CO_2$-Abspaltung). — Zur Identifizierung wurde die PAS über die *2-Oxy-4-cyanbenzoesäure* in *2-Methoxyterephthalsäure* übergeführt, F. 270—280°; *Methylester*, F. 71—73,5°; als Nebenprod. wurde *2-Oxy-4-chlorbenzoesäure*, F. 207°, erhalten. (Mh. Chem. 80. 197—201. April 1949; S.-B. österr. Akad. Wiss. math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb. 158. 197—201. 1949.) Rotter. 1350

**H. R. Snyder** und **Clay Weaver**, *Darstellung von einigen Azo-Borsäuren.* (Vgl. C. 1949. II. 517.) Mehrere *Azo-Farbstoffe*, die die Borsäuregruppen enthielten, wurden durch Einw. von Diazoniumsalzen (Benzidin, p-Aminobenzoesäure, 4,4'-Diaminodiphensäure u. m-Aminobenzolborsäure) auf m-Oxybenzolborsäure u. m-Diäthylaminobenzolborsäure hergestellt. Die Borsäuregruppe wird leicht durch Cu- u. Ag-Salze (z. B. Cu-Hydroxyd aus ammoniakal. $CuSO_4$-Lsg. u. Hydroxylamin) u. wss. Halogenlsg. abgespalten. Aus diazotiertem Benzidin u. m-Oxybenzolborsäure entsteht I,




I R = $B(OH)_2$ II R = HgCl III R = H

Mit $HgCl_2$ geht I in II über, und dieses mit HCl in III. Durch Red. von III entstehen Benzidin u. p-Aminophenol. *m-Diäthylaminobenzolborsäure* (IV)

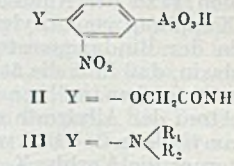



wurde aus m-Nitro-benzolborsäure durch Red. in Gegenwart von Acetaldehyd dargestellt. IV gab mit ammoniakal. Silbernitratlsg. V. VI entstand aus IV u. diazotierter p-Aminobenzoesäure. Rk. zwischen n-Butylborat u. o-Chlor-mercuriphenol oder Acetoxymercuribenzol waren erfolglos.

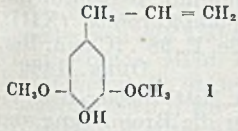
Versuche: A. *Azo-Farbstoffe aus m-Oxybenzolborsäure. 2-(p-Carboxybenzolazo)-5-oxybenzol-1-borsäure*, $C_{13}H_{11}O_5N_2B$. Diazotierte p-Aminobenzoesäure wurde zu einer kalten m-Oxybenzolborsäure (in 20%ig. NaOH) zugetropft. Nach Zugabe von 6nHCl wurde der gelatineartige Nd. durch Erhitzen mit A. koaguliert u. abfiltriert, in warmem A. gelöst und durch Verdünnen mit gleichem Vol. warmen W. zur Kristallisation gebracht. F. 254—256°. — *Darst. von 4,4'-bis-(2-Bor-4-oxy-benzolazo)-diphenyl*, $C_{24}H_{20}O_6N_4B_2$. Diazotiertes Benzidin wird zu m-Oxybenzolborsäure (in einer wss. Lsg. von $Na_2CO_3$ u. NaOH) zugegeben. Nach 1std. Rühren wurde diese tiefrote Lsg. in kalte konz. HCl gegossen, der Nd. abfiltriert u. aus heißem A. durch Verdünnen mit heißem W. umkristallisiert. Der rote Nd. zersetzte sich langsam über 300°; ein genauer F. bzw. genauer Zers.-Punkt konnte nicht festgestellt werden. — *Struktur-Beweis.* Eine heiße alkoh. Lsg. des Farbstoffes wurde mit einem Überschuß von $HgCl_2$ in 50%ig. A. versetzt, 3 Std. am Rückfluß gekocht, der rote Nd. getrocknet, mit HCl 2 Std. am Rückfluß gekocht u. der fast schwarze Nd. getrocknet. Nach Zugabe von 10%ig. NaOH auf 60° erhitzt, mit $Na_2S_2O_4$ versetzt, über Nacht stehen gelassen u. auf $p_H$ 8 gebracht. Durch 2maliges Digerieren mit 10%ig. NaOH wurde p-Aminophenol von Benzidin getrennt, die vereinigten Auszüge mit $H_2SO_4$ angesäuert, mit Ferrisulfat vermischt u. der Dampfdest. unterworfen. Der rohe Benzidinrückstand in heißem W. gelöst, entfärbt u. abgekühlt. Identifiziert durch Mischschmelzpunkt. — *4,4'-bis-(2-Boro-4-oxybenzolazo)-diphensäure*, $C_{26}H_{20}O_{10}N_4B_2$. Zu einer wss. Lsg. von NaOH, $Na_2CO_3$ u. m-Oxybenzolborsäure wird eine diazotierte Lsg. von 4.4'-Diaminodiphensäure zugegeben, 2 Std. gerührt, auf 75° erhitzt, mit Tierkohle behandelt u. das Filtrat mit kalter konz. HCl versetzt. Nach wiederholter Reinigung wird der Nd. in heißem A. gelöst, mit heißem W. verd. u. abgekühlt. Das so erhaltene rote feine Pulver hat keinen definierten F., zersetzt sich langsam über 300°. — *2-(3-Borobenzolazo)-5-oxybenzolborsäure*, $C_{12}H_{12}O_5N_2B_2$. m-Aminobenzolborsäure (durch katalyt. Red. von m-Nitrobenzolborsäure) wird diazotiert u. zu einer kalten Lsg. von m-Oxybenzolborsäure in 10%ig. NaOH gegeben. Nach 12std. Stehen wird die Lsg. in einen Überschuß von 25%ig. $H_2SO_4$ gegossen. Beim Abkühlen rote Kristalle, aus W. u. A. (10 : 1) umkristalliert, Zers. über 350°. — *2-(p-Carboxybenzolazo)-5-diäthylaminobenzolborsäure* (VI), $C_{17}H_{20}O_4N_3B$. *Darstellung von m-Diäthylaminobenzolborsäure* (IV). Eine Lsg. aus m-Nitrobenzolborsäure, Eisessig u. A. wird mit Raney-Ni geschüttelt u. das Filtrat mit frisch dest. Acetaldehyd u. Platinoxyd unter 2—3 at Wasserstoffdruck 36 Std. geschüttelt, filtriert u. konzentriert. Das Öl in $H_2SO_4$ gelöst u. diese Lsg. langsam zu einer 15%ig. $NaHCO_3$-Lsg. gegeben. Der rosa Nd. in 5%ig. NaOH-Lsg. gelöst u. mit 10%ig. $H_2SO_4$ angesäuert u. der fast weiße Nd. im Vakuum über $P_2O_5$ getrocknet, F. 142—144°. Ein Teil des Nd. wird mit ammoniakal. Silbernitratlsg. behandelt u. das Diäthylanilin als Pikrat isoliert. — *Kupplungs-Reaktion*: Diazotierte p-Aminobenzoesäure wird zu der HCl-sauren Diäthylaminobenzolborsäure zugetropft, diese Mischung unter Rühren in eine 6nNaOH-Lsg. gegossen u. der Nd. in Eisessig gelöst, mit W. verd. u. das rotbraune Prod. aus 50%ig. A. umkristallisiert, F. 248—250°. — *Umsetzung von Benzolborsäure mit Benzol unter dem Einfluß von Cu-Hydroxyd.* Ammoniakal. $CuSO_4$-Lsg. u. Hydroxylamin werden mit Benzolborsäure gemischt u. das durch Dampfdest. gewonnene Bzl. als Dinitrobenzol identifiziert. — *Versuche über den Gebrauch von Quecksilberphenylderivaten bei Borsäuresynthesen.* Keine Rk. wurde beobachtet als eine Mischung von Acetoxymercuribenzol u. n-Butylborat 1 Std. auf dem Dampfbad erhitzt wurde. 3 Std. wurde die Mischung auf 140—150° erhitzt u. in einen Überschuß von 3nHCl gegossen. Ätherextrakte enthielten keine Benzolborsäure. Auch eine bei 14std. Rückfluß erhitzte Mischung von o-Chlormercuri-

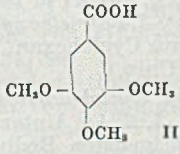
phenol, n-Butylborat u. Benzol reagierte nicht. Die Zurückgewinnung von o-Chlormercuribenzol erfolgte immer quantitativ. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 232—34 Jan. 1948. Urbana, Illinois, Univ. von Illinois.) Schorre. 1380

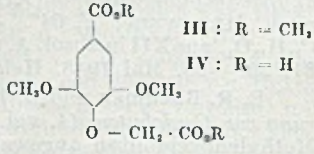
**L. A. Sweet, D. G. Calkins** und **C. K. Banks**, *Eine anomale Reaktion von 2-Nitro-4-arsonophenyläthern.* Während *4-Arsono-2-nitrophenoxyessigsäuremethylester* (I) mit alkoh. oder wss. $NH_3$ das erwartete Acetamid (II) bildet, reagieren Oxyamine u. Diamine mit I anormal, es entstehen unter Abspaltung der Ätherbruppe substituierte *3-Nitro-4-aminobenzolarsonsäuren* (III). Da die o-Nitro- u. p-Arsonogruppe zusammen nicht den aktivierenden Einfluß auf die Ätherbindung ausüben können, nehmen Vff. die intermediäre Bldg. eines Aminsalzes bei der Rk. an. I wurde bei 80° während 6 Std. umgesetzt mit *Äthanolamin* (IV), *Diäthanolamin*, *Morpholin* u. *Äthylendiamin*, Eigg. der entstehenden III-Verbb. sind nicht angegeben. Das gleiche Prod. wie aus I u. IV entstand auch aus der I entsprechenden freien Säure, *3-Nitro-4-β-oxyäthoxybenzolarsonsäure* oder *3-Nitro-4-methoxybenzolarsonsäure* mit IV. — Red. von II in W. bei Ggw. von Raney-Ni mit $H_2$ ergab *6-Arsono-3-oxy-1,4,2-Benzoxazin*, auch unter milden Bedingungen verläuft die Cyclisierung also heftig genug, um die Amidgruppe zu eliminieren. Das gewünschte *2-Amino-Phenoxyacetamid* konnte auf diesem Weg nicht erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2260—61. Okt. 1947. Detroit, Mich., Parke, Davies & Co.) Kresze. 1380

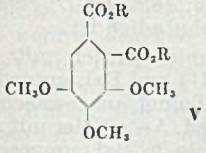


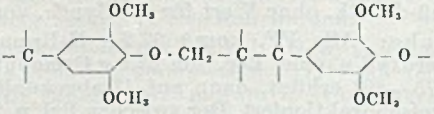

**Hermann Richtzenhain**, *Enzymatische Versuche zur Entstehung des Lignins.* 3. Mitt. *Die Dehydrierung des 5-Allylpyrogallol-1,3-dimethyläthers.* (2. vgl. C. **1945**. II. 1328.) Die Dehydrierung des *5-Allylpyrogallol-1,3-dimethyläthers* (I) mit $O_2$ in Ggw. von Champignon-Ferment bei $p_H$ 8 führte zu einem ätherunlösl. Hauptprod. ($C_{22}H_{24}O_7$) (A), das vermutlich im Sinne des Schemas $2C_{11}H_{14}O_3 + O = C_{22}H_{24}O_7 + 4H$ entstanden ist. Daneben wurde noch ein öliges in Ae. lösl., aber nicht näher untersuchtes Prod. (15—20%) gefunden. A enthält noch die 4 ursprünglichen $OCH_3$-Gruppen u. 1 phenol. OH-Gruppe. Die beiden andern O-Atome sind anscheinend ätherartig gebunden. — Bei der Oxydation des methylierten A. mit $KMnO_4$ in sd. Aceton wurden isoliert u. identifiziert: 7,6% *Trimethylgallussäure* (II), 0,5% *2,6-Dimethoxy-4-carboxyphenoxyessigsäure* (IV) und 0,28% *3,4,5-Trimethoxyphthalsäure* (V) neben 39% nicht völlig abgebauten Materials und Oxalsäuredimethylester.

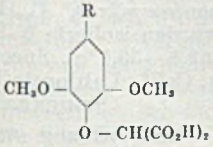


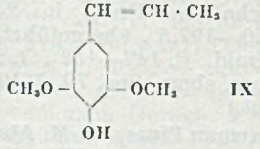



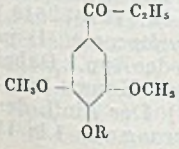



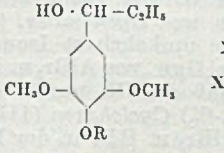




VII : R = $CO_2H$
VIII : R = H




X : R = H
XI : R = $C_2H_3 \cdot C_6H_5$




XII : R = $CH_2 \cdot C_6H_5$
XIII : R = H

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß in A neben Endgruppen der unveränderten Form I auch Gruppen von der Form VI enthalten sind. Die Frage, ob die α- u. β-ständigen C-Atome der ursprünglichen Allylgruppen durch Doppelbindungen zusammengehalten werden oder durch Einfachbindungen u. dann noch ätherartig gebundene O-Atome tragen, bleibt noch offen. Würde die Kondensation von 2 Molekülen I so erfolgen, daß das eine mit seinem phenol. O-Atom an das α- oder β-ständige C-Atom der Allylgruppe der andern Moleküle I gebunden wird, müßte bei der Oxydation von A die Säure VII entstehen, die auch in IV übergehen könnte. Es zeigte sich indessen, daß die synthet. bereitete, analog gebaute Säure VIII unter den Rk.-Bedingungen beständig ist. Vf. hält daher diese Möglichkeit der Verknüpfung von I-Gruppen für unwahrscheinlich. Dagegen zwingt die Auffindung von V zu der Annahme, daß außer der Kondensation über O noch eine direkte Kupplung von Allylgruppen mit Benzolkernen stattfinden muß. Der Unterschied in der Bindungsverteilung zwischen A u. Lignin besteht also hauptsächlich nur darin, daß in A die ätherartigen Bindungen der I-Gruppen am γ-C-Atom der Allylreste stehen, während im Lignin die $C_9$-Einheiten durch Ätherbindungen am α-C-Atom der Allylreste zusammengehalten werden. — Durch Umlagerung von I mit amylalkohol. KOH wurde *5-Propenylpyrogallol-1,3-dimethyläther* (IX) dargestellt, ferner die Verbb. X—XIII, von denen XIII eventuell als Zwischenprod. bei der dehydrierenden Kondensation von IX eine Rolle spielen könnte.

Versuche: Verb. $(C_{22}H_{24}O_7)x$; Reinigung des gelbbraunen Nd. durch Lösen in Chlf., Eindampfen der filtrierten Lsg., Durchkneten des Harzes mit Ae., wobei es pulvrig wird, u. fraktionierte Fällung des Pulvers aus Bzl. mit Cyclohexan. Methylierung mit Dimethylsulfat u. NaOH. — *Trimethylgallussäuremethylester* (II), $Kp._{0,01}$ 140°, F. 82°. — *Dimethylester* der *2,6-Dimethoxy-4-carboxyphenoxyessigsäure* (III), $C_{13}H_{16}O_7$, aus Cyclohexan Kristalle, F. 107—108°. — Die zugehörige freie Säure IV, $C_{11}H_{12}O_7$, kristallisiert aus W., F. 211°. — *3,4,5-Trimethoxyphthalsäureanhydrid*, $C_{11}H_{10}O_6$, F. 144—145°. — IV wurde synthet. aus Syringasäuremethylester durch Kondensation mit Bromessigester u. Na in $CH_3OH$ (3 Std. bei 100°) u. Verseifung der Ester III bereitet. — *2,6-Dimethoxyphenoxymalonsäure* (VIII), aus Pyrogallol-1,3-dimethyläther u. Brommalonester mit $NaOCH_3$; Verseifung mit alkohol. $CH_3OH$; aus Bzl. verfilzte Nadeln, F. 131° (Zers.). — *5-Propenylpyrogallol-1,3-dimethyläther* (IX), $C_{11}H_{14}O_3$, gelbliches Öl, $Kp._{11}$ 178—181°; *Benzoylderiv.*, $C_{18}H_{18}O_4$, aus A. Nadeln vom F. 112—113°. — *3,5-Dimethoxy-4-benzyloxypropiophenon* (XI), $C_{18}H_{20}O_4$, aus *Propiosyringon* u. Benzylchlorid mit $NaOCH_3$ in $CH_3OH$. Aus Cyclohexan Blättchen vom F. 71—72°. — *[3,5-Dimethoxy-4-benzyloxyphenyl]-äthylcarbinol* (XII), $C_{18}H_{22}O_4$, aus XI in Isopropanol mit Al-Isopropylat nach Meerwein; F. 64°. — *[4-Oxy-3,5-dimethoxyphenyl]-äthylcarbinol* (XIII), $C_{11}H_{16}O_4$, aus XII in absol. A. mit Na; aus Cyclohexan, Kristalle, F. 98°. (Chem. Ber. 81. 260—65. Mai 1948. Heidelberg, Univ.) Ohle. 1460

**E. R. Buchman** und **D. R. Howton**, *Cyclobutanderivate*. 5. Mitt. *Ziegler-Bromierung von Cyclobuten*. (4. vgl. C. **1949**. I. 284.) Unter den für die Bromierung von Methylencyclobutan angewandten optimalsten Bedingungen (l.c.) lieferte Cyclobuten nur etwa 1% *3-Bromcyclobuten-(1)* u. als Hauptprod. 48% *1,2-Dibromcyclobutan*, so daß die Rk. ohne Wert für die Synth. von Cyclobutadien ist.

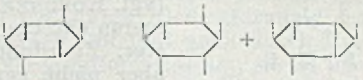
Versuche: (Alle FF. korr.) 52,2 g N-Bromsuccinimid wurden mit 1,14 g Dibenzoylperoxyd u. einer Lsg. von 22,8 g Cyclobuten in 211 cm³ Bzl. unter Druck 7 Std. auf 75—80° erhitzt, dann auf 4° abgekühlt, mit Toluol ausgewaschen u. das Rk.-Gemisch fraktioniert. Der zwischen Bzl. u. Toluol sd. Anteil, der mit alkoh. $AgNO_3$ stark positive Rk. ergab, wurde mit Trimethylamin in Bzl. umgesetzt u. das erhaltene Prod. in *2-Cyclobutenyl-trimethylammoniumpikrat*, $C_{13}H_{16}O_7N_4$, F. 197,0—197,5°, übergeführt. Als weitere Rk.-Prodd. wurden isoliert: N-Phenylsuccinimid, F. 147—152°, *1,2-Dibromcyclobutan*, $Kp._{10}$ 52,8—53,7° u. Succinimid. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 3510—11. Okt. 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) Schicke. 1810

**Herman Pines**, **B. M. Abraham** und **V. N. Ipatieff**, *Isomerisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe*. 5. Mitt. *Der Einfluß von Cyclohexen auf die Isomerisierung von Methylcyclopentan und Cyclohexan*. (4. vgl. J. Amer. chem. Soc. **68**. [1946] 2518.) Vff. studieren die umkehrbare Isomerisierungsrk. von *Methylcyclopentan* (I) in *Cyclohexan* (II) bei Ggw. von $AlBr_3$ u. HBr im Hochvakuum (Skizze der App.). Dabei wird gefunden, daß die Rk. nur möglich ist bei Ggw. von geringen Konzz. (mindestens 0,05 Mol.-%) *Cyclohexen* (III) oder *Cyclohexylbromid* (IV). Der Einfl. der Gehh. von III, $AlBr_3$ u. HBr u. der Rk.-Dauer auf die Isomerisierung von I in II

wird untersucht, wobei sich folgendes ergibt: I wird auch nach 19std. Schütteln bei 25° nicht zu II isomerisiert bei Anwendung von 9,0 (stets Mol.-%) $AlBr_3$ u. 1,0 HBr; bei 3,2 HBr werden 2,0 II erhalten. Bei 9,0 $AlBr_3$ u. 1,0 HBr bei Ggw. von 0,05 III werden 28 II erhalten; Erhöhung des III auf 0,2 bewirkt Zunahme auf 58 II. Umgekehrt wird II mit 2 $AlBr_3$ u. 0,99 HBr bei Ausschluß von III nicht umisomerisiert; 0,107 III bewirkt Bldg. von 9 I. Bei den Unterss. über den Einfl. der Konz. von HBr auf die Isomerisierungsrk. finden Vff. folgende Zusammenhänge: Ausgehend von 100 I, 9,0 $AlBr_3$ u. 0,08 III (bzw. bei Abwesenheit von HBr 0,08 IV) werden ohne Zusatz von HBr 17 II erhalten. Zusatz von 1,1 HBr bewirkt Umisomerisierung zu 30 II, Zusatz von 3,0 HBr gibt 78 II, d. h. Erhöhung des HBr-Zusatzes bewirkt größere Ausbeute an II. Von geringerer Bedeutung auf die Isomerisierungsrk. ist bei gleichbleibenden Konzz. von I, $AlBr_3$, HBr u. III der Einfl. der Rk.-Dauer; prakt. ohne Einfl. ist bei gleichbleibender Rk.-Zeit die Konz. des $AlBr_3$, sofern diese nicht unter 1,0 sinkt. Die Isomerisierungsrk. nimmt im Laufe der Zeit ab, weil das aktivierende III verbraucht wird, kommt aber nach Zugabe von III erneut wieder in Gang. So geben z. B. 100 I mit 1,0 $AlBr_3$, 1,0 HBr u. 0,11 III nach 19 Std. 38 II, ohne daß diese Ausbeute bei längerer Rk.-Dauer verändert wird. Erneuter Zusatz von 0,12 III gibt nach weiteren 19 Std. 80 II. Das für die Unterss. benutzte I wird durch katalyt. Isomerisierung von II am $AlCl_3$-Kontakt mit nachfolgender mehrfacher Feinfraktionierung erhalten u. über fl. NaK-Legierung aufbewahrt, $n_D^{20}$ 1,4100; durch UV-Absorption läßt sich kein II mehr nachweisen. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 1742—46. Mai 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Ipatieff High-pressure and Catalytic Labor., Dep. of Chem.)

Klasske. 1810

**Théodore Posternak**, *Untersuchungen in der Gruppe der Cyclite.* 10. Mitt. *Über den Isoinosit.* (9. vgl. Helv. chim. Acta **30**. [1947] 441.) Der von Müller (1912) aus *Mesoinosit* (I) durch Einw. von HCl-Essigsäure bei 160° (60 Std.) erhaltene *Isoinosit* hat sich als *dl-Inosit* (II) erwiesen. F. 245° (unkorr.), 253° (korr.). Löslichkeit in W.: 4,5 bei 15°; 6,0 bei 17°, 10 bei 20°. Monokline Kristalle mit a : b : c = 1,2107 : 1 : 1,0761. *Hexaacetat*, F. 111°. Ausbeute 10%. (Helv. chim. Acta **31**. 2242—43. 1/12. 1948. Lausanne, Univ.)



I II

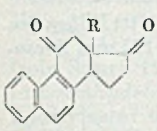
Ohle. 1860

**H. Moureu, P. Chovin** und **M. Brunet**, *Über $\Delta^2$-Cyclopentenylacetaldehyd und einige Derivate von $\Delta^2$-Cyclopenten.* Zur Darst. von **IV** wurde zunächst die Red. des entsprechenden Nitrils mit $SnCl_2$ in Ae. versucht, die aber nicht erfolgreich war. Besser eignete sich die Dehydrierung von III nach Moureu u. Mignonac (Bull. Soc. chim. France, Mém. **29**. [1921] 88). Da aber die Darst. von III selbst Schwierigkeiten bereitete, die aus I über den Äthylester durch Red. nach Bouvault u. Blanc ausgeführt wird, wurde direkt von I ausgegangen u. dieses in Ggw. von MnO mit HCOOH mit guter Ausbeute umgesetzt. Von III wurde eine Reihe von bisher nicht bekannten Estern dargestellt. Die Einw. von Mg auf **VI**, das dem Allyltypus entspricht, ist heftig u. gibt V. Bei gleichzeitiger Einw. von $CO_2$ u. VI auf Mg im Überschuß konnte dagegen in geringer Menge II erhalten werden.

Versuche: *$\Delta^2$-Cyclopentenylacetaldehyd* (IV), $C_7H_{10}O$. a) In einer ausführlich beschriebenen App. wurde *$\Delta^2$-Cyclopentenyläthylalkohol* (III) mit fein verteiltem Ag als Katalysator bei 400—410° unter 20—25 mm in $O_2$-Atmosphäre dehydriert. Ausbeute 75—85%; die Trennung von III ist durch Rektifikation im Vakuum leicht möglich. b) Da das fl. Gemisch von *$\Delta^2$-Cyclopentenylessigsäure* (I) u. HCOOH nicht beständig ist, wurden die beiden Säuren einzeln in das Rk.-Rohr in Dampfform eingeführt. Als Katalysator diente MnO auf einer Trägersubstanz, Temp. 390°. IV wurde aus der kondensierten Fl. mit Ae. extrahiert u. der Ae. zur Wiedergewinnung nicht umgesetzter I mit $Na_2CO_3$-Lsg. gewaschen. Ausbeute an **IV** 75 bis 78%, bewegliche, schwach gelbliche Fl. mit unangenehmem Geruch, $Kp._{25}$ 50°; gibt eine Bisulfitverb., die sich mit 2n $H_2SO_4$ zersetzt; *Semicarbazon*, F. 116°, läßt sich nur schwer reinigen. — Die Ester von III wurden entweder aus Säure u. III oder aus Säurechlorid u. dem Na-Deriv. von III oder aus Säurechlorid u. III dargestellt, im allg. in der Kälte; die Ausbeuten betrugen 75—80%. *Ameisensäureester*, $C_8H_{12}O_2$, $Kp._{12}$ 69—70°; VZ. 400. *Essigsäureester*, $C_9H_{14}O_2$, $Kp._{16}$ 86—87°; VZ. 361. *Propionsäureester*, $C_{10}H_{16}O_2$, $Kp._{13}$ 96—97°; VZ. 338. *Buttersäureester*, $C_{11}H_{18}O_2$, $Kp._{11}$ 109—110°; VZ. 305. *Isovaleriansäureester*, $C_{12}H_{20}O_2$, $Kp._{15}$ 117—118°; VZ. 285. *Capronsäureester*, $C_{13}H_{22}O_2$, $Kp._{15}$ 163—164°; VZ. 266, *I-Ester*, $C_{14}H_{20}O_2$, $Kp._{12}$

148—151°; VZ. 254. *Phenylessigsäureester*, $C_{15}H_{18}O_2$, Kp.$_{14}$ 169—170°; VZ. 243. *Zimtsäureester*, $C_{16}H_{18}O_2$, Kp.$_{12}$ 171—172°; VZ. 230. — *$\Delta^2$-Cyclopentenylacetonitril*, $C_7H_9N$, durch Einw. von $P_2O_5$ auf das entsprechende Amid im Vakuum. — *$\Delta^{2,2'}$-Dicyclopentenyl* (V), $C_{10}H_{14}$. *Cyclopentadien* wurde in *Chlorcyclopenten* (VI) übergeführt u. dieses langsam zu Mg-Spänen (doppelte theoret. Menge) u. absol. Ae. zugefügt, wobei etwas $C_2H_5Br$ zugegeben wurde, um die Rk. in Gang zu setzen. Die Zugabe muß in dem Tempo erfolgen, daß der Ae. siedet, ohne Kühlung zu erfordern, denn die unterbrochene Rk. läßt sich nur schwer wieder in Gang setzen u. ein Überschuß an VI führt zu einer Polymerisation. Nach beendeter Rk. wird auf Eis gegossen, die abgegossene Lsg. mit konz. HCl angesäuert u. mit Ae. extrahiert, Ausbeute 65%, Kp.$_{15}$ 70°; $n_D^{20}$ 1,4940; das Prod. wird beim Stehen leicht gelb. V konnte nach Wurtz nicht erhalten werden, da VI weder in Ae. noch in Bzl. mit Na reagierte. — *Aleprolsäure* (acide aléprolique, *$\Delta^2$-Cyclopentenylameisensäure*) (II), $C_6H_8O_2$. — ½ Mol. VI in dem gleichen Vol. Ae. wurde unter gleichzeitigem Einleiten von $CO_2$ langsam zu 15 g Mg u. 25 cm³ Ae. zugegeben u. nach üblicher Aufarbeitung aus der sauren Lsg. 0,8 g II erhalten, Kp.$_{15}$ 130°. Aus der neutralen Lsg. wurde etwas V isoliert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 96—99. Jan./Febr. 1948. Paris, Labor. municipal.) Spaeth. 1920

**Hans A. Weidlich**, *Über die Darstellung von substituierten Cyclopentanonen.* 5. Mitt. (4. vgl. C. 1941. II. 1390.) Als Modellsubstanz für eine geplante Equileninsynthese stellte Vf. das Diketon IV durch Cyclisierung des Chlorids der *3-β-Naphthyl-2-methylcyclopentan-1-on-2-essigsäure* (III) mit $AlCl_3$ dar. III wurde durch Bromierung (→ II) u. Malonestersynthese aus 3-Naphthyl-2-methylcyclopentan-1-on erhalten. — Um zu prüfen, ob bei dieser u. ähnlichen Cyclisierungen eine ster. Isomerisierung am $C_{(2)}$ zu befürchten ist, behandelte Vf. cis- u. trans-Form der 3-β-Naphthylcyclopentan-1-on-2-essigsäure unter gleichen Bedingungen mit HF (vgl. Koebner u. Robinson, C. 1939. I. 2206). Aus beiden Isomeren entstand das gleiche Keton I vom F. 122—123°, dessen ster. Zuordnung allerdings nicht sicher ist. Es ist möglich, aber nicht geprüft, daß die hier beobachtete Isomerisierung der cis- oder der trans-Form ausbleibt, wenn der tert. Wasserstoff am $C_{(2)}$ wie bei IV durch $CH_3$ ersetzt ist.




R = H: I

R = $CH_3$: IV

Versuche: *3',4-Diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopentanophenanthren* (I), F. 122—123°, Kp.$_{0,1}$ 190°; a) durch 12std. Stehenlassen der cis-3-β-Naphthylcyclopentan-1-on-2-essigsäure mit wasserfreier HF bei Raumtemperatur (Cu-Autoklav); b) aus der trans-Säure analog nach Koebner u. Robinson mit nachfolgender chromatograph. Reinigung an $Al_2O_3$; Nadeln aus $CH_3OH$. — *3-β-Naphthyl-2-methyl-2-bromcyclopentan-1-on* (II) (Rohprodukt in Ae.-Lsg.), aus 3-β-Naphthyl-2-methylcyclopentan-1-on u. $Br_2$ in Eisessig. — *3-β-Naphthyl-2-methylcyclopenten-(3)-on-(1)*, F. 128—129°, beim Abdampfen der Ae.-Lsg. von II; schwer lösl. in Benzol. — *3-β-Naphthyl-2-methylcyclopentan-1-on-2-essigsäure* (III), durch Umsetzung von II (aus 8 g Keton) mit Na-Malonester (aus 5,7 g Malonester) in trockenem Ae., 2std. Kochen des öligen Esters mit methanol. KOH u. Decarboxylierung der freien Säure bei 170°; braunes Öl (roh); 3,8 g (Ausbeute). — *3',4-Diketo-1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-1,2-cyclopentanophenanthren* (IV), $C_{19}H_{16}O_2$, F. 192°, Kp.$_{0,2}$ ca. 190°, aus dem Chlorid von III mit $AlCl_3$ in $CS_2$ (über Nacht stehen lassen); krist. aus A.; Ausbeute: gering. (Chem. Ber. 81. 41—45. Januar 1948. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.; Berlin, Allgem. Inst. gegen Geschwulstkrankheiten, Rudolf-Virchow-Krankenhaus.) Pracejus. 1950

**A. Korolew** und **W. Mur**, *Neue Beispiele der asymmetrischen Synthese.* Die mit Fumarsäuremono- (I) u. -di (II)-l-menthylester u. Butadien als 2. Komponente durchgeführte Diensynth. führte nach Verseifung des Addukts zu *trans-$\Delta^4$-Tetrahydrophthalsäure* (III), bei der eine der *opt.-akt.* Formen vorherrscht. Auch Maleinsäuremono-l-menthylester (IV) gab *opt.-akt.* III; demnach erfolgte unter den Reaktionsbedingungen Isomerisation von IV zu I. Nachst., durch Dienkondensation u. Verseifen gewonnenen Verbb. waren ebenfalls *opt.-akt.*: *4-Chlor-$\Delta^4$-tetrahydrophthalsäure*, aus I u. Chloropren u. *6-Methyl-$\Delta^4$-cyclohexentricarbonsäure-(1.2.3)*, aus Sorbinsäure-l-menthylester u. Maleinsäureanhydrid.

Versuche: *Fumarsäuremono-l-menthylester* (I), Kp.$_{10}$ 205°; $[\alpha]_D^{18}$ —76,4° (A.). — *Fumarsäuredi-l-menthylester* (II), Kp.$_5$ 210°; $[\alpha]_D^{15}$ —97,8° (Bzl.). — *Maleinsäuremono-l-menthylester* (IV), F. 85°; $[\alpha]_D^{15}$ —74,05° (A.). — *Addukt aus Chloropren* u. I, $C_{18}H_{22}O_4Cl$, Kp.$_{10}$ 248—250°; aus den Komponenten in sd. Aceton; dickes Öl;

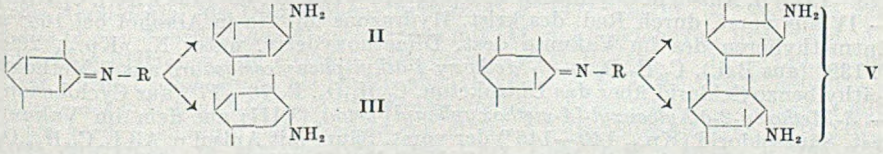
$[\alpha]_D^8$ — 48,19° (A.). Hieraus durch 2std. Erhitzen mit alkohol. Alkalilauge (+) *4-Chlor-$\Delta^1$-tetrahydrophthalsäure*, $C_8H_9O_4Cl$, F. 165,4—168°; Täfelchen; $[\alpha]_D^{18}$ + 3,1° ($CH_3OH$). — Die Herst. der *Addukte* (V, VI u. VII) aus I bzw. II bzw. IV u. Butadien erfolgt unter Durchleiten des letzteren durch die Lsg. der Ester in sd. Xylol; Reaktionsdauer 30 Std.; die Addukte werden hierbei als Öle erhalten. Ein krist. Präp. (Nadeln) von *trans-$\Delta^1$-Tetrahydrophthalsäuremono-l-menthylester*, $C_{18}H_{28}O_4$, F. 75—85°, wird aus I u. Butadien in Bzl. bei 7 Monate langer Einw. bei Zimmertemp. gewonnen; $[\alpha]_D^{15}$ — 47,1° ($CH_3OH$). — (+) *trans-$\Delta^1$-Tetrahydrophthalsäure* (III), $C_8H_{10}O_4$, aus den ölig erhaltenen Addukten V, VI u. VII mit alkoh. Alkalilauge; alle erhaltenen Präpp. u. Gemische aus ihnen schm., ebenso wie das früher untersuchte Racemat (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR) 59. [1948] 71) bei 170°; $[\alpha]_D^{21}$ + 8,0° (aus V); $[\alpha]_D^{18}$ + 1,02° (aus VI); $[\alpha]_D^{18}$ + 11,65° (aus VII); Lösungsm. in allen Fällen $CH_3OH$. — *Sorbinsäure-l-menthylester*, Kp.$_8$ 164°; $[\alpha]_D^{15}$ —82,5° (Bzl.). — *6-Methyl-$\Delta^4$-cyclohexentricarbonsäure-(1,2)-anhydrid-(3)-l-menthylester*, $C_{20}H_{28}O_5$, F. 105—108°; aus vorst. Ester u. Maleinsäureanhydrid, 20 Min. auf dem sd. Wasserbad; aus $CH_3OH$ Nadeln; $[\alpha]_D^{14}$ —58,93° ($CH_3OH$). — (—) *6-Methyl-$\Delta^4$-cyclohexentricarbonsäure-(1,2,3)*, $C_{10}H_{12}O_6$, F. 180° (Zers.); aus vorst. Verb. mit alkoh. Alkalilauge; Kristalle; $[\alpha]_D^{16}$ —2,0° ($CH_3OH$). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 251—53. 11/1. 1948. Woroschilow-Inst. für organ. Zwischenprodd. und Farbstoffe.)

R. Knobloch. 2020

**Maurice Metayer**, *Über den Verlauf der Leuckart'schen Reaktion*. Vf. untersucht die bei der Leuckartschen Aminsynth. (Alexander u. Wildman C. 1948. E. 2025) entstehenden Zwischenprodukte. Nach 7std. Erwärmung von 160 g Cyclohexanon mit 250 g Formamid erhält man durch Dest. folgende Fraktionen: a) Kp.$_{10}$ < 140°; b) Kp.$_{15}$ 150—154°, Ausbeute 80 g; c) Rückstand 25 g. Die Fraktion a) besteht aus *Dicyclohexylamin* (I) u. wiedergewonnenem Formamid, die Fraktion b) aus einem fl. Anteil, hauptsächlich I, u. einem festen Stoff, der aus $CH_3OH$ u. Aceton umkrist. wird (F. 166—167°) u. durch Elementaranalyse als Formiat des I, $C_{13}H_{23}O_2N$, erkannt wird. Diese Verb. entsteht auch durch Einw. von HCOOH auf I in äther. Lsg. u. langsame Verdampfung des Ae., sie ist leicht lösl. in Ae., A. u. $CH_3OH$. Eine Mischung mit der nach der oben erwähnten Arbeitsweise erhaltenen Verb. zeigt keine Gefrierpunktserniedrigung. Durch Behandlung des Formiats mit HCl erhält man das Hydrochlorid des I, das von 300° an sublimiert. Alkali setzt die Base in Freiheit, Kp.$_{760}$ 252°. Durch Lösen in $CH_3COOH$ u. Versetzen mit $NaNO_2$ erhält man die Nitrosoverb. $C_{12}H_{22}ON_2$, F. 105°. Das Benzoylderiv. gewinnt man durch Einw. von $C_6H_5COCl$ auf das Amin in alkal. Lsg.; es wird aus wss. $CH_3OH$ umkristallisiert, F. 102°. Die Entstehung des Formiats des I beweist, daß die Aminsynth. nach Leuckart nicht nach der Theorie von Wallach verläuft. Vf. gibt dem Rk.-Verlauf eine andere, ausführliche Deutung, wobei er die erhaltenen Vers.-Ergebnisse zugrunde legt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1097—1100. Nov./Dez. 1948. Paris, Inst. Catholique, Labor. de Chimie organique.)

Wesly. 2110

**Herbert E. Carter, R. K. Clark jr., Betty Lytle** und **G. E. McCasland**, *Die Synthese von Aminoanalogen des Inosits* (*Inosamine*). Auf Grund von Unterss. über den Diaminoinosit Streptamin (vgl. Carter u. Mitarbeiter; C. 1948. E. 426) werden die Monoaminoverbb. des Inosits (= *Inosamine*) untersucht. — Aus Inososen werden die Oxime u. Phenylhydrazone (=N—R) u. durch Hydrierung mit $H_2$ in Ggw. von Raney-Ni die Monoinosamine dargestellt. Aus *scyllo-Inososе* (I) werden 2 hinsichtlich der $NH_2$-Gruppen epimere meso-Inosamine erhalten: *meso-Inosamin-SA* (II) u. *meso-Inosamin-SB* (III); aus *DL-epi-Inosose* (IV) nur *DL-Inosamin-EA* (V):

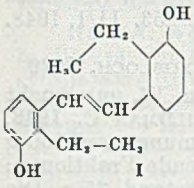



Die Tatsache, daß sowohl I-Oxim wie I-Phenylhydrazon II u. III liefern, zeigt, daß trotz stark alkal. Rk. bei der Darst. von Oxim keine Isomerisierung eintritt. — Aus dem anfallenden Gemisch von II + III erhält man II durch wiederholtes Umkristallisieren mit Wasser. Zur Gewinnung von III überführt man das Gemisch der

Verbb. II + III in die beiden Hexaacetylderivv. u. mit ammoniakal. $CH_3OH$ in die N-Acetylverbb.; N-Acetyl-III ist in ammoniakal. oder wss. $CH_3OH$ schlechter lösl. u. ist durch Umkristallisieren zu erhalten. — Eigg. u. FF. (Kofler-Mikroblock): II: Prismen, 240° (Zers.). — Gemisch von *Hexaacetyl*-II + -III, 235—247°. — *Hexaacetyl*-II, 260—261°. — N-Acetyl-II, 246—248° (schnelles Erhitzen; Zers.). — II-*Hydrochlorid* (*Monohydrat*), Nadeln, 235—237°. — N-Acetyl-III, 289—291° (Zers.). — *Hexaacetyl*-III, Blättchen: 299—301° (Sublimierung ab 200°). — III-*Hydrochlorid*, > 260°. — *D, L-Hexaacetyl*-V, infolge Umlagerungen mehrere FF.: 160—162°; 184—186°; 192—194°. — *D, L-N-Acetyl*-V, Nadeln aus $CH_3OH$, 205—206°. — V-*Hydrochlorid*, 234—236° (Zers.). (J. biol. Chemistry **175**. 683—90. Sept. 1948. Urbana, Univ. of Ill., Div. Biochem., Noyes Labor. Chem.)

Klingmüller. 2110

**Hermann Richtzenhain** und **Margot Meyer-Delius**, *Östrogene Stilben- und Diphenyläthan-Derivate*. 1. Mitt. (2. vgl. C. **1949**. E. 244.) Das *3,3'-Dioxy-2,2'-diäthylstilben*(I) u. das entspr. *α,β-Bis-(3-oxy-2-äthyl-phenyl)-äthan* (II) wurden synthetisiert, weiterhin *α, β-Diäthyl-α, β-bis-(3-methoxy-2-äthyl-phenyl)-äthan* (III) *3,4'-Dioxy-2-äthyl-diphenylmethan* (IV), *α-(4-Oxyphenyl)-β-(3-oxy-2-äthylphenyl)-äthan* (V) u. *α-(4-Oxyphenyl)-β-(3-oxy-2-äthylphenyl)-butan* (VI). I erzeugt mit 10 γ, II mit 20 γ bei 87% der Tiere Vollbrunst, VI mit 5 γ bei 75%. V ist erst mit 0,5 mg im Allen-Doisy-Test wirksam, IV nur ganz schwach östrogen.



I

Versuche: 3-Methoxy-2-äthyl-benzoesäuremethylester, $Kp._{12}$ 145—147°, F. 39—41°, $C_{11}H_{14}O_3$, übergeführt in das Hydrazid $C_{10}H_{14}O_2N_2$, F. 122—123°, mit Benzolsulfochlorid in Pyridin in das Benzolsulfohydrazid $C_{16}H_{18}O_4N_2S$, F. 167—170°, das mit $Na_2CO_3$ in Äthylenglykol bei 160° den *3-Methoxy-2-äthyl-benzaldehyd* (VII), $C_{10}H_{12}O_2$, $Kp._{12}$ 129°, liefert (2,4-Dinitrophenylhydrazon $C_{16}H_{26}O_5N_4$, F. 211—212°.) Nach Einleiten von $H_2S$ in die alkoh. salzsaure Lsg. von VII scheidet sich der Thioaldehyd krist. oder gallertartig aus, der in kleinen Portionen mit Kupferbronze dest. *3,3'-Dimethoxy-2,2'-diäthylstilben*, $C_{20}H_{24}O_2$, F. 109—110°, ergibt. Das entspr. Äthan $C_{20}H_{26}O_2$, F. 83—84,5°, daraus durch Hydrieren mit Pd-Oxyd in Eisessig u. durch 6std. Kochen mit Eisessig-HBr II, $C_{18}H_{22}O_2$, F. 154—155°. — *3,3'-Dimethoxy-2,2'-diäthylbenzoin* aus VII durch Kochen mit KCN in 50%ig. Alkohol, ausäthern u. Dest. $Kp._5$ 200°, $C_{20}H_{24}O_4$, F. 76—81° (aus verd. Essigsäure oder Methanol). *3,3'-Dimethoxy-2,2'-diäthyl-benzil* aus vorst. Verb. mit Fehling-scher Lsg. oder aus dem 3-Methoxy-2-äthyl-benzoylchlorid mit Mg (u. Jod), $Kp._5$ 195°, $C_{20}H_{22}O_4$, F. 85—87°, ließ sich nicht nach Clemmensen reduzieren. — *3-Acetoxy-2-äthylbenzoesäure*, aus der 3-Oxysäure mit Acetanhydrid in Pyridin, $C_{11}H_{12}O_4$, F. 137—138° (aus Benzol), daraus das Säurechlorid mit Thionylchlorid, $Kp._{15}$ 145°. — *3-Oxy-2-äthylbenzaldehyd* über das mit Benzolsulfohydrazid in Pyridin hergestellte β-(3-Acetoxy-2-äthyl-benzoyl)-benzolsulfohydrazid, F. (roh) 147—155°, wie oben, $C_9H_{10}O_2$, F. 106—114°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 220—221° (aus Eisessig). I aus vorst. Verb. über den Thioaldehyd, Reinigung durch Lösen in Alkali u. Sublimation, $C_{18}H_{20}O_2$, F. 191—192°. — *(3-Methoxy-2-äthylphenyl)-äthylcarbinol*, aus 3-Methoxy-2-äthylpropiophenon mit Al-Amalgam in 40%ig. Alkohol. Nach Auskristallisieren eines Pinakons (F. 175—176°, $C_{24}H_{34}O_4$), $Kp._{0.6}$ 107—108°, $C_{12}H_{18}O_2$. Im Rückstand ein zweites Pinakon, F. 138—140°, $C_{24}H_{34}O_4$. — *1'-Chlorpropyl-3-methoxy-2-äthylbenzol* aus dem Carbinol mit HCl in Benzol, $Kp._{0.8}$ 99—100°, $C_{12}H_{17}OCl$. — III, aus vorst. Verb. mit Mg-Pulver in Aether, nach Dest. bei $Kp._{0.5}$ 160—172° ein schwerer (F. 163°) u. leichter lösl. Isomeres, F. 109°, $C_{21}H_{34}O_2$. — *3,4'-Dimethoxy-2-äthyl-benzophenon* aus 3-Methoxy-2-äthylbenzoylchlorid ($Kp._{12}$ 125—127°) u. Anisol in $CS_2$ mit $AlCl_3$, $Kp._{0.5}$ 174—178°, F. 60° (aus PAe.), $C_{17}H_{18}O_3$. — IV aus vorst. durch Red. des krist. Hydrazons mit Na in Alkohol bei 165° u. Entmethylieren des im Vakuum dest. Dimethoxyderiv. unter $N_2$, $Kp._{0.3}$ 200°, F. 139° (aus Bzl.), $C_{15}H_{16}O_2$. — *3-Methoxy-2-äthyl-phenylessigsäure* aus 3-Methoxy-2-äthylbenzoylchlorid über das Diazoketon, $C_{11}H_{14}O_3$, F. 76—77° (aus Cyclohexan). — *3-Methoxy-2-äthylbenzyl-[4-methoxyphenyl]-keton* (VIII) aus dem im Vakuum dest. Säurechlorid ($Kp._{13}$ 140—145°) der vorst. Säure mit Anisol u. $AlCl_3$, $C_{18}H_{20}O_3$, F. 52° (2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{24}H_{24}O_6N_4$, F. 200°). — *3,4'-Dimethoxy-2-äthylstilben* aus VIII durch Hydrieren mit Raney-Ni, sublimiert bei 200°, $C_{18}H_{20}O_2$, F. 81°. Red. von VIII mit Al-Isopropylat gab eine nicht näher charakterisierte Verb. $C_{21}H_{24}O_3$, F. 136—138°. — *α-(Methoxyphenyl)-β-(3-methoxy-2-äthylphenyl)-äthan* aus dem Hydrazon von VIII mit Na in A. bei 160°, $C_{18}H_{22}O_2$, farbloses Öl. —

V aus vorst. Verb. mit Eisessig-HBr unter $N_2$, Dest. des Alkalilösl. bei Kp.$_{0,3}$ 150°, F. 97—98° (aus Cyclohexan), $C_{16}H_{18}O_2$. — *3-Methoxy-2,α-diäthyl-benzyl-(4-methoxyphenyl)keton* aus VIII mittels Na-Alkoholat u. Äthyljodid in Bzl., blaßgelbes Öl, Kp.$_{0,4}$ 182—185°, $C_{20}H_{24}O_3$ (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 156°, $C_{26}H_{28}O_6N_4$). — *α-(4-Methoxyphenyl)-β-(3-methoxy-2-äthylphenyl)-butan* durch Red. des Hydrazons mit Na in A., Öl, Kp.$_{0,3}$ 160°, $C_{20}H_{26}O_2$. — VI aus vorst. Verb. durch Entmethylieren wie oben, Kp.$_{0,3}$ 180°, $C_{18}H_{22}O_2$. — *3-Methoxy-2-äthylphenylacetonitril* aus 3-Methoxy-2-äthylphenylessigsäureamid (F. 170°, $C_{11}H_{15}O_2N$) mit $PCl_5$, Kp.$_{0,3}$ 108°, $C_{11}H_{13}ON$. — *α-(3-Methoxy-2-äthyl-phenyl)-β-(4-methoxy-phenyl)-acrylnitril* aus vorst. Verb. mit Na-Alkoholat u. Anisaldehyd, Kp.$_{0,3}$ 190°, gelbliches Öl, $C_{19}H_{19}O_2N$. — *3-Oxy-2-äthylphenylessigsäure* aus 3-Acetoxy-2-äthylbenzoesäure über das Säurechlorid u. Diazoketon, F. 154—155° (aus W. oder Bzl.), $C_{10}H_{12}O_3$. Die Kondensation dieser Säure mit p-Oxybenzaldehyd führte nicht zu einem einheitlichen Produkt. (Chem. Ber. 81. 81—92. März 1948. ausgeg. 12/7. 1948. Heidelberg, Univ.)
W. Wunderlich. 2250

**E. Ziegler** und **G. Zigeuner**, *Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen.* 1. Mitt. *Über Dioxydiphenylmethane.* Eingehendes Studium der bereits erwähnten Rk. von *2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-Tetramethyldiphenylmethan* (I) (vgl. C. 1948. E. 1597) mit Diazoniumverbb., wie p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, wobei Spaltung zu *2-Oxy-3,5-dimethyl-4'-nitroazobenzol* (II) u. HCOH eintritt. Die Kupplungsfähigkeit des I ist in Analogie zu den Phenolalkoholen durch das mesomere Verhalten erklärbar: Durch Anteiligwerden des Diazokations am freien Elektronenpaar wird I prim. in Azokörper u. Phenolalkohol gespalten, die Sekundär-Rk. geht unter Bldg. von II, HCOH u. $H_2O$ vor sich. Diese Anschauung über den Zerfall wird auf weitere Beispiele ausgedehnt. Abspaltung des Brücken-C-Atoms erfolgt in der Regel dann, wenn beide Kerne phenol. Hydroxyle tragen, wovon eines abgedeckt sein kann. Zur Frage, ob mit Hilfe von Benzoldiazoniumchlorid ev. vorhandene $—CH_2$-Brücken im *Lignin* nachgewiesen werden können (Küster u. Daur, Cellulosechemie 11. [1930] 4) ist zu sagen: Das Nichtvorhandensein von HCOH in der Aufschlußlauge ist kein Beweis, daß keine Spaltung stattgefunden hat, da auch Di. oxydiphenylmethane mit substituierten Methylenbrücken der Spaltung unterliegen. Der Nachw. von HCOH ließe aber noch keinen sicheren Schluß auf Vorhandensein einer $—CH_2$-Brücke zu, da dieser auch aus einer Methylolgruppe stammen könnte. — Die unter verhältnismäßig milden Bedingungen durchführbare Meth. der Spaltung von Phenolderivv. kann für die Konstitutionsaufklärung höhermol. Prodd. auf phenol. Basis (Phenoplaste, Lignin usw.) von Bedeutung sein.

Versuche: Spaltung des I: 1,28 g I in 30 cm³ 10%ig. NaOH mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid versetzen. Es entsteht II, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, aus Pyridin-W. braune Nadeln, F. 193°, 80% (Ausbeute). — *Spaltung des 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethans*, a) mit *Benzoldiazoniumsulfat* (III) aus verd. Essigsäure gelbe Nadeln von *4-Oxy-3,5-dimethylazobenzol*, $C_{14}H_{14}ON_2$, F. 95°, 90%; b) mit 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat aus Eisessig orangerote Nadeln von *2-Oxy-3,5-dimethyl-2',4'-dinitroazobenzol*, F. 218°, $C_{14}H_{12}O_5N_4$, 90%; diese Verb. wurde auch bei Kupplung von *4-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol* bzw. des *3,5-Dimethylphenols* mit 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat erhalten. — *Spaltung des 4,4'-Dioxy-3,3'-bis-[oxymethyl]-5,5'-dimethyldiphenylmethan* mit III gibt aus Cyclohexan gelbe Nadeln von *2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzylalkohol*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$, F. 95°. — *Spaltung des 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenylmethans* mit III, aus verd. A, goldglänzende Nadeln von *4-Oxy-3-methylazobenzol*, $C_{13}H_{12}ON_2$, F. 129—130°. — *Spaltung des 4,4'-Dioxydiphenylmethans* mit III, aus W. bzw. Bzl. orangefarbene Blättchen von *4-Oxyazobenzol*, $C_{12}H_{10}ON_2$, F. 154°. — *Spaltung des 4,4'-Dioxydiphenylmethans* mit III, aus A. orangefarbene Prismen von *4-Oxyazobenzol*, aus dem Filtrat wurde *Acetaldehyd* als Dinitrophenylhydrazon, F. 147°, gefällt. — *Spaltung des 1,1-Bis-[4-oxy-3-methylphenyl]-cyclohexans* mit III, aus Cyclohexan bzw. verd. A. goldfarbige Blättchen von *4-Oxy-3-methylazobenzol*, $C_{13}H_{12}ON_2$, F. 130—130,5°; im Filtrat wurde *Cyclohexanon* als Dinitrophenylhydrazon, F. 156,5—157°, gefällt. — *Spaltung des 6-Methyl-8-[4'-oxy-3',5'-dimethylbenzyl]-2-phenylbenzo-1,3-dioxans* mit III, aus verd. Essigsäure gelbe Nadeln von *4-Oxy-3,5-dimethylazobenzol*, $C_{14}H_{14}ON_2$, F. 95°. (Mh. Chem. 79. 363—70. Okt. 1948. Graz, Univ. Inst. f. Organ. u. Pharmazeut. Chemie.)
Rotter. 2260

**G. Zigeuner** und **E. Ziegler**, *Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen.* 2. Mitt. *Über Phenolphthalein.* (1. vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu der Annahme, daß infolge der Analogie im Bau der Dioxydiphenylmethane u. des *Phenolphthaleins* (I)

eine Spaltung des letzteren mit Diazoniumverbb. möglich wäre, wird festgestellt: Die Spaltung mit *Benzoldiazoniumchlorid* (II) tritt nur zu etwa 25% ein. Oddo (Ber. dtsch. chem. Ges. 47. [1914.] 969) gelang zwar die Trennung der Azokörper, jedoch nicht die Identifizierung. Als Spaltprodd. werden *p-Oxyazobenzol* (III) u. *2-[4'-Oxybenzol]-benzoesäure* (IV) festgestellt. Durch die von Vff. durchgeführten Verss. werden die Ansichten von Oddo bzw. Schestakoff (Ber. dtsch. chem. Ges. 47. [1914.] 331) über die Kupplungsfähigkeit substituierter Phenole widerlegt.

Versuche: 3,2 g I in 90 cm³ 3%ig. NaOH werden mit der äquimol. Menge II versetzt. Nach Neutralisieren mit verd. $H_2SO_4$ brauner Nd.; aus Bzl. orangefarbene Blättchen von III, F. 154°; aus dem Filtrat sechseckige Blättchen von IV, $C_{14}H_{10}O_4$, F. 212—213° (Zers.). Das *Diatriumsalz des* I gibt mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (V) einen braunen Nd. (A); Behandlung von A mit Benzoylchlorid gibt das *Benzoat des 4-[4'-Nitrobenzolazo]-phenols*, $C_{19}H_{13}O_4N_3$, aus Toluol orangefarbene Nadeln, F. 195°. *4-[4'-Nitrobenzolazo]-phenol*, $C_{12}H_9O_3N_3$, durch Vakuumsublimation bei 200° aus A, orangerote Prismen aus Toluol, F. 213—214°. A wird in starker, heißer NaOH gelöst u. abgekühlt. Blättchen, aus Nitrobenzol dunkelbraune Nadeln von *2,4-Bis-[4'-Nitrobenzolazo]-phenol*, $C_{18}H_{12}O_5N_6$, F. 278°. Im Filtrat von A wie auch in A wird *4'-Oxybenzophenoncarbonsäure-(2)* in sechseckigen Blättchen, F. 212—213° (Zers.), festgestellt. Als Zers.-Prodd. des V werden p-Nitrochlorbenzol u. p-Nitrophenol aus dem Filtrat isoliert. Die quantitative Best. der Spaltprodd. führt zu 80%ig. Ausbeuten, ebenso wie die Kupplung der *Carbinolform des* I mit V. — *vic.-m-Xylenolphthalein*, $C_{24}H_{22}O_4$ aus Phthalsäureanhydrid u. 2,6-Dimethylphenol, F. 256° gibt bei der Spaltung mit 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat *4-[2',4'-Dinitrobenzolazo]-2,6-dimethylphenol*, $C_{14}H_{12}O_5N_4$, orangefarbenen Nadeln aus Eisessig, F. 218°. (Mh. Chem. 79. 371—78. Okt. 1948.)

Rotter. 2260

**A. N. Nessmejanow, B. A. Ssasonowa** und **Je. B. Landor**, *Konstitution und Reaktionsfähigkeit der Halogenmagnesiumenolate von Ketonen.* (Vgl. Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 59. [1948.] 707.) Die Metallderivv. von Ketonen haben entweder Oxokonst. (A) oder Enolatkonst. (B), aber nicht mesomere Ionenkonst. (C): Me—C—C=O (A); C=C—O—Me (B); $\left[\text{C=C—O—}\right]^-\text{Me}^+$ ↔ $\left[\text{C—C=O}\right]^-\text{M}^+$ (C). Bei 3std. Kochen von Benzalacetomesitylen mit $C_6H_5MgBr$ in Ae. entstehen 54% *β,β-Diphenylpropiomesitylen* (I) als *BrMg-Enolat*, isoliert als *Ätherat*, $C_{28}H_{33}O_2BrMg$; Kristallpulver aus Bzl. + Cyclohexan; daraus das freie I mit $NH_4Cl$-Lsg., F. 82°. I ergibt mit $C_6H_5MgBr$ in Ae. nach $(C_6H_5)_2CHCH_2COC_6H_3(CH_3)_3 + C_6H_5MgBr = C_6H_6 + (C_6H_5)_2CHCH = C(OMgBr)C_6H_3(CH_3)_3$ ein *BrMg-Enolat* von I, ebenfalls mit *1 $(C_2H_5)_2O$* kristallisierend, das in Bzl. erheblich weniger lösl. ist. Beide Enolate sind *cis-trans-Isomere* u. liefern mit $C_6H_5COCl$ die entsprechenden *Enolatbenzoate*, $C_{31}H_{28}O_2$, F. 162° bzw. 145° (Aceton), beim Behandeln mit $(CH_3)_4NJ$, dann $C_6H_5COCl$ aber nur das Enolatbenzoat vom F. 145°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 395—98. 1/12. 1948. Moskau, Lomonossow-Univ.)

R. K. Müller. 2360

**Remo de Fazi** und **Salvatore Carboni**, *Untersuchungen über die Indone.* 20. Mitt. *Chlorderivate des 2-Äthyl-3-phenylindons.* (19. vgl. Gazz. chim. ital. 76. [1946.] 283.) Bei der Chlorierung von 2-Äthyl-3-phenylindon entsteht *2-Chlor-2-Äthyl-3-chlor-3-phenylhydrindon* (I); in dieser Verb. ist das 3ständige Chloratom beweglich u. kann leicht ausgetauscht werden, z. B. gegen Hydroxyl-, Methoxyl-, Acetoxy- u. andere Gruppen. Sowohl I als auch seine durch solche Austauschreaktionen erhältlichen Derivv. liegen jeweils in zwei Isomeren vor, die sich durch die FF. unterscheiden. — Bei den Rkk. der *2-Chlor-2-äthyl-3-oxy-3-phenylhydrindone* mit NaOH entsteht *2-Äthyl-3-phenylhydrindonoxyd*, während die Umsetzung von *2-Chlor-2-äthyl-3-chlor-3-phenylhydrindon* mit alkohol. KOH eine *o-[1-Phenyl-2-chlor-2-äthyl]-vinylbenzoesäure* liefert.

Versuche: *2-Äthyl-3-phenylindon*, aus Benzophenon u. α-Brombuttersäureäthylester in Bzl. in Ggw. von Zn, Zers. des Reaktionsprod. mit verd. $H_2SO_4$ u. Behandlung des *α-Äthyl-β-diphenylmilchsäureesters* mit konz. $H_2SO_4$. — *2-Chlor-2-äthyl-3-chlor-3-phenylhydrindon* (I), $C_{17}H_{14}OCl_2$, F. 115—116° (Cyclohexan), aus vorst. Verb. u. $Cl_2$ in $CCl_4$, etwa 1½ Stunden. Leicht lösl. in Bzl., weniger in Ligroin. Liefert mit $AgNO_3$ in Aceton AgCl; färbt sich mit konz. $H_2SO_4$ gelborange; ist lichtbeständig. Gibt beim 2std. Kochen mit Cu in Bzl. die vorst. Verbindung. — *2-Chlor-2-äthyl-3-chlor-3-phenylhydrindon* (I), $C_{17}H_{14}OCl_2$, F. 130—131° (Ligroin),

aus den cyclohexanischen Mutterlaugen der vorst. Verbindung. Gibt die gleichen Rkk. wie die vorst. Verbindung. — *2-Chlor-2-äthyl-3-oxy-3-phenylhydrindon*, $C_{17}H_{15}O_2Cl$, F. 111—113° (Ligroin), aus I in Aceton u. konz. wss. $AgNO_3$-Lsg. neben AgCl. Ist lichtbeständig u. färbt sich mit konz. HCl orangegelb. — *2-Chlor-2-äthyl-3-oxy-3-phenylhydrindon*, $C_{17}H_{15}O_2Cl$, F. 170—171°, aus den Mutterlaugen der vorst. Verb.; verhält sich wie die vorst. Verbindung. — *2-Chlor-2-äthyl-3-acetyloxy-3-phenylhydrindon*, $C_{19}H_{17}O_3Cl$, F. 171—173° (Ligroin), lichtbeständig, u. $C_{19}H_{17}O_3Cl$, F. 177—178° (Ligroin), wird am Licht gelblich, aus I u. Ag-Acetat in Eisessig, 20 Min. unter Rückfluß oder 30 Min. auf dem Wasserbad. — *2-Chlor-2-äthyl-3-methoxy-3-phenylhydrindon*, $C_{18}H_{17}O_2Cl$, F. 137—139° (Methanol), aus I durch Kochen mit Methanol. Verfärbt sich etwas am Licht. — *2-Chlor-2-äthyl-3-äthoxy-3-phenylhydrindon*, $C_{19}H_{19}O_2Cl$, F. 152—154° (A.), aus I analog vorst. Verbindung. Verfärbt sich langsam am Licht. — *2-Chlor-2-äthyl-3-äthoxy-3-phenylhydrindon*, $C_{19}H_{19}O_2Cl$, F. 186° (A.), neben vorst. Verb. oder beim äußerst langsamen Abdampfen der vorst. Verb. mit Benzol. Wird am Licht schnell gelb. — *2-Chlor-2-äthyl-3-äthoxy-3-phenylhydrindon*, $C_{19}H_{19}O_2Cl$, F. 154—175°, beim Umkristallisieren der vorst. Verb. aus A.; ist ein Gemisch der beiden vorst. Verbb.; färbt sich am Licht gelb. — *Verb.* $C_{23}H_{20}ONCl$, F. 191—192° (Bzl./Ligroin), lichtbeständig, u. $C_{23}H_{20}ONCl$, F. 186—188° (Bzl./Ligroin), wird am Licht gelb, aus I u. Anilin, 16 Std. bei Zimmertemperatur. — *o-[1-Phenyl-2-chlor-2-äthyl]-vinylbenzoesäure*, $C_{17}H_{15}O_2Cl$, F. 142—143° (Ligroin), aus I durch Kochen mit 4%ig. alkohol. KOH. Lösl. in Alkalihydroxyden u. -carbonaten. *Methylester*, $C_{18}H_{17}O_2Cl$, ölig; läßt sich zur Säure verseifen. — *2-Äthyl-3-phenylhydrindonoxyd*, $C_{17}H_{14}O_2$, F. 52—54° (verd. A.), aus 2-Chlor-2-äthyl-3-oxy-3-phenylhydrindon u. 0,1 n NaOH. Wird am Licht rosa. (Gazz. chim. ital. **78**. 567—83. Aug. 1948. Pisa, Ist. Chim. Farm. Univ.)

Walter Simon. 2650

**H. T. Huang, D. S. Tarbell** und **H. R. V. Arnstein**, *Die Cyclisierung von β-[3-Brom-4,5,6,4'-tetramethoxydiphenylyl-(2)]-propionsäure*. Vff. zeigen, daß *β-[3-Brom-4,5,6,4'-tetramethoxydiphenylyl-(2)]-propionsäure* (I) unter Friedel-Craftsschen Bedingungen unter Wanderung des Br zu einem Hydrindon-Deriv. cyclisiert wird, dessen Struktur bewiesen wurde durch Umwandlung in *1-Acetamido-4-[4'-methoxyphenyl]-5,6,7-trimethoxyhydrindan*, einem Isomeren des N-Acetylcolchinolmethyläthers, das auch aus dem Cyclisierungsprod. der *β-[4,5,6,4'-Tetramethoxydiphenylyl]-propionsäure* (II) erhalten wurde.

Versuche: *3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd*, aus 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid in Xylol mit $H_2$ in Ggw. von Pd-$BaSO_4$-Katalysator über die Bisulfit-Verb. in 60 bis 64%ig. Ausbeute, F. 74—75°. — *β-[4,5,6,4'-Tetramethoxydiphenylyl-(2)]-propionsäure* (II), aus *β*-(2-Jod-3,4,5-trimethoxyphenyl)-propionsäuremethylester u. p-Jodanisol in Ggw. von Cu-Bronze in 49%ig. Ausbeute, feine Nadeln aus Bzl., F. 100—103° (neben etwas *2,2',3,3',4,4'-Hexamethoxy-6,6'-di-(β-carboxyäthyl)-diphenyl*, Kristalle aus Bzl., F. 190—192°). — *4-(4-Methoxy-3-bromphenyl)-5,6,7-trimethoxyhydrindon-(1)*, $C_{19}H_{19}O_5Br$, aus dem Chlorid von I in 34%ig. Ausbeute durch Erhitzen mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol, kleine glänzende Prismen aus Methanol bzw. A., F. 145—146° (nach 6 Rekristallisationen); *Oxim*, $C_{19}H_{20}O_5NBr$, rechtwinklige Plättchen aus Methanol, F. 202—205°. Letzteres gab bei gewöhnlicher Hydrierung in Ggw. von Raney-Nickel in ammoniakal. A. unter Aufnahme von 3 Mol. $H_2$ *1-Amino-4-(4'-methoxyphenyl)-5,6,7-trimethoxyhydrindan* (VI), isoliert als *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{23}O_4N \cdot HCl$, Büschel feiner faseriger Nadeln aus verd. HCl, F. 225—226° (nach leichtem Sintern); *Pikrat*, $C_{25}H_{26}O_{11}N_4$, seidige gelbe Nadeln aus A., F. 172 bis 173°; *N-Acetyl-Deriv.*, $C_{21}H_{25}O_5N$, Kristalle aus wss. Methanol, F. 179,5°, das UV-Absorptionsspektrum war sehr verschied. von dem des N-Acetylcolchinolmethyläthers. — *4-(4'-Methoxyphenyl)-5,6,7-trimethoxyhydrindon-(1)*, durch Cyclisierung von II in 62%ig. Ausbeute, glänzende Nadeln aus Methanol, F. 89°; *Oxim*, 81%ig. Ausbeute, F. 215°, gab bei katalyt. Red. in 80%ig. Ausbeute ebenfalls VI, keine F.-Erniedrigung der Hydrochloride, Acetyl-Derivv. u. Pikrate. — *3,4,5-Trimethoxybenzoylmalonsäurediäthylester*, $C_{17}H_{22}O_8$, in 87%ig. Ausbeute aus 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid u. Na-Malonester in Bzl., Kristalle aus wss. A., F. 89 bis 90°, ließ sich bei niedr. Temp. u. Druck nicht hydrieren u. hydrolysieren zu der *β*-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-propionsäure. Neben 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure wurde nur ein neutrales unbekanntes Prod. in Kristallen aus Bzl., F. 201—202°, erhalten. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 4181—84. Dez. 1948. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.)

Lindenberg. 2650

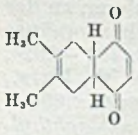
**Sigvard Wideqvist**, *Über die Carbäthoxylierung und Alkylierung von α-Naphthylacetonitril*. Zur Darst. von in α-Stellung durch den Naphthylrest substituierten

Cyancarbonsäureestern aus Alkylcarbonaten kann im Gegensatz zu den Angaben von Wallingford, Jones u. Homeyer (C. 1943. I. 2082.) durchaus Na als Kondensationsmittel angewendet werden, wobei die Ausbeute ebenso gut ist wie bei der Anwendung von $NaOC_2H_5$. Bei 100° kann Na mit Diäthylcarbonat dann zu $C_2H_5ONa$ + CO reagieren, wenn es im Vgl. zum Nitril im Überschuß vorhanden ist. — Alkylierte Verbb. der Arylcyansäureester können zwar dadurch hergestellt werden, daß die Alkylierung in Verb. mit der Carbäthoxylierung des Nitrils durchgeführt wird, doch sind die Ausbeuten besser, wenn erst das Carbäthoxylierungsprod. isoliert wird. — Die alkylierten Arylcyancarbonsäureester lassen sich durch Erhitzen mit alkohol. KOH zu den Nitrilen decarbäthoxylieren. Auch bei deren Darst. ist vorherige Isolierung des Alkyl-α-naphthylcyansäureesters besser als die gleichzeitige Alkylierung u. Decarboxylierung des Arylcyancarbonsäureesters.

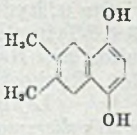
Versuche: *α-Naphthylacetonitril* (I), aus wss. KCN u. A. durch langsame Addition von α-Chlormethylnaphthalin in der Siedehitze, weiteres 4std. Erhitzen, Zusatz von W. nach Abkühlung u. $CCl_4$-Extraktion; Ausbeute 72%; $Kp._{11}$ 188 bis 193°. — *α-Naphthylcyanessigsäureäthylester* (III), a) in 47%ig. Ausbeute aus K in Ä. + Kohlensäurediäthylester (II) durch sehr langsame Zugabe von I, wobei heftige Rk. unter Emission von grünlichblauem Licht eintritt u. das R-Prod. sich als K-Salz abscheidet; nach Behandlung mit verd. $H_2SO_4$ u. Abtrennung der Ä.-Schicht wird fraktioniert; $Kp._8$ 202°; b) in wesentlich besserer (84%ig.) Ausbeute durch Erhitzen einer Mischung von II, Na u. I auf 100—110°, nach Lösen des Na auf 160° unter stetiger Abdest. des gebildeten A., Ansäuern der Rk.-Mischung mit Essigsäure, Behandeln mit W. u. Fraktionierung; viscoses Öl. Es liefert in konz. $NH_4OH$ *α-Naphthylcyanacetamid*, $C_{13}H_{10}ON_2$; aus A. feine Nadeln, F. 193—194°. — *α-[α-Naphthyl]-cyanbuttersäureäthylester* (V), $C_{17}H_{17}O_2N$; a) nach der Kondensation von I mit II wird der gebildete A. beseitigt, Diäthylsulfat (IV) bei Zimmertemp. zugefügt u. 2 Std. auf 140° erhitzt; nach der Abkühlung Behandlung mit W., Waschen der organ. Schicht mit verd. NaOH, verd. $H_2SO_4$ u. W. u. Dest.; Ausbeute 38%; F. 81—82° (A.). b) Aus Na in A. durch Zufügen von III u. $C_2H_5Br$, 4std. Kochen u. Abfiltration des NaBr; Ausbeute 62%. — *α-[α-Naphthyl]-butyronitril*, $C_{14}H_{13}N$, a) aus I durch Kondensation mit II, Äthylierung mit IV, Abdest. von überschüssigem II, Lösen des Rückstandes in alkohol. KOH, 1std. Kochen, Abfiltration des gebildeten $K_2CO_3$, Neutralisieren der Filtrate mit Essigsäure, Abdest. des A., Verdünnen des zurückbleibenden Öls mit Ä. u. Waschen mit Ä.; b) wesentlich reiner aus V durch ½std. Kochen mit alkohol. KOH, Abfiltration des $K_2CO_3$, Abdest. des A., Lösen des Rückstandes in Ä. u. Waschen mit $H_2SO_4$; Ausbeute 72%; $Kp._8$ 182°. Verseifung durch 2tägiges Kochen mit wss.-alkohol. KOH, Abdest. des A., Verdünnen des Rückstandes mit W., Beseitigung unveränderten Nitrils mit Ä. u. Ansäuern des wss. Anteils zu *α-[α-Naphthyl]-buttersäure*, $C_{14}H_{14}O_2$; F. 85 bis 86° (PAe.). — *Phenylcyanessigsäureäthylester* (VI), aus Na u. II durch Erhitzen auf 120° u. langsame Addition von Phenylacetonitril; bei der Abdest. des A. werden erheblich mehr als die berechneten Mengen erhalten, was auf die Nebenrk. von Na mit II zurückzuführen ist. Daher ist es wahrscheinlich besser, das Nitril mit II schnell zu versetzen u. danach Na zuzufügen. Die Na-Verb. von VI scheidet sich beim Abkühlen aus u. wird mit verd. $CH_3COOH$ zersetzt; Ausbeute 75%; $Kp._{10}$ 148 bis 150°. *Phenylcyanacetamid*, F. 149°. (Ark. Kem., Mineralog. Geol. Ser. B. 24. Nr. 14. 1—7. 15/1. 1948. Uppsala, Univ., Organ. Chem. Labor.)

Nitzschke. 2700

**M. Lora-Tamayo** und **J. L. Leon**, *Die Kondensation von 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) mit p-Benzochinon*. Im Verlauf der Unterss. über die quantitative Best. konjugierter Systeme werden die Additionsprodd. von 2,3-Dimethylbutadien (I) mit p-Benzochinon (II) näher geprüft (vgl. Lora u. Fernandez (An. Fisíca Quím. 42. [1946.] 1183). In alkoh. Lsg. bei Zimmertemp. vereinigen sich I u. II im Verhältnis 1 : 1 zu *6,7-Dimethyl-5,8,9,10-tetrahydro-α-naphthochinon* (III), das sich durch Erhitzen oder durch Einw. von HCl zu *6,7-Dimethyl-5,8-dihydro-1,4-dioxynaphthalin* (IV) isomerisiert (vgl. auch Morgan u. Coulson (J. chem. Soc. [London] 1931. 2323 u. D.R.P. 324661, C. 1930. II. 809 u. D.R.P. 521621, C. 1931. II. 1758). III u. IV addieren kein I mehr. Zur quantitativen Auswertung wurde III aus der alkoh. Rk.-Lsg. mit W. gefällt u. gewogen u. im Filtrat das überschüssige II jodometr. titriert. Diese Meth. liefert die gleichen Ergebnisse, wie sie nach der von Morgan u. Coulson (l.c.) erhalten werden. III, $C_{12}H_{14}O_2$,



III



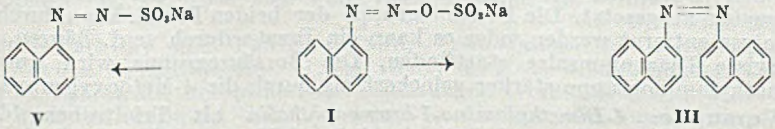
IV

aus I u. II in A. bei Zimmertemp. (4 Std.) nach dem Fällen mit W. gelbe Nadeln, F. 116°; *Dioxim*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$, F. 234°, aus A. — IV, $C_{12}H_{14}O_2$, F. 235°, durch Isomerisieren von III durch Erwärmen über den F. oder mit konz. HCl in sd. A.; *Diacetylverb.*, $C_{16}H_{18}O_4$, F. 134°, aus III oder IV in sd. Essigsäureanhydrid, aus A. Nadeln. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1499—1501. Okt. Madrid, Alonso Barba-Inst. für Chemie, Organ. Chem. Abt.) Gold. 2700

**A. N. Tatarenko** und **I. P. Zukerwanik**, *Kondensation von aromatischen Verbindungen mit Alkoholen in Gegenwart von $AlCl_3$ (und anderen Reagenzien).* 14. Mitt. *Amyltetraline.* (9. vgl. C. 1940. I. 1189, vgl. auch C. 1941. I. 2930.) Vff. untersuchen die Alkylierung von Tetralin mit Isoamylalkohol (I), Pentanol-(2) (II) u. 2-Methylbutanol-(2) (III) in Ggw. von $AlCl_3$, $ZnCl_2$ u. $H_3PO_4$. Mit $AlCl_3$ verläuft die Kondensation auch unter milden Bedingungen (niedrige Temp. u. kein $AlCl_3$-Überschuß) unter starker Verharzung u. Bldg. von hochsd. Stoffen. Die Ausbeuten an *Amyltetralinen* sind unterschiedlich u. nicht hoch. Die Alkylierung in Ggw. von $ZnCl_2$ im Rohr bei 170—200° erfolgt ohne Verharzung mit guten Ausbeuten (82%). In Ggw. von $H_3PO_4$ verläuft die Rk. mit I, II u. III bei 100—130° glatt, jedoch mit geringeren Ausbeuten als bei $ZnCl_2$ (50%).

Versuche: Alkylierung mit I führte vorwiegend zu *β-tert.-Amyltetralin*, $C_{15}H_{22}$, Kp.$_{725}$ 275—276°; $D_4^{20}$ 0,9351; $n_D^{20}$ 1,5278; Oxydation mit $HNO_3$ führte zu *Trimellitsäure*, F. 218°; Dehydrieren mit S zu *β-tert.-Amylnaphthalin*, Kp.$_{725}$ 288 bis 289°; $D_4^{20}$ 0,9755; $n_D^{20}$ 1,5766. — Alkylierung mit II führte zu *β-sek.-Amyltetralin*, Kp.$_{725}$ 277—278°; $D_4^{20}$ 0,9336; $n_D^{20}$ 1,5620; Oxydation führte zu *Trimellitsäure*; Dehydrierung mit S zu *β-sek.-Amylnaphthalin*, Kp.$_{725}$ 292—293°; $D_4^{20}$ 0,9738; $n_D^{20}$ 1,5759. — Alkylierung mit III führte zu *β-tert.-Amyltetralin* mit den gleichen Konstanten wie oben. — *β-Isoamyltetralin*, $C_{15}H_{22}$, Kp.$_{725}$ 280—281°, aus Tetralin u. Isovalerylchlorid mit nachfolgender Red. des erhaltenen Ketons. Dehydrierung mit S führte zu *β-Isoamylnaphthalin*, Kp.$_{725}$ 295—296°; $D_4^{20}$ 0,9724; $n_D^{20}$ 1,5747. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 106—09. Jan. 1948. Mittelasiat. Univ., Labor. für organ. Chemie.) v. Füner. 2700

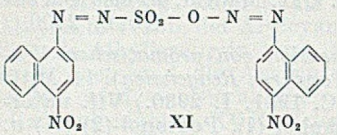
**Herbert H. Hodgson** und **Donald Bailey**, *Die Isolierung der bisher unbekannten Anti-Diazosulfonate in der Naphthalinreihe, sowie verbesserte Darstellungsvorschriften von 2- und 4-Nitro- und 4-Chlor-1-naphthylamin.* Die Naphthalin-syn-diazosulfonate, denen nach den von Hodgson u. Marsden (vgl. C. 1944. I. 532) in der Benzolreihe ausgeführten Unterss. die Formel von unstabilem *Naphthalin-1-* u. *-2-diazosulfit* (I u. II) zugeschrieben werden muß, stabilisieren sich einerseits zu *1,1'-* u. *2,2'-Azonaphthalin* (III u. IV) u. andererseits zu dem nicht kuppelnden u. tiefer gefärbten *1-* u. *2-Naphthalin-anti-diazosulfonat* (V u. VI). *4-Nitronaphthalin-1-diazosulfit* (VII) ist namentlich in Ggw. von $Na_2SO_3$ in neutraler Lsg. beständiger als I u. II u. verwandelt sich wesentlich langsamer als diese in *4,4'-Dinitro-1,1'-azonaphthalin* (VIII) u. *Natrium-4-nitronaphthalin-1-diazosulfonat* (IX). Beim *4-Chlornaphthalin-1-diazosulfit* (X) wurden ähnliche Verhältnisse gefunden. Die Beständigkeit der genannten Diazosulfite nimmt in der Reihe VII > I, II > X ab. Die hohe Stabilität des VII wird auf die steigende Anzahl der Resonanzstrukturen gegenüber I, II u. X zurückgeführt. Ihre Stabilität ist gegenüber den Diazosulfiten der Benzolreihe, die als Hauptreaktionsprodd. Sulfonate liefert, geringer; hier sind die symm. Azoverbb. die wesentlichen Stabilisierungsprodukte. — IX reagiert leicht mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid unter Bldg. einer Verb. vom Typ XI, die mit alkal. β-Naphthol zu *p-Nitrobenzolazo-β-naphthol* (XII) kuppelt u. IX unverändert zurückläßt. Die entsprechende Umsetzung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit VII (in Ggw. von $Na_2SO_3$) ergab eine Substanzmischung, die mit β-Naphthol zu XII u. *4-Nitronaphthalin-1,1'-azo-2'-naphthol* (XIII) kuppelte; die Tatsache, daß das Filtrat nach der Bromoxydation gleichfalls XII u. XIII als Kupplungsprodd. liefert, läßt darauf schließen, daß die Stabilisierung von VII zu IX unmittelbar nach dessen Bldg. beginnt.




V I III

Versuche: *Naphthalin-1-diazosulfit* (I), aus einer mit $CaCO_3$ kongoneutral gestellten Lsg. von in HCl diazotiertem α-Naphthylamin, mit $Na_2SO_3$ u. wenig Soda

bei 0°, als orangegelber Nd.; kuppelt mit β-Naphthol. — *1-Naphthalin-anti-diazosulfonat* (V), $C_{10}H_7O_3N_2SNa$, aus der Suspension von I in W., durch Rühren bei 0° unter Entw. von $N_2$, neben in W. unlösl. *1,1'-Azonaphthalin* (III), $C_{20}H_{14}N_2$, F. 198° (aus Eisessig rote Nadeln), durch Eindampfen des in W. lösl. Anteils, Extrahieren des Rückstandes mit A. u. Fällen der alkoh. Lsg. mit Ae., aus W. rotbraune M.; kuppelt nicht mit β-Naphthol. — *1-Naphthalinazo-β-naphthol*, $C_{29}H_{14}ON_2$, durch Oxydieren der wss. Lsg. von V mit Brom u. Kuppeln mit β-Naphthol, rote Nadeln aus Eisessig, F. 229—230°. — *Naphthalin-2-diazosulfit* (II), analog aus β-Naphthylamin als gelber Niederschlag. — *2-Naphthalin-anti-diazosulfonat* (VI), $C_{10}H_7O_3N_2SNa$, wie V, als rotbraune Masse. — *2,2'-Azonaphthalin* (IV), $C_{20}H_{14}N_2$, dunkelrote Prismen aus Chlf., F. 204°. — *2-Naphthalin-azo-β-naphthol*, $C_{20}H_{14}ON_2$, rotbraune Nadeln aus Eisessig, F. 178—179°. — *4-Nitronaphthalin-1-diazosulfit* (VII), wie I aus 4-Nitro-1-naphthylamin als orangegelber Nd.; geht in wss. Suspension allmählich in VIII u. IX über. — *4-Nitronaphthalin-1,1'-azo-2'-naphthol* (XIII), $C_{20}H_{13}O_3N_3$, dunkelrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 262—263°. — *4,4'-Dinitro-1,1'-azonaphthalin* (VIII), $C_{20}H_{12}O_4N_4$, rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 334°. — *p-Nitrobenzol-azo-β-naphthol* (XII), $C_{16}H_{11}O_3N_3$, F. 250°. — *Natrium-4-nitronaphthalin-1-diazosulfonat* (IX), $C_{10}H_6O_5N_3SNa$, aus VII neben IX, als orangerote M., kuppelt nicht mit β-Naphthol. — *Verb.* XI als gelber Nd., aus den Komponenten; liefert mit β-Naphthol XII u. IX. — *4-Chloraceto-1-naphthalid*, $C_{12}H_{10}ONCl$, aus Aceto-1-naphthalid in Eisessig u. HCl (D. 1,18) mit einer wss. $NaClO_3$-Lsg. bei 50° als orangegelbe Verbindung. — *4-Chlor-1-naphthylamin*, $C_{10}H_8NCl$, durch Verseifen der vorst. Verb. mit 50%ig. $H_2SO_4$ in sd. A. u. Neutralisieren des Sulfats mit $NH_3$ schwach gelbe Nadeln aus wss. A., F. 98°. — *4-Chlornaphthalin-1,1'-azo-2'-naphthol*, $C_{20}H_{13}ON_2Cl$, dunkelrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 218—220°. — *4-Chlornaphthalin-1-diazosulfonat*, $C_{10}H_6O_3ClSNa$, gelbe Verbindung. — *4-Nitro-1-naphthylamin*, $C_{10}H_8O_2N_2$, durch Mononitrieren von Aceto-1-naphthalid (vgl. J. chem. Soc. [London] 1933. 1205) als in heißer verd. HCl lösl. Anteil des Verseifungsgemisches, gelbbraune Nadeln aus Eisessig, F. 193—194°. — *2-Nitro-1-naphthylamin*, $C_{10}H_8O_2N_2$ aus dem in verd. HCl unlösl. Anteil der vorst. Verb. in Eisessig durch Fällen als Sulfat u. Waschen mit W. orangegelbe Prismen aus Eisessig oder 90%ig. Ameisensäure, F. 143—144°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1183—87. August. Halifax u. Huddersfield, Technical Coll.) Gold. 2700



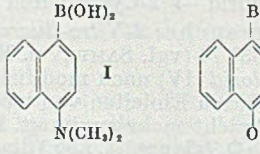
XI

**A. V. Rege** und **S. V. Shah**, *Über die Einwirkung von Chlor und Brom auf 2-Acetyl-1-naphthol und von Brom auf 2-Oxy-3-naphthoesäure.* Durch Einw. von $Cl_2$ bzw. $Br_2$ im Überschuß erhielten Vff. aus 2-Acetylnaphthol-(1) (I) *Trichlormethyl-1-oxy-4-chlornaphthyl-(2)-keton* (II) bzw. *Dibrommethyl-1-oxy-4-bromnaphthyl-(2)-keton* (III), aus *2-Oxynaphthoesäure-(3)* (IV) *1,6-Dibrom-2-oxynaphthoesäure-(3)* (V), deren oxydatives Spaltprod. als *4-Bromphthalsäure* identifiziert wurde. — II, $C_{12}H_6O_2Cl_4$, F. 141°, durch Behandeln von I mit überschüssigem $Cl_2$ in Essigsäure, gelbe Substanz aus Alkohol. — III, $C_{12}H_7O_2Br_3$, F. 201°, durch Zutropfen von $Br_2$ zu auf 110° (Ölbad) erhitztem I, bis sich das Rk.-Prod. abscheidet, aus Chlf. gelbe Kristalle. — V, $C_{11}H_6O_3Br_2$, F. 251° (A.), durch Schütteln von IV in Essigsäure mit $Br_2$; ergibt mit alkal. $KMnO_4$ auf dem Sandbad (6 Std.) nach Ansäuern u. Ae.-Extraktion *4-Bromphthalsäure*, $C_8H_5O_4Br$, F. 168°. (J. Indian chem. Soc. 25. 488. Okt. 1948. Kolhapur, Rajaram College, Chem. Dep.)
Hagenguth. 2700

**H. R. Snyder** und **F. W. Wyman**, *Synthesen und Reaktionen einiger substituierter Naphthalinborsäuren.* (Vgl. C. 1948. E. 3013 4-Dimethylamino-1-naphthalinborsäure (I) u. 4-Methoxy-1-naphthalinborsäure (II) wurden nach den üblichen Methoden (Grignard-Verb. u. Butylborat) hergestellt u. der Wrkg. verschied. Reagenzien ausgesetzt. Die Borsäuregruppe der beiden Prodd. kann durch milde Hydrolyse entfernt werden, oder es kann ein Ersatz durch verd. Säuren, Basen u. gewisse Diazoniumsalze stattfinden. Die Borsäuregruppe wird durch die 4-Dimethylaminogruppe stärker gelockert als durch die 4-Methoxygruppe.

Versuche: *4-Dimethylamino-1-bromnaphthalin* als Trinitrobenzolderivat, $C_{18}H_{15}O_6N_4Br$. N-Acetyl-1-naphthylamin wird nach Meldola (Ber. dtsch. chem. Ges. 11. [1878] 1906) bromiert, das Bromamin mit äthanol. HCl hydrolysiert u. das Bromamin nach Gilman u. Banner (C. 1940. II. 339.) methyliert. Das Rohprod. wird zu

einer kochenden 8%ig. Pikrinsäurelsg. (in A.) gegeben u. das rohe Pikrat (F. 150—154°) gewaschen u. mit wss. $NH_3$ behandelt, in Ae. aufgenommen, mit $K_2CO_3$ gewaschen u. dest., Kp.$_2$ 137—139°. Eine andere Darst. des Amins erfolgte nach Friedländer u. Welmans (Ber. dtsch. chem. Ges., 21. [1888] 3127) durch Bromieren des Dimenthyl-1-naphthylamins in $CCl_4$ mit Br. Das freie aus dem Hydrobromid mittels 10%ig. NaOH dargestellte Amin in Ae. aufgenommen, getrocknet u. dest., Kp.$_1$ 115—130°. Gereinigt über Pikrat, aus A. F. 154—156°. F. des Trinitrobenzolderivates 94—95°. — *4-Dimethylamino-1-naphthalinborsäure* (I). Die Grignard-Verb. wurde zu einer stark gerührten Lsg. von n-Butylborat in Ae. bei —15° zugegeben. Nach üblicher Aufarbeitung wurde die Ae.-Schicht mit 5%ig. HCl extrahiert. Aus dem Hydrochlorid der Aminoborsäure wurde durch tropfenweise Zugabe von 10%ig. NaOH die freie Aminoborsäure dargestellt, F. 82—85°. — *Reaktionen der 4-Dimethylamino-1-naphthalinborsäure.* Mit $HNO_3$. Zu einer Lsg. von I in Eisessig wird eine zu gleichen Teilen aus W. u. $HNO_3$ bestehende kalte Lsg. tropfenweise zugefügt. Nach 10 Min. wird mit kaltem W. verd. u. der Nd. aus A. umkrist., F. 88—89° (ident. mit 2,4-Dinitro-1-dimethylaminonaphthalin). — Mit $HNO_2$. Eine Lsg. von I in Eisessig wird tropfenweise mit 20%ig. wss. $NaNO_2$-Lsg. versetzt. Nach 15 Min. mit W. verd., in verd. NaOH gelöst u. mit verd. HCl wieder ausgefällt. Aus wss. A. 193 bis 195° (Zers.), ident. mit 4-Nitroso-1-naphtol. — Mit wss. $NaHSO_3$. Eine Mischung von I mit 20%ig. wss. $NaHSO_3$ wird 4 Std. am Rückfluß erhitzt, das mit Alkali ausgefällte Öl in Ae. gelöst, getrocknet u. mit alkohol. Pikrinsäure versetzt, F. 145 bis 146°, ident. mit Pikrat des 1-Dimethylaminonaphthalins. — Mit Pikrinsäure. Zu einer kochenden Lsg. von Pikrinsäure in A. wurde eine Lsg. von I in A. zugegeben, 15 Min. am Rückfluß erhitzt, aus A. F. 142—144°, ident. mit Pikrat des 1-Dimethylaminonaphthalins. — Mit wss. NaOH. Eine Lsg. von I in sauerstofffreier 10%ig. wss. NaOH wird 4 Std. (unter Leuchtgas) am Rückfluß erhitzt. Das nach Ae.-Extraktion erhaltene Öl gab ein Pikrat vom F. 145—146°, ident. mit 1-Dimethylaminonaphthalin. Durch Ansäuern der wss. alkal. Lsg. entsteht ein Nd. (I), der im Überschuß der Säure lösl. ist, durch verd. NaOH wieder ausfällt, F. 80—83°. — Mit Diazoniumsalz. Zu diazotierter p-Aminobenzoesäure wird I in 10%ig. HCl u. eine Lsg. von Na-Acetat in W. zugegeben. Roter Nd., aus A., F. 204—206° (Zers.), ident. mit der durch Kupplung von 1-Dimethylaminonaphthalin mit demselben Diazoniumsalz erhaltenen Verbindung. — *4-Methoxy-1-naphthalinborsäure* (II). Die Grignard-Lsg. von 4-Methoxy-1-bromnaphthalin wird tropfenweise bei —60° mit n-Butylborat versetzt, über Nacht stehen gelassen, mit W. verd. u. mit 2%ig. wss. NaOH extrahiert. Die durch Ansäuern erhaltene rohe Borsäure (53%) wurde gereinigt u. getrocknet u. schmolz bei 150—155° (Zers.), nach Eintauchmethode F. 195°. — *Reaktionen von 4-Methoxy-1-naphthalinborsäure.* Mit $HNO_3$. Zu einer Lsg. von II in Eisessig wird eine zu gleichen Teilen aus W. u. konz. $HNO_3$ bestehende Lsg. zugegeben u. nach 30 Min. mit W. verd., aus A. F. 138—139°, ident. mit 2,4-Dinitro-1-naphthol. Wurde die Rk.-Mischung bei 2° gehalten, resultierte II. — Mit $HNO_2$. Zu einer Suspension von II in Eisessig wurde eine 20%ig. wss. $NaNO_2$-Lsg. zugegeben, das Filtrat nach 30 Min. mit W. verd., mit Ae. extrahiert, das Öl in A. gelöst, entfärbt u. mit 1,3,5-Trinitrobzl. behandelt, F. 138—139° (Trinitrobzl.-Deriv. von 1-Methoxynaphthalin). — Mit verd. Essigsäure. Da eine 30 Min. am Rückfluß erhitzte Mischung von II in Eisessig nicht reagierte, wurde mit W. verd. u. weitere 30 Min. gekocht. Das aus der mit W. verd. Lsg. erhaltene Öl wurde mit Ae. extrahiert u. als Trinitrobenzol-Deriv. identifiziert (s. u.). — Mit wss. NaOH. Eine Lsg. von II in 10%ig. wss. NaOH wurde 30 Min. erhitzt u. das nach Ae.-Extraktion erhaltene Öl identifiziert als Trinitroderiv. des 1-Methoxynaphthalins. (J. Amer. chem. Soc. 70. 234—237. Jan. 1948. Urbana, Ill., Univ.)

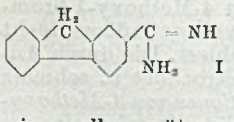



Schorre. 2700

**Francis Earl Ray** und **Patricia Quinlin**, *Verbindungen für Krebsforschung.* 2. Mitt. *Fluoren-2-carboxamidine.* (1. vgl. Bloch u. Ray, J. nat. Cancer. Inst. 7. [1946] 61). Erörterung der bisherigen Erfahrungen (vorzugsweise an Mäusen u. Ratten) über die therapeut. Eigg., welche verschiedene, die Amidingruppe enthaltende Verbb. besitzen, an Hand zahlreicher Literaturzitate. Hervorgehoben werden die günstigen bisherigen Erfahrungen bei Anwendung von *Stilbamidin* [4·(H$_2$N)(HN:)C·C$_6$H$_4$—CH:CH—C$_6$H$_4$·C(:NH)(NH$_2$)·4'] gegen Kala Azar, Mäuse-

tumoren, Mammacarcinome (selektive Zerstörung der neoplast. Zellen) u. transplantable Lymphosarkome, sowie die Hemmwrkg. geradkettiger Amidine auf Aminoxydase. Die Wrkg. des Stilbamidins ist gekennzeichnet durch Zunahme des Globulingeh. des Serums. Bei der Hemmwrkg. der geradkettigen Amidine beobachteten Blaschko u. Duthie (Biochem. J. 39. [1945] 347) einen maximalen Effekt bei $CH_3(CH_2)_xC:NH\cdot NH_2$, wenn x = 12, also ein ausgesprochenes Optimum bei Anwesenheit von 14 C-Atomen im Molekül. Den Vff. erschienen deshalb eine amidingruppenhaltige Verb. mit insgesamt 14 C-Atomen bes. aussichtsreich. Gleichzeitig erwarteten sie von einer Kombination der Amidingruppe mit einer Verb. von bekannter Verwandtschaft zur Krebszelle (wie carcinogene KW-Stoffe, Buttergelb, 2-Acetylamino-fluoren) gesteigerte Wirksamkeit. Deshalb stellten sie Fluoren-2-carboxamidin (I) her, dessen Molekül 14 C-Atome enthält, ausgehend von Fluoren über die Stufen 2-Nitro-fluoren → 2-Amino-fluoren → Fluoren-2-diazoniumchlorid → 2-Cyanfluoren → I.

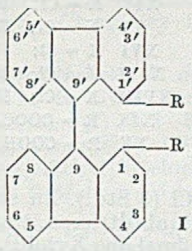
Versuche: *2-Nitro-fluoren* (II) u. *2-Amino-fluoren* (III) nach Organ. Syntheses 13. [1933] 74 (vgl. Sampey u. Reid, C. 1948. E. 2058) hergestellt. — *Fluoren-2-diazoniumchlorid* (IV) nach modifiziertem Fortner-Verf. (Mh. Chem. 25. [1904] 443) erhalten durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in Lsg. von III in Bzl., bis Nd. von III-HCl nicht mehr zunimmt. Den Nd. abfiltriert, in konz. HCl suspendiert u. bei 0° mit $NaNO_2$ (als gesätt. Lsg.) diazotiert. Nach beendeter Zugabe muß freie $HNO_2$ noch nach 10 Min. nachweisbar sein (Jodstärkepapier), IV abfiltriert u. gewaschen mit A., dann noch mit Ae. — *2-Cyanfluoren* (V): Gesamter Nd. IV in W. suspendiert u. portionsweise zur siedenden Lsg. von 0,37 Mol. KCN u. 0,14 Mol. $CuSO_4$ in 100 W. gegeben. Nach 1½std. Kochen $N_2$-Entw. beendet, braune, feste Substanz abfiltriert, getrocknet u. 4mal mit A. extrahiert, vereinigte Extrakte nach Tierkohle-Behandlung mit gleichem Vol. W. gefällt: V, F. 78°, nach 3mal. Umkrist. aus PAe. (Kp. 70—90°) lichtgelbe Kristalle, F. 92°. Bei sehr langsamem Umkristallisieren werden lange, hellgelbe Nadeln vom F. 105° erhalten. F. 105° bisher in der Literatur noch nicht erwähnt. Die hochschmelzende Verb. ist nach Analyse u. Rkk. das gleiche Produkt wie V, wahrscheinlich eine polymorph kristalline Form. — *Fluoren-2-carboxamidin* (I): Einleiten von trockenem HCl-Gas in Suspension von V in absol. A. bis zur völligen Lsg. (unter Wärmeentwicklg., Raumtemp. einhalten!). Nach 2tägigem Stehen der purpurfarbenen Lsg. ist das *Äthylfluorenimidat-HCl* (VI) auskrist., F. 135°. Mutterlauge, im Vakuum mittels durchgeleiteten Luftstroms eingeengt, ergibt 2. Kristallisation. Lsg. des festen Iminoesters in 10%ig. alkohol. $NH_3$ 18 Std. stehen lassen, ergibt I-HCl, F. 290° (Zers.), lösl. in heißem A., wenig in kaltem A., lösl. in kaltem W. I-HCl in W. u. überschüssigem 10%ig. NaOH gibt die freie Base I, umkrist. aus A. F. 190° (Zers.), unlösl. in W., lösl. in organ. Lösungsmitteln. Die Untersuchungen über die Wirksamkeit von V u. I-HCl im Sloan-Kettering-Institut für Krebsforschung sind noch nicht abgeschlossen. Die Ergebnisse sollen später veröffentlicht werden. (J. org. Chemistry 13. 652—54. Sept. 1948. Cincinnati, Univ., Labor. of Radiochemistry.) Schildknecht. 2750

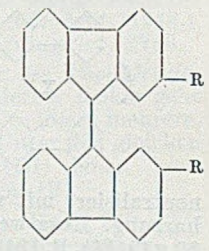


I

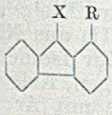
**Francis Earl Ray, Elizabeth Kreiser Weisburger und John H. Weisburger,** *Verbindungen für Krebsforschung.* 3. Mitt. *Einige Derivate des 9,9'-Bifluoryls.* (2. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der wichtigsten Literatur über die physiolog. Eigg. von Fluorenderivv. lassen sich anästhetisierende u. antispasmod. Wrkg. bei Aminoalkoholestern der Fluoren-9-carbonsäure u. der Fluorenon-2-carbonsäure feststellen (Burtner u. Cusie, J. Amer. Chem. Soc. 65. [1943] 262, 1582; ferner Ray u. Rieveschl, C. 1945. II. 19) u. carcinogene Eigg. beim 2-Aminofluoren u. einigen seiner Derivv. (Bielschowsky u. Green, Nature [London] 149. [1942] 526). Einer Annahme Pincks (Ann. N. Y. Acad. Sci. 50. [1948] 1.) zufolge beruht die carcinogene Wrkg. der letzteren Verb. auf der Umwandlung in ein Bifluoryliden-Deriv., welches dann als Zwischenprod. für die Entstehung des Carcinogens funktioniert. — Bei verschied. durch Protozoen u. Bakterien verursachten Krankheiten wie Leishmaniasis, Trypanosomiasis, Staphylokokken- od. Streptokokken-Infektionen haben Verbb. mit der stark bas. Amidingruppe $>C:NH\cdot NH_2$ therapeut. Aktivität entwickelt; z. B. zeigen Verbb. vom Typus $H_2N\cdot NH:C—(CH_2)_n—C:NH\cdot NH_2$ maximale Wirksamkeit, wenn n = 11 (King u. Mitarbeiter, Ann. trop. Med. Parasitol. 32. [1938] 177); aromat. Verbb. vom Typus $H_2N\cdot NH:C—C_6H_4—x—C_6H_4—C:NH\cdot NH_2$, wo x —$(CH_2)_n$—, eine Kette mit Ätherbindung—O—$(CH_2)_n$—O— oder Äthylenbindung—CH=CH—, tripanocide Eigg. (vgl. Ashley u. Mitarbeiter C. 1943. I. 26) u. Wirksamkeit gegen

Sarkome 37 bei Mäusen sowie einen günstigen Einfl. auf Patienten mit multiplen Myelomen (Hartwell, Cancer Res. 6. [1946] 489; bzw. Snapper, J. Mit. Sinai Hosp., 13. [1946] 119). — Vff. stellten deshalb Derivv. des 9,9'-Bifluoryls her, welche symmetr. durch Amidingruppen in 1,1'-Stellung (Typ I) u. in 2,2'-Stellung (Typ II) substituiert sind. Beim 9,9'-Bifluoryl (II) sind die 2- u. die 2'-Stellung durch 8 C-Atome getrennt, weshalb das Molekül einige physiolog. Wrkg. haben kann u. man erwarten kann, daß das große Mol. tox. Wrkgg. abzuschwächen vermag. — Trotzdem es eine ganze Anzahl von Darst.-Methoden für Bifluoryl gibt (vgl. Original), sind nur wenige Derivv. bekannt. Vff. gehen von den bek. Fluorenon-1- u. -2-Carbonsäuren aus u. reduzieren sie mit Zn in wss. KOH u. erhalten dabei in kürzerer Rk.-Zeit bessere Ausbeuten als Ray u. Kreiser (C. 1947. E. 709) bei der Red. der 9-Ketosäure mit Zn u. $NH_3$ in A. zur 9-Oxysäure. Ein Versuch, vollständige Red. der Fluorenon-2-carbonsäure zur Fluoren-2-carbonsäure durch Verlängerung der Rk.-Zeit auf 86 Std. zu erreichen, schlug fehl. 9-Chlorfluoren-1- u. -2-carbonsäurechloride werden erhalten durch Behandlung der 9-Oxysäuren mit $SOCl_2$ u. in die Aethylester mittels absol. A. übergeführt. Nach der Meth. von Finkelstein (Ber. dtsch. chem. Ges. 43. [1910] 1528) entsteht daraus durch Verknüpfung zweier Kerne des 9-Chlor-Deriv. das entsprechende Bifluoryl. Verss. zur Ammonolyse der Diäthylester der 9,9'-Bifluoryl-1,1'- oder -2,2'- dicarbonsäure in Bzl. od. A. (2 Monate bei Raumtemp.) waren erfolglos. Deshalb werden die Amide aus den Säurechloriden hergestellt u. mit $POCl_3$ in die Nitrile in guter Ausbeute verwandelt (Houben, „Methoden d. Org. Chemie" 4. [1941] 12). — Diäthyl-9,9'-bifluoryl-1,1'-dicarbimidat-di-hydrochlorid ließ sich nicht nach Pinners Meth. (Ber. dtsch. chem. Ges. 23. [1890] 161) aus dem 9,9'-Bifluoryl-1,1'-dinitril herstellen. Anscheinend vermag dieses o-substituierte Nitril keinen Imidoester zu bilden (Shriner u. Neumann, C. 1946. I. 449). 9,9'-Bifluoryl-2,2'-dinitril dagegen reagiert sehr leicht mit absol. A. u. HCl unter Bldg. des Imidoesters, der in guter Ausbeute 9,9'-Bifluoryl-2,2'-dicarboxamidin-dihydrochlorid liefert (weiß); daraus durch Fällen mit Ae. aus absol. alkohol. Lsg. infolge von Luftoxydation leicht das rote 9,9'-Bifluoryliden-Deriv. (kleine Teilchen-Größe); es ist beständig gegen Luftoxydation, wenn es langsam aus absol. A. kristallisiert (große Teilchengröße). — Die symm. disubstituierten Bifluoryle müssen in *l*-, *d*- u. meso-Form existieren, weil 9- u. 9'-C-Atome asymm. sind; Vff. haben nicht versucht, die meso- von der racem.-Form zu trennen. Nach mehrwöchiger Alterung gibt der 9,9'-Bifluoryl-1,1'-dicarbonsäure-diäthylester beim Umkrist. aus A. eine Fraktion von F. 196—198°, während das bei der Darst. erhaltene Isomerengemisch bei 120—160° schmolz, wahrscheinlich das Racemat. Ähnlich wurde aus dem ursprünglich bei 110—190° schmelzenden Gemisch von 9,9'-Bifluoryl-2,2'-dinitril durch Umkrist. aus Aceton u. Isoamylalkohol ein hochschm. Isomeres, F. 264—267°, erhalten. Umkristallisieren kurz nach der Herst. ergibt keine definierte Erhöhung des F., Alterung des Materials scheint unumgänglich nötig zu sein. Die FF. mancher Bifluorylderivv. sind Zers.-Punkte, wobei das weiße Prod. Wasserstoff verliert u. in das orangerote Bifluorylidenderiv. übergeht. Folgende Verbb. wurden dargestellt:

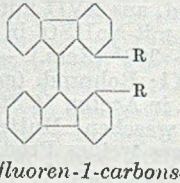



1. Derivv. der 1,1'-Reihen:



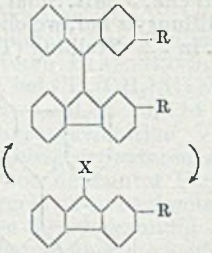

III X = O; R = COOH
IV X = OH; R = COOH
V X = Cl; R = COCl
VI X = Cl; R = $COOC_2H_5$




VII R = $COOC_2H_5$
VIII R = COOH
IX R = COCl
X R = $CONH_2$
XI R = CN

Versuche: Alle FF. unkorr. — *9-Oxyfluoren-1-carbonsäure* (IV). Lsg. von 85 g *Fluorenon-1-carbonsäure* (III), dargest. nach Fieser u. Seligman (J. Amer. chem. Soc. 57. [1935] 2174), in 1700 $cm^3$ W. u. 97 g Ätzkali auf 70° erwärmen u. 100 g Zn-Staub u. 0,5 g $CuSO_4$ zufügen u. unter mechan. Rühren 2½ Std. am Rückfl. kochen, Zn-Überschuß abfiltrieren. Das kalte braune Filtrat tropfenweise

2. Derivv. der 2,2'-Reihen:



XII X = O; R = COOH
XIII X = OH; R = COOH
XIV X = Cl; R = COCl
XV X = Cl; R = $COOC_2H_5$
XVI X = Cl; R = $COOCH_3$
XVII X = Cl; R = $CONH_2$
XVIII X = Cl; R = CN
XIX R = $COOC_2H_5$
XX R = COOH

XXI R = COCl
XXII R = $CONH_2$
XXIII R = CN
XXIV R = $C(NH \cdot HCl)(OC_2H_5)$
XXV R = $C(NH)(NH_2) \cdot HCl$

neutralisiert mit verd. HCl (3 Std.). Zu schnelle Zugabe der Säure bewirkt Verharzung. Rosa-weißen Nd. abfiltrieren, waschen, trocknen (115°). Ausbeute an **IV** 80 g (94%). F. 191—194°; 2mal aus Xylol F. 198—199° (creme-weiß). — *9-Chlorfluoren-1-carbonsäurechlorid* (**V**), aus **IV** u. $SOCl_2$ Kristalle mit Ligroin (Kp. 30—60°) waschen, F. 162—163°; 2. Kristallisation durch Abdest. des $SOCl_2$ aus Mutterlauge. — *9-Chlorfluoren-1-carbonsäure-äthylester* (**VI**). Gesamt-**V** mit absol. A. bis zur Lsg. erhitzen, A. abdest. → **VI** (dunkles Öl); dieses Öl 2mal mit Ligroin (Kp. 30—60°) ½ Std. am Rückfl. kochen, dekantieren, mit Kohle klären, bei 0° über Nacht stehen lassen, lange, weiße Nadeln (73% der Theorie), aus Ligroin F. 56—57°. — *9,9'-Bifluoryl-1,1'-dicarbonsäure-diäthylester* (**VII**). Lsg. von **VI** in Aceton zur Lsg. von NaJ in Aceton. Sofort wird J frei, NaCl fällt aus, ¼ Std. rückflußkochen, nach Stehen über Nacht, Lsg. von NaSH in W. dazu. Nach 5 Min. rühren, W. hinzu; weitere 15 Min. rühren, abfiltrieren, creme-weißer **VII**, F. 120 bis 160°; 95% der Theorie, Probe aus A., F. 130—160°, nach 4 Wochen aus A., F. 196—198°. — *9,9'-Bifluoryl-1,1'-dicarbonsäure* (**VIII**) aus roher **VII** in alkohol. KOH, weiß, F. 340°. — *9,9'-Bifluoryl-1,1'-dicarbonsäuredichlorid* (**IX**) aus **VIII** u. $SOCl_2$ Kristalle mit Ligroin waschen (Kp. 30—60°), weiße Nadeln, F. 272—275° (Zers.). — *9,9'-Bifluoryl-1,1'-dicarboxamid* (**X**) aus **IX** u. konz. $NH_3$(0°), hellbraunes Amid, F. > 310°, wenig lösl. in üblichen organ. Lösungsmm.; aus 10 g krist. **IX** 8 g reines **X**. — *9,9'-Bifluoryl-1,1'-dinitril* (**XI**) aus 9,5 g **X** u. $POCl_3$, Nitril abfiltrieren u. waschen, grauweiß u. fettähnlich, F. 300° (Zers.); aus Dioxan (2mal), weiße Nädelchen F. 328°. — *9-Oxyfluoren-2-carbonsäure* (**XIII**), *Fluorenon-2-carbonsäure* (**XII**) mit Zn-Staub u. $CuSO_4$ in wss. Ätzkali reduzieren wie bei **III**; keine Neigung zur Harzbldg. wie bei **III**; aus alkal. Lsg. mit konz. HCl fällbar, F. 240° (aus A.). — *9-Chlorfluoren-2-carbonsäurechlorid* (**XIV**) aus **XIII** u. $SOCl_2$, Kristalle, mit Ligroin gewaschen (Kp. 30—60°), weiß, F. 136—150°. — *9-Chlorfluoren-2-carbonsäureäthylester* (**XV**) aus krist. **XIV** u. absol. A., Nd. mit absol. A. waschen, lufttrocken weiß, F. 127—128°. — *Methylester* (**XVI**) aus **XIV** u. absol. $CH_3OH$; winzige weiße Nadeln (Ligroin, Kp. 60—90°), F. 110—111°. — *9-Chlorfluoren-2-carbonsäureamid* (**XVII**): **XIV** u. konz. $NH_3$ (0°), weißes Prod., F. 227 bis 228° (aus Isoamylalkohol). — *9-Chlorfluoren-2-nitril* (**XVIII**) aus **XVII** u. 20 $cm^3$ $POCl_3$, hellbraunes Prod. aus Isoamylalkohol (Kohle) weiße Nädelchen, F. 158 bis 159°. — *9,9'-Bifluoryl-2,2'-dicarbonsäure-diäthylester* (**XIX**) durch 1std. Rk. von NaJ in Aceton mit **XV**, gelblich-weißem Prod., F. 200° (Zers.), aus Xylol, weiße Kristalle, welche bei 220° teilweise zu schmelzen begannen, bei 227° Rotfärbung der Schmelze, bei 245° vollständig geschmolzen. — *9,9'-Bifluoryl-2,2'-dicarbonsäure* (**XX**): aus **XIX** mit alkohol. Ätzkali, unlösl. in üblichen organ. Lösungsmm., F. > 360°. — **XX**-*dichlorid* (**XXI**) aus **XX** u. $SOCl_2$, F. 284—288° (Zers.). — **XX**-*diamid* (**XXII**) aus **XXI** u. 700 $cm^3$ konz. $NH_3$, aus Essigsäure weiß, wird bei 360° rot. Ein ident. Prod. aus **XVII** mit NaJ in Aceton, wobei $J_2$ frei wird. Nach Einengen u. Versetzen mit $NaHSO_3$ in W. hellgelbe Suspension, gelbes, aus Essigsäure weißes **XXII**, F. > 300° (Zers.). — *9,9'-Bifluoryl-2,2'-dinitril* (**XXIII**) aus **XXII** u. $POCl_3$ wie bei **XI**; Rohprod. (gelbbraun), sintert bei 90—110°. Zur Isomerentrennung Rohprod. in Aceton ½ Std. mit Kohle kochen, Filtrat einengen, Kristalle 5mal mit Aceton waschen, Mutterlauge weiter einengen, Kristalle mit Aceton extrahieren, körniges weißes Prod. **A**, F. 215—235°. Aus eingedampften Acetonmutterlaugen dunkles Öl, aus Isoamylalkohol (Kohle) krist., Prod. **B**. F. 110—140°; nach 4-wochenlanger Alterung Prod. **A**, 3mal aus Isoamylalkohol, weiße Nadeln, F. 264—267° (Zers.); Prod. **B**, 2mal aus Isoamylalkohol, hellbraun körnige Kristalle, F. 110—135° (Zers.). — *Diäthyl-9,9'-bifluoryl-2,2'-dicarbimidat-dihydrochlorid* (**XXIV**): zu **XXIII** in absol. Dioxan A. u. bei 0° mit HCl-Gas gesätt., nach

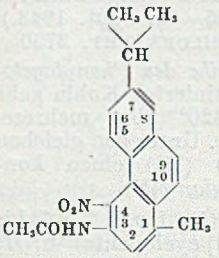
28 Std. weiße Kristalle, F. ca. 215° (Zers.). — *9,9'-Bifluoryl-2,2'-dicarboxamidin-dihydrochlorid* (XXV) aus Imidoester XXIV u. $NH_3$ gesätt., absol. A., weiße Kristalle leicht lösl. in W., A. (95%ig). Das feinverteilte Prod. sehr luftempfindlich, bes. feucht; geht über in die rote 9,9'-Bifluorylidenverb.; auch durch Umkristallisieren aus 6n HCl entsteht Bifluoryliden, Ggw. von Zn-Staub verhindert die Oxydation. Probe, aus absol. A.-Ae., sintert bei ca. 270°, Farbvertiefung über orange nach rot u. beginnt bei 310° zu schmelzen. (J. org. Chemistry 13. 655—62. Sept. 1948.)
Schildknecht. 2750

**Ja. I. Denissenko**, *Katalytische Umwandlungen in der Reihe des Phenylcyclopentans.* 10. Mitt. (Vgl. C. 1940. I. 2147.) In Ggw. von platinierter Kohle geht 2-Methyl-1-[$\gamma$-cyclohexylpropyl]-cyclopentan (I) bei 315—320° über mehrere, nicht isolierte Zwischenstufen in *1-Methylphenanthren* (II) über. Unter den gleichen Bedingungen liefert 2-Methyl-1-[$\beta$-phenyläthyl]-cyclopentan (III) einen kondensierten aromat. KW-stoff, vermutlich *9-Methyl-4,5-benzoindan* (IV).

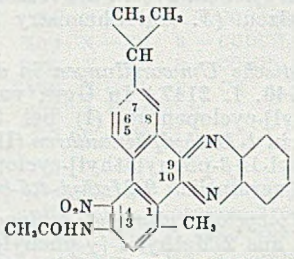
Versuche: *2-Methyl-1-[$\gamma$-cyclohexylpropyl]-cyclopentan* (I), $Kp._{743}$ 278,5 bis 279°; $D._4^{20}$ 0,8639; $n_D^{20}$ 1,4710; aus 2-Methyl-1-[$\gamma$-phenylpropyl]-cyclopentan u. $H_2$ in Ggw. von Pt/Kohle bei 220—230°. — *1-Methylphenanthren* (II), F. 117,5—118°, beim Überleiten vorst. Verb. über Pt/Kohle bei 315—320°, aus A. Plättchen. *Pikrat*, F. 135—136°, gelbe Nadeln. — *2-Methyl-1-[$\beta$-phenyläthyl]-cyclopentan* (III), $C_{14}H_{20}$, $Kp._5$ 107°; $D._4^{20}$ 0,9262; $n_D^{20}$ 1,5192; aus 2-Methyl-1-[$\beta$-phenyläthyl]-cyclopenten durch Hydrieren mit $H_2$ in absol. A. in Ggw. von Pt. — *9-Methyl-4,5-benzoindan* (IV), $Kp._{752}$ 280—290°, $n_D^{20}$ 1,5980, durch Dehydrieren von III bei 315—320° in Ggw. von Pt/Kohle. *Pikrat*, $C_{20}H_{17}O_7N_3$, F. 94—95°, orange Nadelbüschel. Oxydation von IV mit $HNO_3$ im Rohr liefert Phthalsäure. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 216—18. Febr. 1948.) v. Füner. 2850

**L. Sihlbom**, *Untersuchungen im Retengebiet.* 1. Mitt. *Bestimmung der Struktur von 4-Nitro-3-acetamidoreten.* Vf. berichtet über die Darst. einer Reihe von *Nitroretenen* u. ihre Strukturbestimmung. Als Ausgangsmaterial diente *3-Acetaminoreten.* Bei milder Nitrierung wurden hieraus 2 *Mononitroderivv.*, bei deren einem die $NO_2$-Gruppe in 9-Stellung steht, erhalten. Eine Vorunters. ergab, daß die $NO_2$-Gruppe von dem anderen $NO_2$-Deriv. (I) nicht in 10-Stellung war. I wurde durch $CrO_3$-Oxydation in das *Chinon* (II) übergeführt. Da II auch 2 N-Atome enthält, muß die $NO_2$-Gruppe an ein C-Atom der beiden anderen Bzl.-Kerne gebunden sein. Im anderen Fall würde die $NO_2$-Gruppe bei der Oxydation eliminiert worden sein. Um Chinonbldg. zu verhindern, wurde das entsprechende *Chinoxalin* (III) dargestellt. Bei Verss., die Acetylgruppe in Alkalilsg. abzuspalten, wurde ein intensiv dunkelrotes Öl gebildet, das als unreines *x-Nitro-3-aminoreten* identifiziert wurde. Bei Red. von I mit $SnCl_2$ in Eisessig + konz. HCl wurde ein Prod. (IV) erhalten, das mit Säuren Salze bildete u. leicht mit Essigsäureanhydrid acetyliert werden konnte. Wahrscheinlich ist Imidazolringbldg. eingetreten, die zeigt, daß die $NH_2$-Gruppe in o-Stellung zur acetylierten $NH_2$-Gruppe in 3-Stellung, also entweder in 2- oder 4-Stellung steht. Das *Hydrochlorid*, das *N-Acetylderiv.* u. das *Pikrat* von IV wurden dargestellt, wie andere Imidazole bildet IV ein sehr schwer lösl. Pikrat. Verss., I mit $Na_2S$ in A.-Lsg. zu reduzieren, führten zu einem dunkelroten Öl, das bei Einleiten von HCl in die trockene Ae.-Lsg. das Hydrochlorid von *x-Nitro-3-aminoreten* (V) ergab. V konnte diazotiert werden u. ergab bei Acetylierung I. Das $Na_2S$ hatte also nicht die $NO_2$-Gruppe reduziert, sondern nur wie Alkali gewirkt u. die Acetylgruppe abgespalten. Später wurde an Stelle von $Na_2S$ KOH angewandt. V wurde krist. u. analyt. rein in einer Ausbeute von 80% erhalten. Weiter wurde *3, x-Diaminoreten* (VI) dargestellt, das die Rkk. eines o-Diamins zeigte. Es reagierte mit Retenchinon unter Bldg. des *Chinoxalins* (VII). Die $NO_2$-Gruppe muß 2- oder 4-Stellung einnehmen. Zwei Methoden sind zur Best. dieser beiden Möglichkeiten anwendbar. In beiden Fällen wird das Nitroamin desaminiert u. *x-Nitroreten* (VIII) erhalten. VIII kann entweder über das x-Aminoreten zu *x-Oxyreten* umgewandelt werden, das mit dem bekannten 2-Oxyreten verglichen wird, oder es kann zu *x-Nitroretenchinon* oxydiert werden, das mit dem kürzlich erhaltenen *2-Nitroretenchinon* verglichen wird. Die erste Rk-Reihe wurde qualitativ durch Diazotierung von x-Aminoreten u. Erhitzen des Diazoniumsalzes durchgeführt. Es wurde krist. x-Oxyreten erhalten, das mit Diazoniumsalzen unter intensiver Farbstoffbldg. kuppelt. Da 2-Oxyreten nicht kuppelt, muß das vorliegende Oxyreten ein 4-Deriv. sein. Bei der anderen Rk.-Reihe wurde VIII mit $CrO_3$ zu einem *Chinon* IX (lange gelbe Nadeln, F. 185—185,5°) oxydiert, das mit o-Phenylendiamin unter Bldg. eines *Chinoxalins* (X) reagierte. Da 2-Nitroretenchinon einen anderen F. u. andere

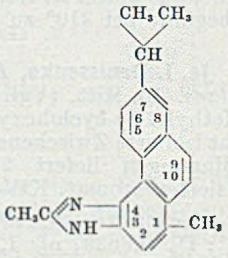
Kristallform aufweist, muß **IX** die $NO_2$-Gruppe in 4-Stellung besitzen. Mit der Aufklärung der Struktur von I als *4-Nitro-3-acetamidoreten* wurde gleichzeitig ein anderes Strukturproblem gelöst. Es wurde früher gezeigt, daß bei stärkerer Nitrierung von **XI** ein Dinitroderiv. erhalten wurde, das mit dem *Dinitro-3-acetamidoreten* ident. ist, das bei weiterer Nitrierung von I entsteht. Dieses Dinitroderiv. hat also



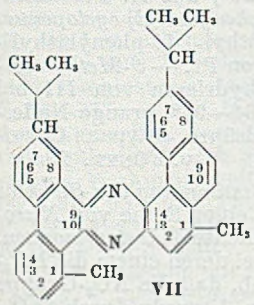
I



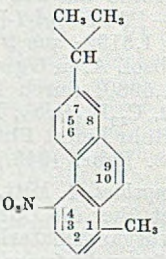
III



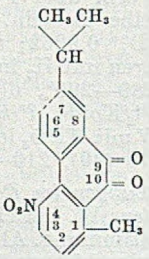
IV



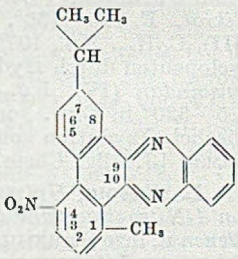
VII



VIII



IX



X

eine $NO_2$-Gruppe gemeinsam mit **XI** u. eine mit I, u. die Formel muß daher *4,9-Dinitro-3-acetamidoreten* sein. Außer den für die Strukturaufklärung erforderlichen Verbb. wurden noch andere neue Substanzen dargestellt. Von *Diaminoreten* wurden das *Hydrochlorid* u. das *Pikrat* gewonnen, von **VI** wurde außerdem ein Sn-Komplex isoliert. Bei Red. von **XII** mit $SnCl_2$ in A.-HCl-Lsg. war das zuerst erhaltene Prod. ein Komplex des Hydrochlorids des Diamins mit Sn, der auch direkt aus Diamin u. $SnCl_2$ erhalten werden kann. **XII** u. **XIII** kristallisieren manchmal in einer dunkelroten Form an Stelle der rötlichgelben. Wahrscheinlich handelt es sich hier auf jeden Fall beim 4-Deriv. um eine Molekülverb. mit dem Lösungsm. (A. oder $CH_3OH$). Bei Red. von **XII** wurde gleichzeitig mit **VI** vom F. 81° ein Prod. vom F. 95° isoliert, das mit Retenchinon ein Chinoxalin vom gleichen F. wie das aus dem Prod. vom F. 81° ergibt. Der Misch-F. beider Chinoxaline zeigt keine Depression. Wahrscheinlich ist die zweite Verb. eine andere Form von **VI**. Die frühere Annahme, daß **XIII** an der Luft unbeständig ist, stimmt nicht. Wird das Hydrochlorid von **XIII** in Ä. suspendiert u. mit einer $Na_2CO_3$-Lsg. geschüttelt, so wird eine gelbe Lsg. erhalten, die, auf Filtrierpapier getropft, einen gelben Fleck bildet, der nach der Ae.-Verdampfung intensiv rot wird. Diese rote Färbung wird nicht durch Lufteinw. hervorgerufen, sondern ist die Farbe von **XIII**, das mit Ä. eine blaßgelbe Lsg. bildet. Bei Acetylierung entsteht aus der roten Substanz **XI**. Ferner wird eine modifizierte Meth. zur Darst. von I beschrieben, die darauf beruht, daß das 9-Deriv. in Bzl. prakt. unlösl. ist, während das 4-Deriv. leidlich lösl. ist. Das Isomerengemisch wird daher mit Bzl. extrahiert u. das darin lösl. Deriv. aus Eisessig umkristallisiert, wobei sehr reines I erhalten wird. Die in Bzl. unlösl. Verb. bestand aus prakt. reinem **XI**.

Versuche: *4-Nitro-3-acetamidoreten* (I) aus 3-Acetaminoreten mit Propionsäure u. konz. $HNO_3$ in Eisessig. Rk.-Prod. mit Bzl. extrahieren. Aus Eisessig F. 196—197°. Die in Bzl. unlösl. Substanz war prakt. reines *9-Nitro-3-acetamidoreten* (**XI**), aus Eisessig F. 284—285°. — *4-Nitro-3-acetaminoretenchinon* (II), $C_{20}H_{15}O_5N_2$, aus vorst. mit $CrO_3$ in Eisessig. Aus Eisessig flache gelbe Prismen, F. 187—188°. — *4-Nitro-3-acetamidoretenchinoxalin* (III), $C_{28}H_{22}O_3N_4$, aus vorst. mit o-Phenylendiamin in absol. Alkohol. Aus Eisessig hellgelbe kleine Nadeln,

F. 305° (Zers.), mit konz. $H_2SO_4$ intensiv rotbraune Färbung. — *2-Methylretimidazol-(3'.4')* (IV), $C_{20}H_{20}N_2$, aus I mit $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in Eisessig + konz. HCl. Aus Bzl. sehr kleine nadelförmige Kristalle, F. 199—199,5°. Die gleiche Red. kann in A.-HCl-Lsg. ausgeführt werden. *Pikrat*, mit Pikrinsäure in Propylalkohol, F. 272° (Zers.). *Hydrochlorid*, aus Eisessig-HCl-Lsg. nadelförmige Kristalle, F. > 300°. Nach Trocknen bei 130° wurde mit 0,1 n NaOH titriert. — *N-Acetyl-2-methylretimidazol-(3'.4')*, $C_{22}H_{22}ON_2$, aus vorst. Prod. mit Essigsäureanhydrid. Aus Essigsäureanhydrid lange nadelförmige Kristalle, F. 269° (Zers.). — *4-Nitro-3-aminoreten* (XII), $C_{18}H_{18}O_2N_2$, aus I mit KOH in A. u. Wasser. Gelblichrote Kristalle, F. 124—125°, Ausbeute 84%. *Pikrat*, aus A. nadelförmige, rotbraune Kristalle, F. 145° (Zers.). *Hydrochlorid*, hellgelbes Prod., Zers. 155°, mit 0,1 n NaOH titriert. I aus Nitroamin in Essigsäureanhydrid. Aus Eisessig gelbe nadelförmige Kristalle, F. 196—197°, Misch-F. mit I zeigte keine Depression. — *3,4-Diaminoreten* (VI), $C_{18}H_{20}N_2$, aus XII mit $Na_2S_2O_4$ in $CH_3OH$ u. Wasser. Aus PAc. u. 10% Bzl. nadelförmige Kristalle, F. 80—81°. *Rikrat*, aus A. dünne federähnliche Kristalle, F. 165° (Zers.). Nach Trocknen bei 100° (3 Std.) Grünfärbung. *Hydrochlorid*, aus A. Flocken, F. 242—244°. — *Der Komplex aus* VI *mit* $SnCl_2$, $C_{30}H_{40}N_4SnCl_2 \cdot 3HCl$, aus XII in A. mit $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in konz. HCl (Durchleiten von HCl-Gas). Nadelförmige Prismen, F. ca. 190°, Ausbeute 85%. Cl wurde mit 0,1 n NaOH titriert, Sn als Sulfid gefällt u. $SnO_2$ verbrannt. Das Komplexsalz konnte auch aus VI mit $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in A. u. konz. HCl erhalten werden (Durchleiten von HCl-Gas). — *Reto-3'.4':2.3-reto-9''.10'':5.6-pyrazin*, (VII) $C_{36}H_{32}N_2$, aus VI in A. u. Retenchinon in absol. Alkohol. Aus Dioxan kanariengelbe nadelförmige Prismen, F. 299—300°, durch konz. $H_2SO_4$ intensiv grünlichblaue Färbung. — *4-Nitroreten* (VIII), $C_{17}H_{18}O_2N$, aus XII in Eisessig mit $H_2SO_4$ (1:3) u. hypophosphoriger Säure in konz. $H_2SO_4$. Aus absol. A. u. Propylalkohol (100:20) schwach gelbe, lange prismenförmige Kristalle, F. 136—137°, Ausbeute 30%, leicht lösl. in siedendem Eisessig (4 g in 10 cm³), Löslichkeit in absol. A.: 1 g in 15 cm³). — *4-Nitroretenchinon* (IX), $C_{18}H_{15}O_4N$, aus 4-Nitroreten in Eisessig mit $CrO_3$. Lange gelbe Nadeln, F. 185—185,5°. — *4-Nitroretenchinoxalin* (X), $C_{24}H_{19}O_2N_3$, aus vorst. Prod. mit o-Phenylendiamin in Alkohol. Aus Ligroin schwach gelbe, sehr kurze Nadeln, F. 175—176°, mit konz. $H_2SO_4$ rötlichbraune Färbung. — *9-Nitro-3-aminoreten* (XIII), $C_{18}H_{18}O_2N_2$, aus 9-Nitro-3-retylaminhydrochlorid in A. mit NaOH. Aus A. rötlichgelbe nadelförmige Kristalle, F. 152—153°. *Pikrat*, aus A. gelbe nadelförmige Kristalle, F. 182—183° (Zers.). — *9-Nitro-3-acetamidoreten* (XI), aus Nitroamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Schöne gelbe Kristalle in Form von Flocken, F. 286—287°. (Acta chem. scand. 2. 486—500. 1948. Stockholm, Univ., Inst. of Organic Chem. and Biochem.) Amelung. 2850

**K. J. Karrman**, *Retenuntersuchungen.* 11. Mitt. *Bromierung von 2- und 3-Retenol.* (10. vgl. Acta chem. scand. 1. [1947] 449.) Einw. von Chlor auf I liefert keine einheitlichen Verbindungen. Umsetzung von I mit mol. Mengen Brom in Eisessig führt zu II, mit einem Überschuß von Brom zu III. I mit 2 Mol Brom liefert ein Gemisch von II u. III. II kuppelt mit diazotierten Aminen, deshalb kann das Br-Atom nicht in 4-Stellung stehen. III kuppelt gleichfalls mit diazotierten Aminen. Das Bromatom in II ist sehr fest gebunden u. durch längeres Kochen mit NaOH in Propylalkohol nicht abspaltbar. In III unter den gleichen Bedingungen wird ungefähr ein Br-Atom abgespalten. — Umsetzung von IV mit mol. Mengen Brom in Eisessig führt zu V. Mit einem Überschuß von Brom wird ein *Dibrom-2-retenol* (VI) erhalten. In V u. VI können die Br-Atome durch Alkali nicht abgespalten werden. — Die charakterist. Rkk. der OH-Gruppe geben II, V, VI, nicht aber III. Hinsichtlich Löslichkeit u. Kupplungsvermögen mit diazotierten Aminen verhält sich auch III wie ein Retenol. — In Eisessig gelöstes I gibt mit einem Tropfen HCHO (40%ig.) u. einem Tropfen HCl nach einigen Sek. eine permanganatähnliche Färbung, nach kurzer Zeit einen violetten Niederschlag. IV, V, VI geben diese Rk. nicht. Geringe Mengen I in IV lassen sich so nachweisen. II gibt die gleiche Farbrk., nicht aber III. — Die OH-Gruppe in I u. II reagiert leicht mit Dimethylsulfat u. m-Nitrobenzazid. Methylformanilid u. $POCl_3$ liefert mit I u. II einen Aldehyd. I mit $NH_4Cl$ u. Eisessig gekocht, führt zu 3-Aminoreten (als Acetylverb.) in guter Ausbeute, II dagegen liefert nur verharzte Produkte. Aus I mit aromat. Aminen im Autoklaven erhitzt, erhält man in Ggw. von Jod nahezu quantitative Ausbeuten an arylierten 3-Aminoreten. II wird bei gleicher Rk. verharzt. — I wird sehr leicht, Acetyl-3-retenol sehr langsam bromiert. — Oxydation von 2-Acetoxybromreten führt zu einem o-Chinon, das in das entsprechende Chinoxalin übergeführt werden kann. Da es Br enthält, kann die 9—10-Stellung nicht durch Brom

substituiert sein. — Oxydation von reinem 3-Acetoxybromreten führt zu einem unreinen o-Chinon, das in ein bromfreies Chinoxalin übergeführt werden kann. Es liefert mit dem Chinoxalin des 3-Acetoxyreten keine F.-Depression, aber die Analyse stimmt nicht damit überein. Oxydation von unreinem 3-Acetoxybromreten führt in gleicher Weise zu einem Bromchinoxalin, wodurch erwiesen ist, daß die 9—10-Stellung in I nicht durch Brom substituiert sein kann. Vf. konnte dieses isomere 3-Acetobromreten nicht isolieren. In II muß deshalb hauptsächlich eine Verb. vorliegen, in der die 9- oder 10-Stellung des I durch Brom substituiert ist. Daneben entsteht in kleiner Menge ein II, in dem die 9- oder 10-Stellung nicht durch Brom substituiert ist. Über die Stellung der Bromatome in II u. V werden kinet. Unterss. herangezogen, auf Grund deren Vf. annimmt, daß in V das Br-Atom im gleichen Benzolring wie die OH-Gruppe steht, wahrscheinlich in 3- oder 4-Stellung. — Für II ist der Sitz des Br-Atoms im gleichen Benzolring wie die OH-Gruppe auf Grund der Werte für die alkal. Hydrolyse ausgeschlossen. Wahrscheinlich stehen sie, was in Übereinstimmung mit der Oxydation des 3-Acetobromretens steht, in 9- oder 10-Stellung. — Es werden die Dissoziationskonstanten von I, II, III, IV, V, VI in 60%ig. äthylalkohol. Lsg. bestimmt.

Versuche: *Derivv. des 3-Retenols* (I). *Monobromretenol* (II), $C_{18}H_{17}OBr$, durch Bromierung von gelöstem I (0,1 Mol) mit 0,1 Mol Brom bei 30—35°. Ausbeute 20—21 g. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von W. ein weiterer Anteil (9—10 g) eines Isomerengemisches aus. Aus Bzl. F. 177—178°. *Pikrat*, aus Bzl. orangerote Nadeln, F. 160,5—161,5°. — *Acetoxybromreten*, $C_{20}H_{19}OBr$, aus II mit Essigsäureanhydrid; Ausbeute 85%. Aus A. F. 154—155°. *Pikrat*, aus A. gelbe Nadeln, F. 160—161°. — *Benzoxybromreten*, $C_{25}H_{21}O_2Br$, aus II u. Benzoesäureanhydrid; aus A. Nadeln, F. 124—125°. — *Methoxybromreten*, $C_{19}H_{19}OBr$, aus II mit Dimethylsulfat in 5 n NaOH. Aus A. Nadeln, F. 85—86°. — *m-Nitrophenylcarbaminsäureester des Bromretenols*, $NO_2C_6H_4 \cdot NHCOOC_{18}H_{16}Br$, aus II u. m-Nitrobenzazid in Xylol. Aus A. F. 192,5—193,5°. — *Tribromretenol* (III), $C_{18}H_{15}OBr_3$, aus II mit einem Überschuß von Brom in Eisessig bei 40—50°; aus Toluol F. 138—139°. III läßt sich weder mit Essigsäureanhydrid noch mit Benzoylchlorid, Diazomethan oder m-Nitrobenzazid acylieren. — *Derivv. des 2-Retenols* (IV). *Monobromretenol* (V), analog II. Bromierung erfolgt langsamer. Aus A. Nadeln, F. 105—106°, leicht löslich in Bzl., Toluol, A. u. Ligroin. *Pikrat*, orange Nadeln, F. 134—135°. — *Acetoxybromreten*, wie das 3-Deriv., aus A. Schuppen, F. 171—172°. — *m-Nitrophenylcarbaminsäureester des Bromretenols*, aus V u. m-Nitrobenzazid in Xylol; aus Toluol F. 210—211°. — *Dibromretenol*, $C_{18}H_{16}OBr_2$ (VI), wie III, Nadeln, F. 116—117°. — *2-Acetoxybromreten*; durch 2std. Erhitzen der Komponenten im Bombenrohr, aus Propylalkohol F. 181—182°. — Die Oxydationen der Acetylderivv. der Monobromretenole wurden mit Chromsäure in essigsaurer Lsg. vorgenommen. — Oxydation von 3-Aceto-x-bromreten, F. 153—154°, führt zu einem o-Chinon, das keinen konstanten F. hat. Durch Kondensation des reinen Chinons mit o-Phenylendiamin resultiert ein Chinoxalin bzw. ein Chinoxalingemisch, das etwas bromhaltig ist. Nach wiederholtem Umlösen F. 177°. — 3-Acetoxyretenchinon und o-Phenylendiamin liefern ein *Chinoxalin* $CH_3COOC_{18}H_{15}N_2C_6H_4$, hellgelbe Nadeln, F. 178—179°. Beide Chinoxaline geben keine F.-Depression, aber die Analysenwerte stimmen nicht gut überein. — Oxydation eines unreinen 3-Acetoxy-x-bromretens (F. 145°) liefert ein Chinon, dessen *Kondensationsprod. mit o-Phenylendiamin*, $CH_3COO(Br)C_{18}H_{14}N_2C_6H_4$, bei 226—227° schmilzt. — Oxydation von 2-Acetoxy-x-bromreten bietet keine Schwierigkeiten. — *Kondensationsprod. des o-Chinons mit o-Phenylendiamin*, $CH_3COO(Br)C_{18}H_{14}N_2C_6H_4$, F. 215—216,5°. — Die alkal. Hydrolyse wird in aceton. Lsg. mit alkohol. NaOH vorgenommen. Nach 60 Min. wird die Hydrolyse mit Salzsäure unterbrochen u. mit 0,1 n Barythydratlsg. zurücktitriert. Nach 60 Min. sind verseift I: 49%, II: 64%, IV: 43%, V: 94%. (Svensk kem. Tidskr. 60. 1—11. Jan. 1948. Lund, Univ., Dep. of Org. Chem.)

W. Lorenz. 2850

**John B. Wright, H. G. Kolloff** und **James H. Hunter**, *Histamin-Antagonisten.* 1. Mitt. *Alkaminäther.* Es werden Stoffe der allg. Formel I dargestellt u. ihre antispasmod. u. Antihistaminwrkgg. mit *β-Dimethylaminoäthyl-benzhydryläther-hydrochlorid* (II) verglichen. Darst. der Äther entweder aus disubstituierten Methylbromiden (III) u. den entsprechenden Aminoalkoholen (IV) in Ggw. von wasserfreiem K-Acetat (Verf. A) oder durch Umsetzung des Na (Li)-Salzes des disubstituierten Carbinols (V) mit Aminoäthylchloriden (VI) (Verf. B)

$R_1,R_2 = CHBr + HOCH_2CH_2—N(R_3)_2 \rightarrow R_1R_2CH \cdot O \cdot CH_2CH_2N(R_3)_2$ (Verf. A)

III IV I

$R_1,R_2CH \cdot ONa(Li) + ClCH_2 \cdot CH_2N(R_3)_2 \rightarrow I$ (Verf. B)
V VI

Bei Verf. B sind die Ausbeuten gering bei Verwendung von β-Dimethylaminoäthylchlorid (VI, $R_3 = CH_3$). Großer Überschuß an VI (Verf. C) erhöht die Ausbeute wenig, wohl aber Zugabe eines weiteren Äquivalents Na- oder Li-Amid. (Verf. D).

Versuche: (Sämtliche FF. korr.) *β-(1-Pyrrolidyl)-äthylchlorid-hydrochlorid*, $C_6H_{12}NCl \cdot HCl$, aus β-(1-Pyrrolidyl)-äthanol u. $SOCl_2$ in Chlf. bei Raumtemp., Tafeln aus Isopropylalkohol-Isopropyläther, F. 173,5—174°, 94% (Ausbeute). — *β-(1-Pyrrolidyl)-äthylchlorid* (VII), aus vorst. u. wss. $K_2CO_3$, farblose Fl., $Kp._{58}$ 90°, 88%. — *β-(4-Methyl-1-piperazin)-äthanol*, durch Red. von 1-Piperazinäthanol u. 3 Mol $CH_2O$ mit Raney-Ni, Eindampfen, Aufnehmen mit Ae. u. Ausziehen mit verd. $K_2CO_3$-Lsg.; nach Eindampfen u. Aufnehmen mit Ae. farblose Fl., $Kp._3$ 73—75°; 87,5%. — *Dihydrochlorid*, $C_7H_{16}ON_2 \cdot 2HCl$, F. 208,5—209,5°. — *β-(1-Pyrrolidyl)-äthyl-benzhydryläther*. (Verf. A.) Aus 2 Moll. Benzhydrylbromid, 3 Moll. β-(1-Pyrrolidyl)-äthanol u. 2½ Mol wasserfreiem K-Acetat, 4 Std. 150—170° unter $N_2$, Eintragen in W., Ausziehen mit Ae., Ausschütteln mit verd. HCl, alkal. machen u. ausäthern, $Kp._{0,7}$ 161—165°, Ausbeute 57%. — *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{23}ON \cdot HCl$, aus vorst. u. HCl-Gas in Ae., Kristalle aus Isopropylalkohol-Essigester (1:20) F. 132—132,5°. Wirksamkeit (bezogen auf II = 1) 1,5—2. — *Jodmethylat*, $C_{19}H_{23}ON \cdot CH_3J$, aus absol. A. — *Isopropyläther*, F. 164,5°, Wirksamkeit 1—1,3. — *β-[1-(4-Methyl)-piperazyl]-äthylbenzhydryläther*. Darst. Verf. A., F. 50—53°, Ausbeute 67%. — *Dihydrochlorid*, $C_{20}H_{26}ON_2 \cdot 2HCl$, Kristalle aus Aceton-Isopropylalkohol, F. 190 bis 190,5°, Wirksamkeit 0,1. — *β-(1-Pyrrolidyl)-äthyl-1,2-diphenyläthyläther*. (Verf. B). Benzylphenylcarbinol mit ca. 1 Mol $NaNH_2$ 2 Std. 60—70° in Bzl., dann mit ca. 1 Mol VII 18 Std. 90—95°, nach Eingießen in W., Ansäuern u. Entfernen des Bzl. aus alkal. Lsg. ausäthern, $Kp._{0,7}$ 196—197°, Ausbeute 73%. — *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{25}ON \cdot HCl$, Kristalle aus Aceton-Isopropylalkohol, F. 113,5—114,5°, Wirksamkeit 0,03. — *β-(1-Pyrrolidyl)-äthyl-(α'-butyl)-amyläther*, $C_{15}H_{31}ON$. Darst. nach B, $Kp._{2,3}$ 124—127°, Ausbeute 42%, Wirksamkeit 0,3. — *β-(1-Pyrrolidyl)-äthyl-α'β'-di-(p-methoxyphenyl)-äthyläther*. Darst. nach B., $Kp._{0,35}$ 218—220°, Ausbeute 51%. — *Jodmethylat*, $C_{22}H_{29}O_3N \cdot CH_3J$, Kristalle aus absol. A. — Isopropyläther, F. 143—145°, Wirksamkeit 0,07. — *β-(1-Pyrrolidyl)-äthyl-(α-thienylphenyl)-methyläther*, Darst. nach B., $Kp._{0,5}$ 180—182°, Ausbeute 63%. *Jodmethylat*, $C_{17}H_{21}ONS \cdot CH_3J$, Kristalle aus absol. A. — Isopropyläther, F. 133—134°, Wirksamkeit 0,14—0,25. — *β-(1-Pyrrolidyl)-äthyl-(phenylcyclohexyl)-methyläther-hydrochlorid* $C_{19}H_{29}ON \cdot HCl$. Darst. nach B. Das Hydrochlorid bleibt in Bzl. gelöst u. wird mit Ae. gefällt. Aus Isopropylalkohol-Essigester, F. 152,5—153,5°, Ausbeute 60%, Wirksamkeit 0,07—0,14. — *β-Dimethylaminoäthyl-(α-thienylphenyl)-methyläther*. Darst. nach B, doch wird die Menge an *β-Dimethylaminoäthylchlorid* (VIII) verzehnfacht. (Verf. C), $Kp._{0,25}$ 132—134°, Ausbeute 18%. Bei Verwendung von 1 Mol VIII·HCl statt 10 Mol VIII u. 2 Mol $NaNH_2$, Ausbeute 67% (Verf. D). — *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{19}ONS \cdot HCl$, Kristalle aus absol. A.-Isopropyläther, F. 119—121°, Wirksamkeit 0,4. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{19}ONS \cdot CH_3J$, Kristalle aus absol. A., F. 176,5—177°, Wirksamkeit 0,3. — *β-Dimethylaminoäthyl-1,2-diphenyläthyläther*. Darst. nach D., $Kp._{0,35}$ 130—132°, Ausbeute 69%. — *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{23}ON \cdot HCl$, Kristalle aus Aceton, F. 132—133°, Wirksamkeit 0,04. — *β-Dimethylaminoäthyl-(phenyl-cyclohexyl)-methyläther*, Darst. nach D., $Kp._{0,25}$ 120—125°, Ausbeute 15%. — *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{27}OH \cdot HCl$, Kristalle aus Essigester-Isopropyläther, F. 137—139°, Wirksamkeit 0,06. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 3098—3100. Sept. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.) Offe. 3000

**A. P. Terentjew** und **L. A. Kasitzyna**, *Sulfonieren und Sulfonsäuren acidophober Verbindungen*. 1. Mitt. *Sulfonieren von Furan*. (Vgl. auch C. **1947**. 196.) Während bei der Sulfonierung von Furan mit $H_2SO_4$ in $(CH_3CO)_2O$ oder mit $SO_3$ in Dichloräthan nur sehr wenig Sulfonierungsprod. gebildet wird u. vorwiegend harzartige Prodd. entstehen, wird bei Verwendung von *Pyridinsulfotrioxyd* („Pyridinsulfonsäure") *α-Furansulfonsäure* (II) ohne Verharzung mit relativ guten Ausbeuten erhalten. Das Ba-Salz gibt mit $Br_2$ oder $HNO_3$ $BaSO_4$ u. *maleinsaures Ba*.

Versuche: *Pyridinsulfotrioxyd* (I), $C_5H_5O_3NS$, F. 175° (Zers.). Man gibt zu einer 25%ig. Lsg. von 500 g $SO_3$ in Dichloräthan tropfenweise unter Eiskühlen eine 50%ig. Lsg. von 500 g Pyridin in Dichloräthan u. trocknet den Nd. bei 50—60°; Pulver; haltbar in Ampullen, mit Alkali Zers. unter Gelb-, dann Orangefärbung unter Bldg. von *Glutaconaldehyd*. — *α-Furansulfonsäure* (II), *Ba-Salz*, $C_8H_6O_8S_2Ba$, aus reinem oder techn. Furan u. I durch 8—10std. Erhitzen auf 100° in Ampullen,

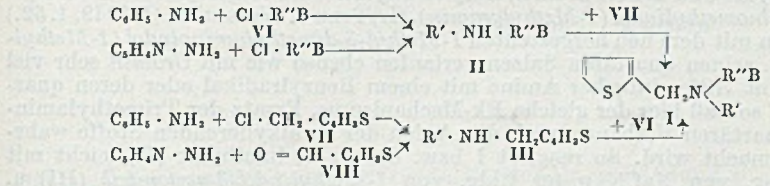
30—40 Min. Behandeln des Prod. mit wss. $BaCO_3$-Paste, Filtrieren, Eindampfen u. Fällen mit A.; 30% (Ausbeute) bei Furan: I = 1:1, 56% bei 1:2 u. 90% bei 1:3. Bei 4std. Kochen mit 25%ig. HCl wird $SO_2$ entwickelt, Oxydation der 7%ig. wss. Lsg. mit $Br_2$-Wasser liefert *maleinsaures Ba*, $C_4H_2O_4Ba$, glänzende Blättchen. Aus dem Ba-Salz wird III durch Behandeln einer 10%ig. wss. Lsg. mit $H_2SO_4$, Filtrieren u. Eindampfen erhalten; Öl neben wenig an der Luft zerfließenden Kristallen. *Na-Salz*, $C_4H_3O_4SNa$, aus der Lsg. des Ba-Salzes mit Soda, Fällen aus W. mit Alkohol. *Pb-Salz*, direkt aus dem Rohprod. der Rk. von Furan mit I u. $PbCO_3$. *Ag-Salz*, an der Luft schnell dunkelnder Niederschlag. *Fe-*, *Ni-* u. *Cu-Salze*, gut lösl. in W. u. Alkohol. — *S-Benzylthiuroniumsalz*, $C_{12}H_{14}O_4N_2S_2$, F. 205° (Zers.) aus dem Ba-Salz mit S-Benzylthiuroniumchlorid, glänzende Kristalle. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 723—28. April 1948. Moskau, Univ., Zelinsky-Labor. f. organ. Chemie.) Schmidt-Johansen. 3061

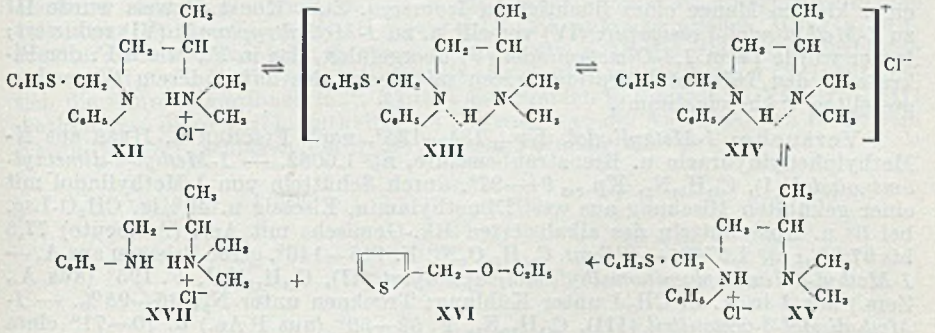
**M. G. Woronkow** und **A. Ss. Broun**, *Untersuchung der Reaktion von Schwefel mit ungesättigten Verbindungen.* 2. Mitt. *Synthese von β-Phenylthiophen und seiner Homologen.* (1. vgl. Broun u. Woronkow, C. 1947. E. 713.) 2-Methyl-3-phenylbutadien-(1,3) (I) reagiert mit S unter Bldg. von *β'-Methyl-β-phenylthiophen* (II, *β-Phenyl-β'-thiotolen*). Analog wurden aus α-Methyl-β-äthyl- u. β-Methyl-α-äthylstyrol durch Rk. mit S *β-Phenyl-α'-thiotolen* bzw. *β-Phenyl-α-thiotolen* erhalten. Bei der Rk. von sek.-Butylbenzol mit S erfolgt Dehydrierung u. Ringschluß unter Bldg. von *β-Phenylthiophen* (III). Eine Erhöhung der Ausbeute an III (5%) durch Zusatz von Katalysatoren (Fe, $AlCl_3$, Aktivkohle) gelang nicht.

Versuche: *2-Methyl-3-phenylbutadien* (I), $C_{11}H_{12}$, Kp.$_4$ 60,7°, Kp.$_{24}$ 90°, aus α,β,β-Trimethylstyrol [Darst. vgl. Broun, Woronkow (l.c.)] durch Bromieren u. Dest. des erhaltenen Dibromids bei 24 mm; $D_4^{20}$ 0,9497; $n_D^{20}$ 1,5400. — *β-Phenyl-β'-thiotolen* (II), $C_{11}H_{10}S$, Kp. 256,5—258,0°, F. 4,0°, aus 14,4 g I u. 6,4 g S durch $8^1/_2$std. Erhitzen unter langsamer Steigerung der Temp. von 180° auf 230° u. Dest.; $D_4^{20}$ 1,1151; $n_D^{20}$ 1,6162; 3,9 g (Ausbeute). Gibt mit schwefelsaurer Isatinlsg. eine blaugrüne Färbung. *Hg-Acetatderiv.*, F. 171°. — *α-Methyl-β-äthylstyrol*, $C_{11}H_{14}$, Kp.$_{15}$ 88,8°, Kp.$_{754}$ 200°, durch Dehydratisieren von Methylpropylphenylcarbinol (erhalten nach Grignard aus Acetophenon u. Propyl-MgBr) mit Oxalsäure; $D_4^{20}$ 0,9039; $n_D^{20}$ 1,52598; 42%. — *β-Phenyl-α'-thiotolen*, $C_{11}H_{10}S$, F. 73,5—73,7°, Kp.$_{750}$ 272 bis 274°, aus 38,6 g vorst. Verb. mit S (10 Std., 210°); 11,4 g. *Hg-Acetatderiv.*, F. 113,3 bis 113,5. — *β-Methyl-α-äthylstyrol*, $C_{11}H_{14}$, Kp. 196,4—198,6°, aus Diäthylphenylcarbinol (nach Grignard aus Äthylbenzoat u. Äthyl-MgBr) durch Dehydratation mit Oxalsäure; $D_4^{20}$ 0,9075; $n_D^{20}$ 1,51977; 50%. — *β-Phenyl-α-thiotolen*, $C_{11}H_{10}S$, Kp. 258,8—260°, F. —0,5° bis + 0,2°, aus 73 g vorst. Verb. durch 9std. Erhitzen mit S auf 210°; $D_4^{20}$ 1,1096; $n_D^{20}$ 1,59713; 13 g. *Hg-Acetatderiv.*, F. 126,5—129°. — *sek.-Butylbenzol*, Kp.$_{771}$ 173,2—174,2°, aus Benzol u. n-Butylalkohol nach Meyer u. Bernhauer (Mh. Chem. 54. [1929.] 721); $D_4^{20}$ 0,8617; $n_D^{20}$ 1,48995. — *β-Phenylthiophen* (III), Kp.$_{764}$ 255—257°, F. 91,5—92°, aus 47 g vorst. Verb. u. 44,9 g S durch 48std. Kochen, Wasserdampfdest. des Reaktionsprod. u. Ausäthern des Destillats; 2,2 g. Ein Zusatz von Fe-Pulver oder Aktivkohle führte nicht zu einer Erhöhung der Ausbeute, bei Ggw. von $AlCl_3$ wurde III überhaupt nicht isoliert. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 70—76. Jan. 1948. Leningrad, Univ., Lehrst. für organ. Chem.) v. Kutepow. 3071

**Frederick Leonard** und **Ulrich V. Solmssen**, *2-Thenylsubstituierte Diamine mit Antihistaminwirksamkeit.* (Vgl. auch Ercoli, Schachter, Leonard u. Solmssen, Arch. Biochemistry 13. [1945] 487.) Da die Antihistaminwirksamkeit von Aminoalkyläthern u. Alkylendiaminen mit unerwünschten Nebeneffekten verbunden ist, werden 2-thenylsubstituierte Alkylendiamine vom Typ I (R' = Phenyl- oder 2-Pyridyl-, R'' = gerade oder verzweigte Alkylenkette mit 2 oder 3 C-Atomen, B = $(CH_3)_2N$- oder der Piperidinrest) aufgebaut (vgl. auch z. B. Weston, C. 1947. 1756.) Die hierzu notwendigen sek. Amine II u. III wurden durch Kondensation von Anilin (IV) bzw. 2-Aminopyridin (V) mit den Alkylaminoalkylchloriden VI u. von IV u. V mit 2-Thenylchlorid (VII) bzw. 2-Thiophenaldehyd (VIII) dargestellt. Von den aus II u. III mit VII bzw. II erhaltenen I ist das *N,N-Dimethyl-N'-phenyl-N'-[2-thenyl]-äthylendiamin* (IX) bei hoher Wirksamkeit durch eine sehr geringe Giftigkeit ausgezeichnet (vgl. auch Kyrides, Meyer u. Zienty, C. 1948. II. 595). Die Tatsache, daß die Hydrochloride von *$N^2$,$N^2$-Dimethyl-$N^1$-phenyl-$N^1$-[2-thenyl]-1,2-propandiamin* (X) u. *$N^2$,$N^2$-Dimethyl-$N^1$-[2-pyridyl]-$N^1$-[2-thenyl]-1,2-propandiamin* (XI) bei ihrer Darst. eine Zers. erleiden, wird dadurch erklärt, daß das z. B. aus X durch Neutralisation entstehende Hydrochlorid XII über die 5-gliedrigen

Ringsysteme **XIII** u. **XIV** mit dem Hydrochlorid **XV** im Gleichgewicht steht, das in Ggw. von A., als Lösungsm. in *2-Thenyläthyläther* (**XVI**) u. *N²,N²-Dimethyl-N¹-phenyl-1,2-propandiaminhydrochlorid* (**XVII**) zerfällt. Die prim. Bldg. von **VII**, das mit A. dann **XVI** liefert, kann ebenfalls angenommen werden. Die geringe Stabilität der Hydrochloride von **X** u. **XI** wird auf den ster. Einfl. der $CH_3$-Verzweigung des Alkylrestes zurückgeführt. Die Pikrate u. Succinate von **X** u. **XI** sind dagegen stabil.





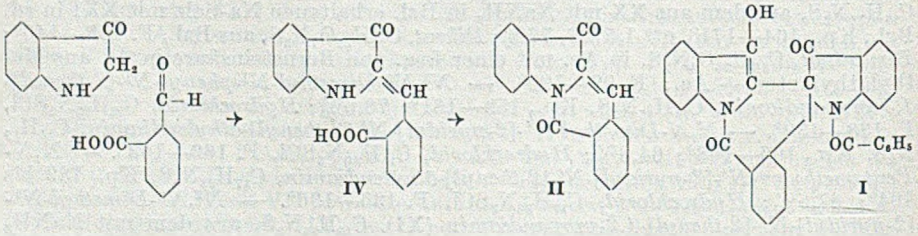
Versuche: *N²,N²-Dimethyl-N¹-phenyl-1,2-propandiamin*, (**XVIII**), $C_{11}H_{18}N_2$, aus Anilin (**IV**) u. β-Dimethylaminopropylchlorid-(**XXI**)-Hydrochlorid in sd. Toluol in Ggw. von W.-freiem $K_2CO_3$ nach dem Zers. mit W. u. Extrahieren mit Ae., $Kp._3$ 97—102°, $n_D^{20}$ 1,5300; 73,3% (Ausbeute); *Pikrat*, $C_{17}H_{21}O_7N_5$, F. 158—159° aus A. — *N²,N²-Dimethyl-N¹-[2-pyridyl]-1,2-propandiamin* (**XIX**), $C_{10}H_{17}N_3$, aus einer durch Kochen von 2-Aminopyridin (**V**) mit $NaNH_2$ in sd. Toluol erhaltenen Mischung durch Zutropfen von **XXI**, $Kp._5$ 128—131°, $n_D^{25}$ 1,4969; 86,5%; *Dipikrat*, $C_{22}H_{23}O_{14}N_9$, F. 210°. — *N-[2-Thenyl]-anilin* (**XX**), $C_{11}H_{11}NS$, aus **IV** u. 2-Thenylchlorid (**VII**) in sd. Bzl. in Ggw. von $K_2CO_3$, $Kp._{12}$ 174—177°, wird bei 37—39° fest; *Hydrochlorid*, $C_{11}H_{12}NSCl$, F. 170—171°. — *2-[3-Phenylamino]-pyridin*, $C_{10}H_{10}N_2S$, aus 2-Thiophenaldehyd (**VIII**) u. **V** in sd. 95%ig. Ameisensäure, aus Toluol + Bzn., F. 78—80°; 53,5%. — *N,N-Dimethyl-N'-phenyläthylendiamin*, $C_{10}H_{16}N_2$, aus **IV** u. β-Dimethylaminoäthylchlorid, $Kp._6$ 100—104°, $n_D^{25}$ 1,5395; 81,5%. — *N,N-Dimethyl-N'-phenyl-N'-[2-thenyl]-äthylendiamin* (**IX**), $C_{15}H_{20}N_2S$, aus vorst. Verb. u. $NaNH_2$ in Toluol bei 100° mit **VII**, $Kp._7$ 183—185°, $n_D^{25}$ 1,5902; 69,8%; *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{21}SCl$, in Ae. mit alkoh. HCl, aus A., F. 186—187°. — *N,N-Pentamethylen-N'-phenyl-N'-[2-thenyl]-äthylendiamin*, $C_{18}H_{24}N_2S$, $Kp._5$ 215—218°; 58%; *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{25}N_2SCl$, F. 187—188°. — *N²,N²-Dimethyl-N¹-phenyl-N¹-[2-thenyl]-1,2-propandiamin* (**X**), $C_{16}H_{22}N_2S$, aus dem aus **XX** mit $NaNH_2$ in Bzl. erhaltenen Na-Salz mit **XXI** in sd. Bzl., $Kp._3$ 164—171°, $n_D^{25}$ 1,5792, 77%; *Pikrat*, $C_{22}H_{25}O_7N_5S$, aus Bzl., F. 139—140°; *Bisuccinat*, $C_{20}H_{28}O_4N_2S$, in Ae. mit einer Lsg. von Bernsteinsäure in A., aus Methyläthylketon + Ae.; F. 99—100°. — *N³,N³-Dimethyl-N¹-phenyl-N¹-[2-thenyl]-1,3-propandiamin*, $C_{16}H_{22}N_2S$, $Kp._3$ 158—161°; 78,6%; *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{23}N_2SCl$, F. 138—139°. — *N,N-Dimethyl-N'-[2-pyridyl]-N'-[2-thenyl]-äthylendiamin*, $C_{14}H_{19}N_3S$, $Kp._2$ 166—168°; 64,8%; *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{20}N_3SCl$, F. 162—163°. — *N,N-Pentamethylen-N'-[2-pyridyl]-N'-[2-thenyl]-äthylendiamin*, $C_{17}H_{23}N_3S$, $Kp._1$ 189 bis 194°; 67,5%; *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{24}N_3SCl$, F. 135—136°. — *N²,N²-Dimethyl-N¹-[2-pyridyl]-N¹-[2-thenyl]-1,2-propandiamin* (**XI**), $C_{15}H_{21}N_3S$, aus dem mit $NaNH_2$ erhaltenen Na-Salz von **XIX** mit **VII** in sd. trocknem Toluol, $Kp._{1,5}$ 162—169°, $n_D^{25}$ 1,5755; 53,2%; *Dipikrat*, $C_{27}H_{27}O_{14}N_9S$, aus Aceton, F. 136—138°; *Bisuccinat*, $C_{19}H_{27}O_4N_3S$, aus Methyläthylketon, F. 101—102°. — *N³,N³-Dimethyl-N¹-[2-pyridyl]-N¹-[2-thenyl]-1,3-propandiamin*, $C_{15}H_{21}N_3S$, $Kp._4$ 171—174°; 33,1%; *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{22}N_3S$, F. 122—124°. — **XVIII**, $C_{11}H_{18}N_2$, aus **X** in Ae. mit methanol.

HCl, Behandeln des sirupösen Verdampfungsrückstandes mit Alkalien u. Fraktionieren des organ. Anteils im Vakuum, Kp.$_4$ 111—113°, Kp.$_3$ 106—108°, $n_D^{25}$ 1,5321; *Monopikrat*, F. 155—156°, neben *2-Thenyläthyläther* (XVI), $C_7H_{10}OS$, Kp.$_3$ 52°, Kp.$_5$ 58,7°, Kp.$_{760}$ 184—185°, $n_D^{25}$ 1,5061 u. unverändertem X. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2064—67. Juni 1948. New York, N. Y., Warner Inst. for Therapeut. Res.) Gold. 3071

**H. R. Snyder** und **Ernest L. Eliel**, *Alkylierung mit dem Jodmethylat von 1-Methyl-3-dimethylaminomethylindol (1-Methylgramin)*. (Lyttle u. Weisblat, C. 1949. I. 52.) Alkylierungen mit dem neu hergestellten *1-Methyl-3-dimethylaminoindol (1-Methylgramin)* (I) u. seinen quartären Salzen verlaufen ebenso wie mit *Gramin* sehr viel leichter als mit Hilfe einfacher Amine mit einem Benzylradikal oder deren quartären Salzen, so daß hier der gleiche Rk-Mechanismus, Ersatz der Trimethylamingruppe im quartären Verband durch das Anion der zu alkylierenden Stoffe wahrscheinlich gemacht wird. So reagiert I bzw. dessen Jodmethylat (II) leicht mit einer wss. Lsg. von NaCN unter Bldg. von *1-Methylindol-3-acetonitril* (III) u. einer kleinen Menge eines flüchtigeren Isomeren. Zum Konst.-Beweis wurde III zu *1-Methylindol-3-essigsäure* (IV) verseift u. zu *1-Methyltryptamin* (VI) reduziert; ferner wurde IV in *1,3-Dimethylindol* (V) übergeführt, das in F., Misch-F. der Pikrate u. den Infrarotabsorptionswerten mit denen des auf anderem Wege dargestellten V übereinstimmt.

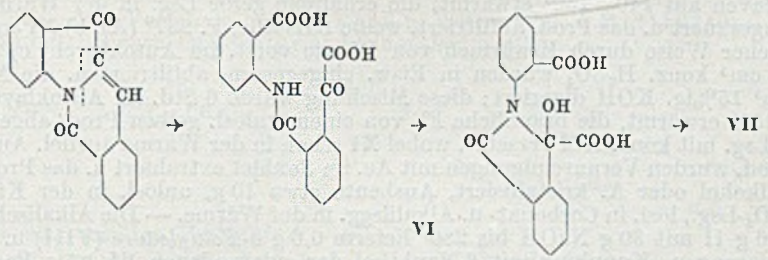
Versuche: *1-Methylindol*, Kp.$_{31}$ 134—135°, nach Fischer u. Hess aus N-Methylphenylhydrazin u. Brenztraubensäure, $n_D^{20}$ 1,6062. — *1-Methyl-3-dimethylaminoindol* (I), $C_{12}H_{16}N_2$, Kp.$_{0,2}$ 94—97°, durch Schütteln von 1-Methylindol mit einer gekühlten Mischung aus wss. Dimethylamin, Eisessig u. 40%ig. $CH_2O$-Lsg. bei 5° u. Ausschütteln des alkalisierten Rk.-Gemischs mit Ae.; (Ausbeute) 77,5 bis 97,3%; $n_D^{20}$ 1,5743. — *Pikrat*, $C_{18}H_{19}O_7N_5$, F. 145—146°, gelbe Prismen aus A. — *1-Methyl-3-dimethylaminomethylindoljodmethylat* (II), $C_{13}H_{19}N_2J$, F. 195° (aus A., Zers.) aus I in A. u. $CH_3J$ unter Kühlung; Trocknen unter $N_2$; 96—98%. — *1-Methylindol-3-acetonitril* (III), $C_{11}H_{10}N_2$, F. 58—59° (aus P Ae.) u. 70—71° eines bes. gereinigten Prod., aus II durch 2¼std. Kochen mit wss. NaCN, Extrahieren des teils festen, teils öligen Rk.-Prod. mit Ae. u. Dest. des Rückstands bei 0,15 mm Druck u. 123—131°; 60—64%. — *1-Methylindol-3-essigsäure* (IV), $C_{11}H_{11}O_2N$, F. 127—128,5° (aus W. oder Bzl.) aus III durch 17std. Kochen mit alkoh. NaOH u. fraktionierte Fällung aus dem Ae.-Extrakt; Nd., Ausbeute 90%, *Pikrat*, $C_{17}H_{14}O_9N_4$, F. 160,5—161,5°, rote Nadeln aus Bzl. — *1,3-Dimethylindol* (V), durch Erhitzen von IV bei 200° u. Dest. des braunen Öls bei 140—170° u. 20 mm Druck; das leicht gefärbte Destillat ($n_D^{20}$ 1,5920) liefert ein *Pikrat*, F. 142,5—143,5°, ident. mit dem Pikrat aus dem über Skatol erhaltenen V. — *1-Methyltryptamin* (VI), Kp.$_{0,1}$ 108—110°, aus III in A. durch Kochen mit Na; farbloses Öl, *Pikrat*, F. 178—179°. *Hydrochlorid*, F. 199—201°, *Phthalimid*, F. 176,5—177° in Übereinstimmung mit Literaturwerten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1703—05. Urbana, Ill., Noyes chem. Labor. Univ.) Schulenburg. 3081

**Henri de Diesbach, Erich Heppner** und **Yves Siegwart**, *Untersuchung der Benzoylderivate des Indigos*. 8. Mitt. (7. vgl. C. 1946. I. 1562). *Höchster Gelb R* (I) wird durch Alkali in IX, VI u. ein Lactam (II) gespalten, das Vff. synthetisieren u. damit die von Hope u. Mitarbeitern (C. 1933. II. 3129) angenommene Formel widerlegen konnten. Damit er-



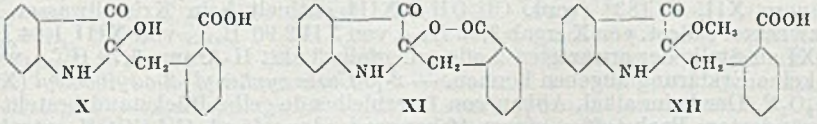

gibt sich für den Farbstoff die Formel I. Die Bldg. von I aus *Dibenzoylindigo* durch Einw. von XV in Ggw. von $ZnCl_2$ entspricht der bekannten Umwandlung des Indigodianils in saurer Lsg. in ein Indolochinolinderivat. Die Oxydation von II führt zu VII, wobei Vff. als Zwischenstufen oxydative Öffnung des Pyrrolringes u. erneuten Ring-

schluß durch Wanderung eines H-Atoms vom N zur CO-Gruppe annehmen, das Prod. **VI** gibt durch $CO_2$-Abspaltung **VII**.

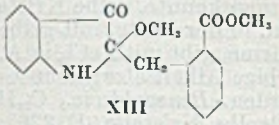


**VI**

Die zunächst unwahrscheinliche Oxydation der Doppelbindung zu —CO—COOH erscheint dadurch glaubhaft, daß **II** an die Doppelbindung W. anlagern kann; die Oxydation einer —$CH_2$—CHOH-Kette erscheint wahrscheinlicher. Hope u. Mitarbeiter beobachteten beim Erwärmen von **II** mit KOH die Bldg. einer farblosen Säure $C_{16}H_{11}O_3N$. In Wirklichkeit handelt es sich aber um ein Lacton (**XI**), aus dem sich die Säure **X** gewinnen läßt. **XI** läßt sich einfach u. doppelt zu **XII** bzw. **XIII** methylieren, diese Verbb. enthalten im Gegensatz zu der Annahme von Hope kein Kristallw.; Vff. schlagen dafür die nachst. Formeln vor:



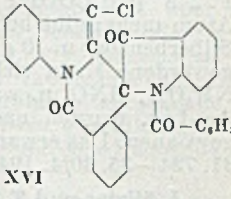
**X** **XI** **XII**



**XIII**

Durch Best. der Zahl der akt. H-Atome der Verbb. **X**, **XII** u. **XIII** wurde bewiesen, daß ein H-Atom der Methylengruppe akt. sein muß. Beim Abbau von **I** entsteht als Nebenprod. **XIV**, das in seinen Eigg. den Indoxanthinen ähnelt. **I** kann benzoyliert werden, das Prod. ist ident. mit dem „*Xylolkörper*“ von Posner (C. **1929**. II. 2459), bei dessen Entstehung die Ggw. von etwas Cu-Pulver den Ringschluß sehr zu beschleunigen scheint. Für den Desoulavy-Körper nehmen Vff. die Formel **XVI** an, da daraus **I** mit konz. $H_2SO_4$ oder dem Ag-Salz von **IX** entsteht.

Versuche: *2-[o-Carboxybenzyliden]-indoxyllactam* (**II**). 8 g o-Phthalaldehyd (**III**) in 40 cm³ A. wurden beim Kp. mit 6 g Indoxyl (**V**) in 20 cm³ A. u. einigen Tropfen Piperidin versetzt. Nach ½ Std. Kochen wurde die rötliche Lsg. mit W. verdünnt, der A. abdest. u. die beim Abkühlen auskristallisierende rote Säure **IV** nach dem Abfiltrieren mit kalter $NaHCO_3$-Lsg. ausgezogen; daraus wurde **IV** nach Filtration mit verd. $CH_3COOH$ ausgefällt, Ausbeute 6 g. Beim Erwärmen in organ. Lösungsmm. erleidet **IV** Ringschluß u. konnte daher nicht weiter gereinigt werden. Der Ringschluß zu **II** wurde durch Erwärmen in Acetanhydrid ausgeführt; **II** konnte auch direkt durch ½std. Erwärmen von **V** u. **III** in $CH_3COOH$ in Ggw. einiger Tropfen konz. HCl dargestellt werden, ist dann aber weniger rein. **II** ist ident. mit dem Abbauprod. von **I**, gelbe Nadeln. F. 235°, in wss. oder alkoh. Alkali findet keine Ringöffnung statt. *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{15}ON_3$, orangegelbe Kristalle, F. 227°. — *ω-Dibrom-o-toluylsäurebromid.* o-Toluylsäurechlorid wurde bei 180—215° u. Belichtung mit $Br_2$-Dämpfen, die von $CO_2$ mitgeführt wurden, behandelt. Das Prod. wurde dest., F. etwa 40°, ist wenig beständig u. muß gleich weiter verwendet werden. — *N-[o-(ω-Dibromtoluyl)]-anthranilsäure*, $C_{15}H_{11}O_3NBr_2$. Anthranilsäure (**VI**) in Toluol wurde mit dem vorst. Säurebromid in wenig Toluol versetzt, **VI**-Hydrochlorid abfiltriert u. die Lsg. im Vakuum eingeengt, wobei das Prod. ausfiel, weißes Pulver, F. 165° unter HBr-Abspaltung. — *2'-o-Carboxyphenyl-3-oxy-phthalimidinlacton* (**VII**), $C_{15}H_9O_3N$, durch Erwärmen des vorst. Prod. auf 170°, Reinigung durch Sublimation, weiße



**XVI**

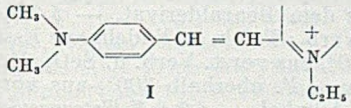
Nadeln, F. 216°, ident. mit dem Prod. von Hope u. Mitarbeitern. — *2-[o-Carboxybenzyl]-2-oxyindoxyllacton* (XI), $C_{16}H_{11}O_3N$. a) II wurde mit 15%ig. KOH 6 Std. im Autoklaven auf 140—150° erwärmt, die erhaltene gelbe Lsg. in der Wärme mit HCl angesäuert u. das Prod. abfiltriert, weiße Kristalle, F. 237° (A). b) XI entsteht in gleicher Weise durch Erwärmen von IV wie vorst. im Autoklaven. c) 45 g I in 450 cm³ konz. $H_2SO_4$ wurden in Eisw. eingegossen, abfiltriert u. die M. mit 450 cm³ 15%ig. KOH digeriert; diese Mischung wurde 6 Std. im Autoklaven auf 140—150° erwärmt, die bräunliche Fl. von einem unlösl. gelben Prod. abgetrennt u. die Lsg. mit konz. HCl versetzt, wobei XI schon in der Wärme ausfiel. Aus dem Rohprod. wurden Verunreinigungen mit Ae. im Soxhlet extrahiert u. das Prod. aus Amylalkohol oder A. kristallisiert, Ausbeute etwa 10 g, unlösl. in der Kälte in $NaHCO_3$-Lsg., lösl. in Carbonat- u. Alkalilsgg. in der Wärme. — Die Alkalischmelze von 2,6 g II mit 30 g NaOH bis 280° lieferte 0,6 g *o-Toluylsäure* (VIII) u. durch Diazotierung u. Kupplung mit β-Naphthol der entstandenen VI 1,5 g Farbstoff vom F. 270°. — XI lieferte bei der Alkalischmelze ebenfalls VIII u. VI. — *2-[o-Carboxybenzyl]-2-oxy-indoxyl* (X), $C_{16}H_{13}O_4N$. XI wurde in 10%ig. NaOH beim Kp. gelöst, die abgekühlte Lsg. tropfenweise mit verd. HCl angesäuert, mit Ae. ausgeschüttelt u. das Lösungsm. im Vakuum entfernt. Das Prod. wurde über $P_2O_5$ getrocknet; verliert bei 190° W. u. geht wieder in XI über. X wird manchmal beim alkal. Abbau von I neben XI erhalten. — *2-[o-Carboxybenzyl]-2-methoxyindoxyl* (XII) u. sein Methylester (XIII). XI in 5%ig. NaOH wurde unter Rühren bei 40 bis 50° mit Methylsulfat in kleinen Anteilen versetzt. XIII abfiltriert u. mit warmer verd. NaOH u. W. gewaschen, F. 98° (verd. $CH_3OH$). Aus der alkal. Lsg. durch Ansäuern XII, F. 183° (verd. $CH_3OH$). XIII enthielt kein Kristallwasser. Die Zerewitinoff-Best. von X ergab 3,82 $H_{akt.}$, von XII 2,90 $H_{akt.}$, von XIII 1,84 $H_{akt.}$, von XI an Stelle der erwarteten 2 oder allenfalls 3 akt. H-Atome 3,79 $H_{akt.}$, wofür Vff. keine Erklärung angeben können. — *2-[o-Carboxyphenyl]-2-oxyindoxyl* (XIV), $C_{15}H_9O_3N$. Der beim alkal. Abbau von I verbleibende gelbe Rückstand besteht aus unverändertem Farbstoff u. einem Abbauprod., das mit sd. $CH_3COOH$ extrahiert werden konnte, gelbe Kristalle, F. 218° (Essigester), wenig lösl. in organ. Lösungsmm. in der Kälte, mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz lösl. in A. u. Ae. in der Wärme, gibt mit $FeCl_3$ in A. intensive Rotfärbung; lieferte ein rotes Ag- u. orangefarbige Alkalisalze; konnte wegen der Unlöslichkeit dieser Salze nicht methyliert werden. *Benzoylderiv.*, $C_{22}H_{13}O_4N$, aus XIV in Pyridin mit Benzoylchlorid (XV), hellgelbe Kristalle, F. 228° ($CH_3COOH$). Die Alkalischmelze von XIV gab etwas Indigo, Benzoesäure (IX) u. VI. — I, $C_{30}H_{18}O_4N_2$, enthält ein akt. H-Atom. I wurde mit XV 4 Std. zum Sieden erhitzt, die abgekühlte Lsg. in A. eingegossen, wieder zum Sieden erhitzt u. nach einigen Std. unverändertes I abfiltriert. Nach 2 Tagen hatte sich ein hellgelbes, manchmal sogar farbloses Prod. gebildet, $C_{37}H_{22}O_5N_2$, F. 243° ($CH_3COOH$; Xylol), ident. mit dem „*Xylolkörper*", enthält kein akt. H-Atom mehr; gibt beim Erwärmen mit 70%ig. $H_2SO_4$ I u. IX. — 0,5 g XVI, 1,5 g Silberbenzoat u. 10 g IX wurden 6 Std. zum Sieden erhitzt, die beim Abkühlen fest gewordene M. in viel Ae. aufgenommen, die Lsg. filtriert u. der Rückstand mit $NH_4OH$, $HNO_3$ u. warmem W. gewaschen, wobei 0,2 g I zurückblieben. Aus der Ae.-Lsg. wurden nach Ausschütteln von IX mit $NH_4OH$ 0,25 g XVI zurückgewonnen. Das erwartete I-Benzoylderiv. wurde nicht erhalten. (Helv. chim. Acta 31. 724—35. 30/4. 1948. Fribourg, Univ., Inst. de Chimie.) Spaeth. 3081

**J. Sikdar** und **T. N. Ghosh**, *Darstellung von 5,5-Diphenylhydantoin*. Vff. haben *5,5-Diphenylhydantoin* dargestellt aus Benzil (I) mit alkoh. Alkali u. Harnstoff (II). Der Rk.-Mechanismus wird diskutiert.

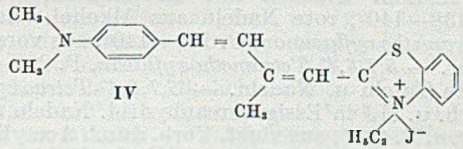
Versuche: *Diphenylacetylendiurein* (III), F. 360° (Zers.); aus 7 g I u. 4 g II in A. bei 1½std. Kochen, rechteckige Platten aus Eisessig; 2,7 g (Ausbeute). — *5,5-Diphenylhydantoin*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$, F. 294—296° (Zers.); fein gepulvertes I (15 g) in einer Lsg. aus 7,5 g NaOH in A./W. wird mit 7,5 g II versetzt u. 1½ Std. gekocht, beim Verdünnen mit wenig W. fällt III aus (0,7 g), Filtrat ansäuern mit konz. HCl, Nd. waschen mit wss. $NaHCO_3$; rechteckige Platten aus A.; 11,5 g; oder aus 5 g Benzilsäure u. 2,5 g II bei 6std. trockenem Erhitzen im Ölbad auf 135—140°; 2,2 g. (J. Indian chem. Soc. 25. 109—12. März 1948. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.) Goebel. 3122

**Norman Picus** und **Paul E. Spoerri**, *Brückensubstituierte Hemicyanine*. Nachdem von anderen Forschern bereits eine ganze Reihe der den p-Dimethylaminostyrylrest tragenden u. für die Sensibilisierung photograph. Schichten wichtigen *Hemicyanine* (I) synthetisiert worden ist (vgl. Brooker u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 67.

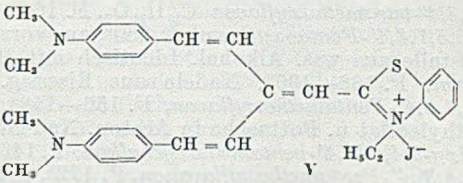
[1945] 1875), befaßt sich diese Arbeit mit der Synth. zweier Farbstoffe dieser Klasse IV u. V), die eine substituierte Butadienbrücke enthalten. Als Ausgangsmaterial dienen *p-Dimethylaminobenzalaceton* (II) u. *Bis-[p-Dimethylaminobenzal]-aceton* (III), welche nach dem Verfahren von Brooker u. White (vgl. A.P. 2112140; C. 1938. II. 4358) mit Benzothiazoljodäthylat kondensiert werden.



I



IV



V

Die entstehenden Farbstoffe zeigen ein breites Absorptionsband im sichtbaren Gebiet mit dem Maximum bei 5550 Å bzw. 5700 Å (2 Absorptionskurven zwischen 3000—8000 Å).

Versuche: II. Durch Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Aceton unter Einw. von wss. alkohol. NaOH (vgl. Kohler u. Chadwell, Org. Synth. 21. [1941] 78), F. 133—135° (aus A.), *Oxim* $C_{12}H_{16}ON_2$, gelb, F. 184—186°; *Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{21}N_3$, grüngelb, F. 166—167°; *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{20}O_2N_4$, blauschwarz, F. 200—202°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{19}O_4N_5$, rotbraun, F. 232—233°. — III. Aus II u. p-Dimethylaminobenzaldehyd mit wss. alkohol. NaOH beim Erhitzen auf dem Wasserbad, F. 189,5—191° (aus A.). — *2-[2'-Methyl-4'-p-dimethylaminophenyl-1',3'-butadien]-benzothiazoljodäthylat* (IV), $C_{22}H_{25}N_2SJ$. Beim Erhitzen von II mit Benzothiazoljodäthylat in Acetanhydrid am Rückfluß, Fällung mit Ae. u. Nachbehandlung mit KJ in heißem Methanol. Schwarzgrüne Kristalle vom F. 229—230° (aus Methanol; Zers.), Ausbeute 1,5%. — *2-[2'-p-Dimethylaminostyryl-4'-p-dimethylaminophenyl-1',3'-butadien]-benzothiazoljodäthylat* (V), $C_{31}H_{34}N_3SJ$. In analoger Weise unter Verwendung von III. Schwarzgrüne Kristalle, F. 242—243° (Zers.), Ausbeute 5,4%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3073—75. Sept. 1948. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst. of Brooklyn Chemical Labor.) Zopff. 3142

**Aleardo Oliverio, G. B. Marini-Bettòlo** und **Guido Bargellini**, *Flavonderivate des 1,2,3,5-Tetraoxybenzols (Oxyphloroglucin)*. 1. Mitt. (Vgl. C. 1950. II. 1575.) Bei der Kondensation von *2-Oxy-3,4,6-Trimethoxyacetophenon* (I) mit Benzaldehyd entsteht *2-Oxy-3,4,6-Trimethoxychalkon*, welches beim Erhitzen mit Säure in A. übergeht in *5,7,8-Trimethoxyflavanon*; dessen Oxydation mit $SeO_2$ liefert *5,7,8-Trimethoxyflavon*. Es läßt sich in das *5,7,8-Trioxy-* u. in das *5,7,8-Triacetoxyderiv.* überführen. Oxydiert man das Chalkon in Ggw. von methanol NaOH. mit 30%ig. $H_2O_2$, so entsteht *3-Oxy-5,7,8-Trimethoxyflavon*; es läßt sich in das entsprechende *3,5,7,8-Tetraoxy-*, *3,5,7,8-Tetraacetoxy-* u. *3,5,7,8-Tetramethoxyderiv.* überführen. — Die entsprechenden Rkk. lassen sich mit den Kondensationsprodd. aus I u. Anisaldehyd oder Veratrumaldehyd durchführen.

Versuche: *2-Oxy-3,4,6-trimethoxyacetophenon* (I), aus 1,2,3,5-Tetramethoxybenzol nach Bargellini u. Zoras (vgl. Gazz. chim. ital. 64 [1934], 192). — *2-Oxy-3,4,6-Trimethoxychalkon*, $C_{18}H_{18}O_5$, F. 144°, aus I u. Benzaldehyd in A. in Ggw. von wss. NaOH, 24 Std. bei Zimmertemperatur. Gelborange Kristalle aus Methanol. In Alkalihydroxyden rotorange löslich. — *5,7,8-Trimethoxyflavanon*, $C_{18}H_{18}O_5$, F. 130°, aus vorst. Verb. u. HCl in A., 30 Std. unter Rückfluß, oder aus vorst. Verb. u. NaOH in A., einige Std. bei 40°, dann bei Zimmertemperatur. Nadeln aus verd. Alkohol. — *5,7,8-Trimethoxyflavon*, F. 167—168°, aus vorst. Verb. u. $SeO_2$ in Amylalkohol, 8 Std. unter Rückfluß. Kristalle aus verd. A.; in konz. $H_2SO_4$ gelb löslich. — *5,7,8-Trioxyflavon*, F. 255—260° (Zers.), aus vorst. Verb. u. HJ (D 1,7) in Essigsäureanhydrid, 1 Std. bei höchstens 135°. Gelbe Kristalle aus Äthylacetat/P.-Äther. Gibt mit $FeCl_3$ in A. braune Färbung. — *5,7,8-Triacetoxyflavon*, F. 225 bis 226°, aus vorst. Verb. u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat unter Rückfluß. Nadeln aus verd. Essigsäure. — *3-Oxy-5,7,8-trimethoxyflavon*, $C_{18}H_{16}O_6$, F. 179°, aus 2-Oxy-3,4,6-trimethoxychalcon u. 30%ig. $H_2O_2$ in methanol.-wss. NaOH unter Erwärmen. Gelbe Nadeln aus verd. A.; gibt mit $H_2SO_4$ rote Färbung. —

*3,5,7,8-Tetraoxyflavon*, F. 230—233°, aus vorst. Verb. u. HJ in Essigsäureanhydrid bei höchstens 135°. Gelbe Nadeln aus A. oder Eisessig. — *3,5,7,8-Tetraacetoxyflavon*, F. 169—170°, aus vorst. Verb. u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat. Kristalle aus A. oder Essigsäure. — *3,5,7,8-Tetramethoxyflavon*, F. 162—163°, aus Tetraoxyderiv. u. Diazomethan in Methanol oder mit Dimethylsulfat u. Pottasche, in Aceton. Prismen aus Bzl./Ligroin. — *2-Oxy-3,4,6,4'-tetramethoxychalkon*, F. 138—140°, rote Nadeln aus Alkohol, analog dem Benzalderivat. — *5,7,8,4'-Tetramethoxyflavanon*, F. 138—140°, aus vorst. Verb.; Tafeln u. Nadeln aus Essigester. — *5,7,8,4'-Tetramethoxyflavon*, F. 209—210°, aus vorst. Verb. u. $SeO_2$. Hellgelbe Tafeln u. Nadeln. — *5,7,8,4'-Tetraoxyflavon*, F. oberhalb 300°, aus vorst. Verb. u. HJ in Essigsäureanhydrid. Nadeln aus Alkohol. — *5,7,8,4'-Tetraacetoxyflavon*, F. 244°, aus vorst. Verb. durch Acetylierung. Nadeln aus Eisessig. — *3-Oxy-5,7,8,4'-tetramethoxyflavon*, $C_{19}H_{18}O_7$, F. 165°, hellgelbe, seidige Nadeln aus Alkohol. — *3,5,7,8,4'-Pentaoxyflavon*, F. 280°, aus vorst. Verb. durch Demethylierung. Gelbe Kristalle aus wss. Alkohol. Identisch mit *Herbacetin*. — *3,5,7,8,4'-Pentaacetoxyflavon*, F. 188—190°, Nadeln aus Eisessig. Ident. mit *Pentacetylherbacetin*. — *3,5,7,8,4'-Pentamethoxyflavon*, F. 156—158°, aus dem Pentaoxyderiv. mit Dimethylsulfat u. Pottasche in Aceton. Nadeln aus verd. Methanol oder Eisessig. — *2-Oxy-3,4,6,3',4'-pentamethoxychalkon*, F. 146—148°, gelbe Nadeln aus Alkohol. — *5,7,8,3',4'-Pentamethoxyflavanon*, F. 172°, aus vorst. Verb. durch Isomerisierung. — *5,7,8,3',4'-Pentamethoxyflavon*, $C_{20}H_{20}O_7$, F. 198—199°, aus vorst. Verb. u. $SeO_2$. Hellgelbe Nadeln aus A.; lösl. in konz. $H_2SO_4$ mit gelber Farbe. — *5,7,8,3',4'-Pentaoxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_7$ (Korr. d. Ref.!), F. gegen 300°, aus verd. Essigsäure oder verd. Alkohol. — *5,7,8,3',4'-Pentaacetoxyflavanon*, $C_{25}H_{20}O_{12}$, F. 214° aus Eisessig. — *3-Oxy-5,7,8,3',4'-pentamethoxyflavon*, F. 228—229°, blaßgelbe Nadeln aus Äthylacetat. — *3,5,7,8,3',4'-Hexaoxyflavon*, Zers.-P. gegen 310—315°, aus vorst. Verb. durch Demethylierung. Gelbe Nadeln aus verd. Alkohol. Ident. mit *Gossypetin* aus Gossypium herbaceum. — *3,5,7,8,3',4'-Hexaacetoxyflavon*, F. 229—230°, aus vorst. Verb. durch Acetylierung. Nadeln aus Eisessig. — *3,5,7,8,3',4'-Hexamethoxyflavon*, F. 170—172°, aus dem Hexaoxyderiv. durch Methylierung mit Diazomethan oder mit Dimethylsulfat. Nadeln aus Alkohol. (Gazz. chim. ital. 78. 363—72. Juni/Juli 1948. Roma, Univ., Ist. di Chim., Lab. di Chim. organ.)

Walter Simon. 3211

**Aleardo Oliverio** und **Guido Bargellini**, *Flavonderivate des 1,2,3,5-Tetraoxybenzols.* (*Oxyphloroglucin.*) 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei der partiellen Methylierung von 2,4-Dimethoxy-3,6-dioxyacetophenon oder bei der Einwrkg. von Acetylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$ auf Benzylanziarol oder bei der Friesschen Verschiebung von Acetylanziarol entsteht *2-Oxy-4,5,6-trimethoxyacetophenon* (I). Es geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid über in *4-Methyl-5,6,7-trimethoxycumarin*. Bei der Kondensation von I mit Benzaldehyd, Anisaldehyd u. Veratrumaldehyd entstehen *2-Oxy-4,5,6-trimethoxy-*, *2-Oxy-4,5,6,4'-tetramethoxy-* bzw. *2-Oxy-5,6,7,3',4'-pentamethoxychalkon*. Diese lassen sich in gleicher Weise wie die in vorst. Ref. beschriebenen Chalkone in die entsprechenden *Flavanone*, *Flavone* u. *Flavonole* überführen; einige dieser Verbb. sind ident. mit bekannten Naturstoffen.

Versuche: *Pyrogalloltrimethyläther*, F. 47°, Kp. 235—240°, aus Pyrogallol u. $(CH_3)_2SO_4$ in Aceton/Pottasche unter Rückfluß. — *2,6-Dimethoxychinon*, nach Graebe u. Hess (Liebigs Ann. Chem. 340. [1905], 238). — *2,6-Dimethoxyhydrochinondiacetat*, F. 120—121°, aus vorst. Verb. u. Na-Acetat in Ggw. von Zn-Pulver in Essigsäureanhydrid unter Wasserbildung, dann ½ Std. unter Rückfluß. — *2,4-Dimethoxy-3,6-dioxyacetophenon*, F. 158—160°, aus vorst. Verb. u. $AlCl_3$ in Nitrobenzol, 5—6 Tage bei Zimmertemperatur. Gelbgrünes Pulver. — *2-Oxy-4,5,6-trimethoxyacetophenon* (I), $C_{11}H_{14}O_5$, F. 40—41°, $Kp_{20}$ 180—185°, aus vorst. Verb. u. $(CH_3)_2SO_4$ in Bzl./Pottasche, 14 Std. unter Rückfluß; oder aus Benzylanziarol u. Acetylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$ in Ae., 24 Std. und Zers. mit HCl/W. 1 : 1; oder aus Acetylanziarol u. $AlCl_3$ in Nitrobenzol, 60 Std. bei Zimmertemp. u. Zers. mit wss. HCl, ½ Std. auf dem Wasserbad. Hexagonale Kristalle aus verd. Alkohol. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}O_5N_3$, F. 206—207°, Nadeln aus Methanol. — *4-Methyl-5,7,6-trimethoxycumarin*, F. 113°, aus I u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat, 24 Std. unter Rückfluß. Nadeln aus Wasser. — *Benzylanziarol*, $C_{16}H_{18}O_4$, F. 52°, aus Anziarol u. Benzylchlorid in Aceton/Pottasche, 8 Std. unter Rückfluß. Nadeln aus verd. A. oder P.-Äther. — *2-Oxy-4,5,6-trimethoxychalkon*, $C_{18}H_{18}O_5$, F. 103—104°, aus I u. Benzaldehyd in A. in Ggw. von wss. NaOH, 24 Std. bei Zimmertemperatur. Gelbe Nadeln aus Methanol; in konz. $H_2SO_4$ rotorange löslich. — *5,7,8-Trimethoxyflavanon*, $C_{18}H_{18}O_5$, F. 160—161°, aus vorst. Verb. u. HCl in A., 40 Std. unter Rück-

fluß. Nadeln aus Methanol; in konz. $H_2SO_4$ gelb löslich. — *5,6,7-Trimethoxyflavon*, F. 168—169°, aus vorst. Verb. u. $SeO_2$ in Amylalkohol, 12 Std. unter Rückfluß. Nadeln aus Alkohol. In konz. $H_2SO_4$ hellgelb löslich. Entsteht auch bei der Methylierung von natürl. *Baicalein*. — *5,6,7-Trioxyflavon*, F. 260—265°, aus vorst. Verb. u. HJ (D. = 1,7) in Essigsäureanhydrid, 2 Std. bei 135—140°. Gelbe Kristalle aus verd. Alkohol. Ident. mit *Baicalein* aus Scutellaria baicalensis. — *5,6,7-Triacetoxyflavon*, F. 190—192°, aus vorst. Verb. u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat, Nadeln aus Alkohol. — *3-Oxy-5,6,7-trimethoxyflavon*, $C_{18}H_{16}O_6$, F. 215 bis 216°, aus 5,6,7-Trimethoxyflavanon u. Amylnitrit in Ggw. von HCl in A., 2 Std. bei Zimmertemperatur. Citronengelbe Kristalle aus Alkohol. In konz. $H_2SO_4$ gelb löslich. — *3,5,6,7-Tetraoxyflavon*, F. 251—252° (Zers.), aus vorst. Verb. u. HJ in Essigsäureanhydrid. Blaßgelbe Nadeln aus Alkohol. — *3,5,6,7-Tetraacetoxyflavon*, F. 185—186°, aus vorst. Verb. durch Acetylierung. Kristalle aus Äthylacetat. — *3,5,6,7-Tetramethoxyflavon*, F. 110°, aus dem Tetraoxyderiv. u. Diazomethan oder $(CH_3)_2SO_4$ in Aceton/Pottasche. Nadeln aus Äthylacetat. — *2-Oxy-4,5,6,4'-tetramethoxychalkon*, $C_{19}H_{20}O_6$, F. 140—141°, aus I u. Anisaldehyd. Gelborange Nadeln aus Methanol. Gibt mit konz. $H_2SO_4$ karminrote Farbe u. löst sich gelb. — *5,6,7,4'-Tetramethoxyflavanon*, $C_{19}H_{20}O_6$, F. 114—115°, gelbe Prismen aus A.; färbt sich mit konz. $H_2SO_4$ rotorange. — *5,6,7,4'-Tetramethoxyflavon*, F. 162° (Essigester), aus dem Chalkon u. $SeO_2$. Ident. mit *Scutellareintetramethyläther*. — *5,6,7,4'-Tetraoxyflavon*, Zers.-P. gegen 300°, aus vorst. Verb. u. HJ in Essigsäureanhydrid. Gelbe Kristalle aus Amylalkohol. Ident. mit *Scutellarein*. — *5,6,7,4'-Tetraacetoxyflavon*, F. 235—238°, aus vorst. Verb. durch Acetylierung. Nadeln aus Essigester. Ident. mit *Acetylscutellarein*. — *3-Oxy-5,6,7,4'-tetramethoxyflavon*, $C_{18}H_{18}O_7$, F. 185—186°, aus dem Chalkon u. 30%ig. $H_2O_2$ in A., 2 Std. Blaßgelbe Nadeln aus Alkohol. — *3,5,6,7,4'-Pentaoxyflavon*, Zers.-P. 310—315°, aus vorst. Verb. u. HJ in Essigsäureanhydrid. Gelbe Kristalle aus verd. Essigsäure. Ident. mit *Nortangeritin*. — *3,5,6,7,4'-Pentaacetoxyflavon*, F. 233—234°, Nadeln aus Essigester. — *3,5,6,7,4'-Pentamethoxyflavon*, F. 153—154°, aus dem Pentaoxyderiv. durch Methylierung mit Diazomethan oder $(CH_3)_2SO_4$. Kristalle aus Essigester. Ident. mit *Tangeritin* aus Citrus nobilis deliciosa. — *2-Oxy-5,6,7,3',4'-pentamethoxychalkon*, $C_{20}H_{22}O_7$, F. 136°, gelborange Nadeln; gibt mit konz. $H_2SO_4$ gelborange Färbung. — *5,6,7,3',4'-Pentamethoxyflavanon*, $C_{20}H_{22}O_7$, F. 168°, aus vorst. Verb. durch Isomerisierung in saurem Medium. Kristalle aus Alkohol. Färbt sich mit konz. $H_2SO_4$ gelborange. — *5,6,7,3',4'-Pentamethoxyflavon*, $C_{20}H_{20}O_7$, F. 177—178°, aus dem Chalkon u. $SeO_2$. Gelbgrüne Kristalle aus A.; färbt sich mit konz. $H_2SO_4$ rotorange. — *5,6,7,3',4'-Pentaoxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_7$, F. 275°, aus vorst. Verb. u. HJ in Essigsäureanhydrid. Hellgelbe Nadeln aus A.; färbt sich mit konz. $H_2SO_4$ gelb. — *5,6,7,3',4'-Pentaacetoxyflavon*, $C_{25}H_{20}O_{12}$, F. 205°, aus vorst. Verb. durch Acetylierung. Nadeln aus verd. Essigsäure. — *3-Oxy-5,6,7,3',4'-pentamethoxyflavon*, $C_{20}H_{20}O_8$, F. 234 bis 235°, gelbe Nadeln aus Alkohol. — *3,5,6,7,3',4'-Hexaoxyflavon*, F. ?, aus vorst. Verb. durch Demethylierung. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Ident. mit *Quercetagetin* aus Tagetes patulax. — *3,5,6,7,3',4'-Hexamethoxyflavon*, F. 210°, aus vorst. Verb. durch Acetylierung. Kristalle aus Eisessig. — *3,5,6,7,3',4'-Hexamethoxyflavon*, F. 140—142°, aus dem Hexaoxyderiv. durch Methylierung mit Diazomethan oder $(CH_3)_2SO_4$ in Aceton/Pottasche. Ident. mit *Quercetagetinhexamethyläther*. (Gazz. chim. ital. 78. 372—85. Juni/Juli 1948.) Walter Simon. 3211

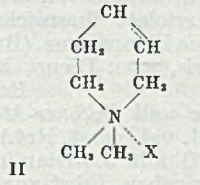
**Aleardo Oliverio** und **Guido Bargellini**, *Flavonderivate des 1,2,3,4-Tetraoxybenzols*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Kondensation von 1,2,3,4-Tetramethoxybenzol mit Acetylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$ entsteht *2-Oxy-3,4,5-trimethoxyacetophenon* (I). I läßt sich mit Benzaldehyd, Anisaldehyd, Veratrumaldehyd, Trimethylgallusaldehyd u. Piperonylaldehyd zu den entsprechenden *Chalkonen* kondensieren. Bei deren Isomerisierung erhält man *Flavanone*, die bei der Oxydation mit $SeO_2$ in die entsprechenden *Flavone* übergehen; denn Oxydation mit $H_2O_2$ liefert *Flavonole*. Keine der erhaltenen Verbb. erwies sich mit bekannten Naturprodd. identisch.

Versuche: *1,2-Dioxy-3,4-dimethoxybenzol*, $Kp_{20}$ 160—170°, aus 2-Oxy-3,4-dimethoxyacetophenon u. 10%ig. NaOH u. 3%ig. $H_2O_2$, 1/2 Stunde. Blaßgelbes Öl. — *1,2,3,4-Tetramethoxybenzol*, F. 85°, aus vorst. Verb. u. $(CH_3)_2SO_4$ in Aceton-Pottasche, 4 Std. unter Rückfluß. — *2-Oxy-3,4,5-trimethoxyacetophenon* (I), $C_{11}H_{14}O_5$, F. 88°, aus vorst. Verb. u. Acetylchlorid in $CS_2$ in Ggw. von $AlCl_3$, 4 Std. unter Rückfluß. Citronengelbe Kristalle aus Methanol, gibt mit konz. $H_2SO_4$ gelbe Färbung. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{19}O_6N_3$, F. 186°, gelbe Kristalle. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}O_5N_3$, F. 222°, perlmutterfarbene Schuppen. — *2,3,4,5-Tetramethoxyaceto-*

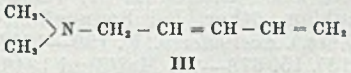
*phenon*, $C_{12}H_{16}O_5$, F. 24—25°, aus vorst. Verb. durch Methylierung in Aceton. — *2-Oxy-3,4,5-trimethoxychalkon*, $C_{18}H_{18}O_5$, F. 115°, aus I u. Benzaldehyd in A. in Ggw. von NaOH, 24 Std. bei Zimmertemperatur. Gelbe Kristalle aus A.; gibt mit konz. $H_2SO_4$ rote Färbung. — *6,7,8-Trimethoxyflavanon*, $C_{18}H_{18}O_5$, F. 105°, aus vorst. Verb. u. HCl in A., 30 Std. unter Rückfluß. Kristalle aus Methanol; gibt mit konz. $H_2SO_4$ gelbe Färbung. — *6,7,8-Trimethoxyflavon*, $C_{18}H_{16}O_5$, F. 146°, aus vorst. Verb. u. $SeO_2$ in Amylalkohol, 8 Std. unter Rückfluß. Hellgelbe Kristalle aus Methanol; gibt mit konz. $H_2SO_4$ gelborange Färbung. — *6,7,8-Trioxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_5$, F. 280° (Zers.), aus vorst. Verb. u. HJ (D. = 1,7) in Essigsäureanhydrid, 2 Std. unter Rückfluß. Hellgelbe Kristalle aus wss. A., in konz. $H_2SO_4$ citronengelb löslich. — *6,7,8-Triacetoxyflavon*, $C_{21}H_{16}O_8$, F. 205—208°, aus vorst. Verb. u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat, 2 Std. unter Rückfluß. Kristalle aus A. oder Eisessig. — *3-Oxy-6,7,8-trimethoxyflavon*, $C_{18}H_{16}O_6$, F. 154—155°, aus dem Chalcon u. 30%ig. $H_2O_2$ in wss.-alkohol. KOH unter Rückfluß. Prismen aus A.; in $H_2SO_4$ gelb löslich. — *3,6,7,8-Tetraoxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_6$, Zers.-P. gegen 250°, aus vorst. Verb. durch Demethylierung. In konz. $H_2SO_4$ gelb löslich. — *3,6,7,8-Tetraacetoxyflavon*, $C_{23}H_{18}O_{10}$, F. 220—221°, aus vorst. Verb. u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat. Kristalle aus A. u. Eisessig. Gibt mit konz. $H_2SO_4$ gelbe Färbung. — *3,6,7,8-Tetramethoxyflavon*, $C_{19}H_{18}O_6$, F. 116—117°, aus dem Trimethoxyflavonol u. Diazomethan in Methanol. Gelbe Nadeln aus Methanol. — In analoger Weise wie die vorst. Verbb. wurden sämtliche folgenden Derivv. von I dargestellt: *2-Oxy-3,4,5,4'-tetramethoxychalkon*, $C_{19}H_{20}O_6$, F. 110°, rotorange Kristalle aus Methanol; gibt mit konz. $H_2SO_4$ orange Färbung. — *6,7,8,4'-Tetramethoxyflavanon*, $C_{19}H_{20}O_6$, F. 93—94°, schwachgelbe Nadeln aus Methanol; in konz. $H_2SO_4$ rotorange löslich. — *6,7,8,4'-Tetramethoxyflavon*, $C_{19}H_{18}O_6$, F. 175—176°, gelbe Kristalle aus A.; gibt mit konz. $H_2SO_4$ rotorange Färbung. — *6,7,8,4'-Tetraoxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_6$, hellgelbe Kristalle aus A., in konz. $H_2SO_4$ gelb löslich. — *6,7,8,4'-Tetraacetoxyflavon*, $C_{23}H_{18}O_{10}$, F. 253—254°, Kristalle aus verd. Essigsäure; in A. sehr wenig löslich. — *3-Oxy-6,7,8,4'-tetramethoxyflavon*, $C_{19}H_{18}O_7$, F. 187°, hellgelbe Kristalle aus Alkohol. In konz. $H_2SO_4$ goldgelb löslich. — *3,6,7,8,4'-Pentaoxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_7$, F. oberhalb 360°, gelbliche Kristalle aus A.; gibt mit konz. $H_2SO_4$ gelbgrüne Färbung; ist hygroskopisch. — *3,6,7,8,4'-Pentaacetoxyflavon*, $C_{25}H_{20}O_{12}$, F. 216°, Nadeln aus Essigsäure. — *3,6,7,8,4'-Pentamethoxyflavon*, $C_{20}H_{20}O_7$, F. 141°, Nadeln aus A., in konz. $H_2SO_4$ citronengelb löslich. — *2-Oxy-3,4,5,3',4'-pentamethoxychalkon*, $C_{20}H_{22}O_7$, F. 118—119°, orange Schuppen; gibt mit konz. $H_2SO_4$ Rotfärbung. — *6,7,8,3',4'-Pentamethoxyflavanon*, $C_{20}H_{22}O_7$, F. 127—128° (A.); in konz. $H_2SO_4$ kirschrot löslich. — *6,7,8,3',4'-Pentamethoxyflavon*, $C_{20}H_{20}O_7$, F. 191—192°, citronengelbe Prismen aus A.; gibt mit konz. $H_2SO_4$ gelborange Färbung. — *6,7,8,3',4'-Pentaoxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_2 \cdot H_2O$, F. 304—305°, gelbe Kristalle aus verd. A.; in konz. $H_2SO_4$ gelb löslich. — *6,7,8,3',4'-Pentaacetoxyflavon*, $C_{25}H_{20}O_{12}$, F. 165—166°, Nadeln aus Eisessig. Gibt mit konz. $H_2SO_4$ gelbe Färbung. — *3-Oxy-6,7,8,3',4'-pentamethoxyflavon*, $C_{20}H_{20}O_8$, F. 199°, citronengelbe Kristalle aus A., in konz. $H_2SO_4$ gelborange löslich. — *3,6,7,8,3',4'-hexaoxyflavon*, $C_{15}O_{10}O_8 \cdot CH_2OH$, gelbe Nadeln aus Methanol. — *3,6,7,8,3',4'-Hexaacetoxyflavon*, $C_{27}H_{22}O_{14}$, F. 203—204°, Kristalle aus Eisessig; gibt mit konz. $H_2SO_4$ gelbe Färbung. — *3,6,7,8,3',4'-Hexamethoxyflavon*, $C_{21}H_{22}O_8$, F. 168—169°, Nadeln aus Methanol; gibt mit konz. $H_2SO_4$ gelbe Färbung. — *2-Oxy-3,4,5-trimethoxy-3',4'-methylendioxychalkon*, $C_{19}H_{18}O_7$, F. 126—127°, aus I in üblicher Weise u. durch fraktionierte Kristallisation aus Methylacetat. Rotorange Schuppen aus Methanol; gibt mit konz. $H_2SO_4$ Rotfärbung. — *6,7,8-Trimethoxy-3',4'-methylendioxyflavon*, $C_{19}H_{18}O_7$, F. 165—166°, seidige Nadeln aus A.; in konz. $H_2SO_4$ rotviolett löslich. — *5,6,7-Trimethoxy-3',4'-methylendioxyflavon*, $C_{19}H_{16}O_7$, F. 178—179°, citronengelbe Nadeln aus Methanol; in konz. $H_2SO_4$ gelb löslich. — *3-Oxy-6,7,8-trimethoxy-3',4'-methylendioxyflavon*, $C_{19}H_{16}O_8$, F. 205—206°, seidige Nadeln aus A.; gibt mit konz. $H_2SO_4$ gelborange Färbung. — *3,6,7,8-Tetramethoxy-3',4'-methylendioxyflavon*, $C_{20}H_{18}O_8$, F. 196°, Nadeln aus A.; gibt mit konz. $H_2SO_4$ gelborange Färbung. — *2-Oxy-3,4,5,3',4',5'-hexamethoxychalkon*, $C_{21}H_{24}O_8$, F. 112°, rotorange Tafeln aus A.; in konz. $H_2SO_4$ rot löslich. — *6,7,8,3',4',5'-Hexamethoxyflavanon*, $C_{21}H_{24}O_8$, F. 105 bis 106°, seidige Nadeln aus A.; in konz. $H_2SO_4$ rot löslich. — *6,7,8,3',4',5'-Hexamethoxyflavon*, $C_{21}H_{22}O_8$, F. 186—187°, hellgelbe, seidige Kristalle; in konz. $H_2SO_4$ rot löslich. — *6,7,8,3',4',5'-Hexaoxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_8$, hellgelbe Nadeln aus A.; in konz. $H_2SO_4$ orange löslich. — *6,7,8,3',4',5'-Hexaacetoxyflavon*, $C_{27}H_{22}O_{14}$, F. 198—199° (verd. Essigsäure); in konz. $H_2SO_4$ gelborange löslich. — *3-Oxy-6,7,8,3',4',5'-hexamethoxyflavon*, $C_{21}H_{22}O_9$, F. 186°, hellgelbe Nadeln aus Methanol; in konz

$H_2SO_4$ gelb löslich. — *3,6,7,8,3',4',5'-Heptaoxyflavanon*, $C_{15}H_{10}O_9$, Zers.-P. oberhalb 330°, gelbe Kristalle aus verd. Pyridin. — *3,6,7,8,3',4',5'-Heptaacetoxyflavon*, $C_{29}H_{24}O_{16}$, F. 215°, Nadeln aus Eisessig; in $H_2SO_4$ gelb löslich. — *3,6,7,8,3',4',5'-Heptamethoxyflavon*, $C_{22}H_{24}O_9$, F. 146—147°, Nadeln aus Methanol. (Gazz. chim. ital. 78. 386—96. Juni/Juli 1948.) Walter Simon. 3211

**R. Lukeš**, *Über N-Methyl-1,2,5,6-Tetrahydropyridin.* In Verfolg einer früheren Arbeit (Lukeš, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 10. [1938] 66) gelang es, aus den Red.-Prodd. von N-Methylpyridiniumsalz mit überschüssiger $HCO_2H$ das N-Methyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin über das Hydrobromid-Dibromid zu gewinnen. — 464 g bei 250° umgeschmolzenes $H \cdot CO_2K$ mit 464 g 80%ig. HCOOH wurden destilliert, bis die Temp. des Rückstandes 175° erreichte. Nach Abkühlen wurden 1000 g HCOOH u. 174 g 1-Methylpyridiniumbromid zugegeben u. wieder destilliert, bis die Rk.-Masse 250° zeigte. Aus dem Destillat erhielt man 76 g hydrierte Pyridinbasen (Kp. 105—107°). Diese wurden mit HBr neutralisiert u. eingedampft. 175 g des Hydrobromidgemisches, in 1350 g 48%ig. HBr gelöst, mit 50 ccm Br versetzt u. nach eintägigem Stehen durch Dest. vom Br u. HBr befreit, aus A. umkrist.: *1-Methyl-3,4-dibrompiperidinhydrobromid*, F. 203—4°. Die Base *1-Methyl-3,4-dibrompiperidin* (I) läßt sich im Vakuum dest., unrein Kp.$_{10}$ 122°. — 100 g Hydrobromid von I, 200 g W. u. 30 g Zn-Staub in Rk. gebracht u. dest.: *1-Methyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin*, Kp.: 112,5° von charakter. Geruch. Hydrobromid aus A. Nadeln,



II



III

IIa X = J
IIb X = $CH_3SO_4$
IIc X = OH

F. 159—60°; Pikrat, Nadeln F. 201—2°; *1,1-Dimethyl-1,2,5,6-tetrahydropyridinjodid*, F. 270° (IIa). Durch erschöpfende Methylierung von II über IIb entstand das 1-Dimethylaminopentadien (III), Kp. 129° vermutlich das ... dien-(2,4). (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 12. 71—80. 1947. Chem. Listy Vědu Průmysl 42. 51—54. März 1948. Prag-Vysočan. Verein f. chem. u. metallurg. Prod.)
Steiner. 3231

**J. P. Wibaut** und **S. Vromen**, *Herstellung von 3-Methyl-4-alkylpyridinen aus 3-Methylpyridin.* (73. Mitt. *über Pyridinderivate.*) Nach dem Verf. von Wibaut u. Arens (C. 1941. I. 3077 u. 1942. II. 658) lassen sich wie beim Pyridin auch beim 3-Methylpyridin (I) die Äthyl-, n-Propyl- u. n-Butylgruppe in die 4-Stellung einführen. Zur Gewinnung von *3-Methyl-4-äthylpyridin* (II) wird I mit Essigsäureanhydrid u. Zn-Staub (III) u. dann mit Essigsäure u. III erhitzt. Die Herst. der Homologen ist entsprechend.

*Versuche*: (FF. u. Kpp. sind korrigiert.) Im folgenden beziehen sich die eingeklammerten Zahlen auf die Darst. von *3-Methyl-4-n-propylpyridin* (IV) u. *3-Methyl-4-n-butylpyridin* (V). — 29 g I (15, 15) u. 125 cm³ Acetanhydrid (50 cm³ Propionsäureanhydrid, 50 cm³ Buttersäureanhydrid) wurden mit 25 g III (12,5, 20) in 2 Std. ($1^1/_2$, 2) bei 35—40° (45, 50—70°) unter Rühren versetzt, 20—30 Min. weiter gerührt, mit 25 cm³ Essigsäure (17,5 cm³ Propionsäure, 20 cm³ Buttersäure) u. 10 g III (6, 8) sd. gerührt u. innerhalb $^3/_4$ Std. ($1^1/_2$, $^1/_2$) noch 15 g III (8, 8) zugefügt. Dann wurde mit 200 cm³ W. verd., mit NaOH stark alkal. gemacht u. mit W.-Dampf 600 cm³ Fl. (A) (800, 800) überdestilliert. Zur Herst. von II gab man überschüssige 38%ig. HCl zu A, dampfte auf 100 cm³ ein, machte alkal. u. ätherte aus. Durch Dest. bei 22 mm wurden 9 g I zurückgewonnen u. 8—9 g (ca. 45%) II, $C_8H_{11}N$, erhalten, Kp.$_{13}$ 80—81°, Kp.$_{760}$ 192—93° (etwas Zers.); *Pikrat* $C_8H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 144—45°. — II wurde durch wss. $KMnO_4$ (3 Std., Wasserbad) zu *Cinchomeronsäure* oxydiert. — IV wurde wie II aus A bereitet: 3 g (27%) IV, $C_9H_{13}N$, Kp.$_{13}$ 93—94°; *Pikrat* $C_9H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 136—38° (aus A.). — Ebenso V, $C_{10}H_{15}N$ (1,5 g, 12%), Kp.$_{14}$ 106—08°, blaßgelb, wurde nach Reinigung über das *Pikrat* $C_{10}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ (F. 134—35° [aus A.]) farblos. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 545—50. Sept./Okt. 1948. Amsterdam, Univ.)
Lehmstedt. 3231

**L. Velluz**, **G. Amiard** und **M. Pesez**, *Aldehyde und Doebner-Miller-Reaktion.* 1. Mitt. *2-Methyl-5-carboxy-7-aminochinolin.* (Vgl. auch C. 1949. I. 28.) Vff. konden-

sieren Acetaldehyd mit 3,5-Diaminobenzoesäure u. stellen als Fluorescenzursache *2Methyl-5-carboxy-7-aminochinolin* (I) fest. Es wird angenommen, daß es sich bei seiner Bldg. um eine Doebner-Miller-Rk. handelt. Die Decarboxylierung des goldgelben, fluorescierenden, sehr wenig lösl., bei 250° sublimierbaren I führt zu 7-Amino-2-methylchinolin.

*Versuche*: *2-Methyl-5-carboxy-7-aminochinolin* (I), $C_{11}H_{10}O_2N$, zu einem vereisten Gemisch von 10 cm³ Paraldehyd u. 10 cm³ absol. A. gibt man langsam 50 cm³ einer 50%ig. wss. Lsg. von 3,5-Diaminobenzoesäuredihydrochlorid (auf 0° gekühlt). Die orangegelbe Lsg. wird langsam rot; nach einigen Std. bei 15—17° setzen sich gelbe Nadeln des I-Hydrochlorids ab, die beim Absaugen u. Waschen mit W. in hellgelbe Kristalle des freien Amins übergehen; wenig lösl. in W., unlösl. in den üblichen organ. Lösungsmm. außer Pyridin u. Essigsäure (1,5% beim Kochen). Die wss. Lsg. ist gelb mit gelbgrüner Fluorescenz; 4 g (Ausbeute). *Hydrat*, $C_{11}H_{10}O_2N_2 \cdot H_2O$, *Hydrochlorid*, $C_{11}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$, gelbgrüne Nadeln aus Aceton, bis 280° Zers. ohne definierten F.; gibt mit W. das freie Amin. — *2-Methyl-5-carboxy-7-acetamidochinolin*, $C_{13}H_{12}O_3N_2$, F. 315° (Zers.), 0,5 g I in 5 cm³ $(CH_3CO)_2O$ 1 Std. erhitzen. Farbloses Prod. mit fahlblauer Fluorescenz im Wood-Licht; sehr wenig lösl. in W., lösl. in Alkalien u. Alkalicarbonaten; die wss. neutralen u. sauren Lssg. zeigen schöne blaue, die alkal. nur schwache gelbe Fluorescenz. — *2-Methyl-7-aminochinolin*, $C_{10}H_{10}N_2$, F. 145°; (aus $CCl_4$), durch trockene Dest. von I unter $CO_2$-Abgabe als leicht kristallisierendes Öl; wenig lösl. in kaltem W., mehr in heißem; wss. Lsg. grünblau, äther. bei Sonnenlicht blauviolett fluorescierend. *Pikrat*, F. 216—217° (Zers.). *Acetylderiv.*, F. 190—191°, blaue Fluorescenz. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5]. 15. 678—79. Mai/Juni 1948. Paris, wiss. Dienst Roussel-Uclaf.)

Rotter. 3231

**L. Velluz, M. Pesez** und **G. Amiard**, *Aldehyde und Doebner-Miller-Reaktion.* 2. Mitt. *Charakterisierung der Gruppe* —$CH_2CHO$. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Erkenntnis, daß nur Aldehyde der Konst. R—$CH_2$—CHO mit 3,5-Diaminobenzoesäure oder m-Phenylendiamin fluorescierende *Chinaldine* geben, führt zur Ausarbeitung einer Meth. zum Nachw. von Aldehyden dieser Zusammensetzung. Die Meth. gestattet den Nachw. von *Acetaldehyd* bis zu Konzz. von $2 \cdot 10^{-6}$ u. indirekt den von *A.*, *Milchsäure*, *Essigsäure*, *Propandiol-1,2*, oder auch, nach Umwandlung in m-Diamine, von *Bzl.*, *Benzoesäure* u. ihrer Ester. Von den natürlichen Zuckern gibt nur die *d-Ribodesose* die Reaktion. — Die Indicatorlsg. (I) wird aus 2 g Diaminobenzoesäurehydrochlorid u. 50 cm³ $H_3PO_4$ (D. 1,62) hergestellt, die mit dest. W. auf 100 cm³ aufgefüllt werden. Die $H_3PO_4$ soll die störende Blau-Fluorescenz unterdrücken. I ist im Dunkel haltbar. Zu einer Aldehydlsg. gibt man das gleiche Vol. I. Je nach Konz. erscheint die gelbgrüne Fluorescenz schneller oder langsamer. Bei Konzz. von $10^{-4}$ an Acetaldehyd tritt die Fluorescenz nach 15 Min. (kochendes Wasserbad), bei $2 \cdot 10^{-6}$ nach mehreren Std. ein. Bleibt sie nach 24 Std. bei Wood-Licht aus, so ist die Rk. negativ. Für den Äthylester der Diaminobenzoesäure ist die Sensibilitätsgrenze $5 \cdot 10^{-6}$. — Reagens II: 2 g m-Phenylendiaminhydrochlorid, 50 cm³ $H_3PO_4$ (D. 1,62), dest. W. bis 100 cm³. Die Rk. ist analog, nur ist die Empfindlichkeit geringer; $3 \cdot 10^{-5}$ für Acetaldehyd nach 1 Std., $2 \cdot 10^{-5}$ nach 24 Stunden. — Literatur. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 680—81. Mai/Juni 1948.)

Rotter. 3231

**L. Velluz, M. Pesez** und **M. Herbain**, *Aldehyde und Doebner-Miller-Reaktion.* 3. Mitt. *Titration von Acetaldehyd.* (2. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben eine fluorometr. Meth. zur Best. von 30 bis 80 $\gamma$ *Acetaldehyd* unter Verwendung der Doebner-Miller-Rk. mit 3,5-Diaminobenzoesäure (I). Als Vergleichsskala wird eine Lsg. von *2-Methyl-5-carboxy-7-aminochinolin* (II) verwendet. — *Ausführung*: 10 g I-Hydrochlorid in 100 cm³ W., über Aktivkohle filtriert. Man fügt zu 2 cm³ einer Lsg. von 50 mg II-Monohydrat in 1000 cm³ 5%ig. HCl 10 cm³ 7 mol. $H_3PO_4$ u. füllt mit dest. W. auf 100 cm³ auf. 1 cm³ entspricht 1 $\gamma$ II. — Die Probe soll 10—100 $\gamma$ Acetaldehyd in einem Endvol. von 20 cm³ (Küvette des Elektrophotometers nach Meunier) enthalten. Zu 3 cm³ der Aldehydlsg. gibt man 2 cm³ des I-Reagens u. 5 cm³ einer 7 mol. $H_3PO_4$. Nach 10 Min. auf dem kochenden Wasserbad kühlt man 2 Std. bei 15—17° in W.; man fügt 5 cm³ 7 mol. $H_3PO_4$ zu u. ergänzt mit dest. W. auf 20 cm³. Die photometr. Ablesung geschieht in einem Meunier-App. mit Wood-Lampe u. Grünfilter. Mit der II-Lsg. wird die Eichkurve mit genügender Proportionalität festgestellt. Diagramm. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 681—82. Mai/Juni 1948.)

Rotter. 3231

**Hans Andersag**, *Antimalariamittel aus der Gruppe halogensubstituierter Chinolinverbindungen.* Substituierte *4-Oxychinoline* wurden durch Kondensation von sub-

stituierten Anilinen u. substituierten Oxalessigestern, Verseifung u. Decarboxylierung der Kynurensäureester erhalten. Umsetzung mit $POCl_3$ führte zu den *4-Chlorchinolinen*. Diese wurden durch Rk. mit aliphat. Diaminen, die eine prim. Amingruppe enthielten, in bas. alkylierte *Aminochinoline* übergeführt, die auf ihre Wirksamkeit gegen Vogelmalaria untersucht wurden. Am wirksamsten waren Derivv. des 7-Chlorchinolins. Neben den 7-Chlorkynurensäureestern wurden stets auch die 5-Chlorverbb. erhalten. Die als Zwischenprodd. gebildeten *4,7-Dichlor*(VIII)- u. *4,5-Dichlorchinolin*(IX) wurden durch Red. u. anschließende Nitrierung in *7-Chlor-* bzw. *5-Chlor-8-nitrochinolin* übergeführt. Die *Chlor-4-oxy-3-methylchinolincarbonsäure-(2)* (VI) vom F. 266° lieferte nach Oxydation mit $KMnO_4$ *4-Chlor-2-aminobenzoesäure*, womit bewiesen war, daß es sich um das 7-Chlorchinolinderiv. handelte. Während *7-Chlor-* u. *7-Chlor-3-methyl-4-[diäthylaminoisopentylamino]-chinolin* (I) hochwirksam bei Vogelmalaria waren, waren die entsprechenden 5-Chlorverbb. unwirksam. Mehrere Homologe von I mit unterschiedlicher Kettenlänge wurden dargestellt u. ihre chemotherapeut. Wrkg. verglichen. Als Nebenprodd. wurden bei der Darst. von I *4-Aminopenten-(1)-* u. *7-Chlor-3-methyl-4-isopentylaminochinolin* erhalten, die im Tiervers. ohne Wrkg. waren.

*Versuche*: *5-Chlor-8-[diäthylaminoisopentylamino]-chinolin*, $C_{18}H_{26}N_3Cl$, Kp.$_1$ 175—177°, durch 12 std. Erhitzen von 5-Chlor-8-aminochinolin, 2-Brom-5-diäthylaminopentanhydrobromid u. W. im sd. Wasserbad, Erwärmen mit $CH_3COOH$, Extraktion mit Ae., Zugabe von NaOH u. Aufnehmen in Ae.; blaßgelbes Öl. — *6-Chlor-8-[diäthylaminoisopentylamino]-chinolin*, $C_{18}H_{26}N_3Cl$, Kp.$_1$ 180—181°. — *7-Chlor-4-oxychinolincarbonsäure-(2)-äthylester* (II), $C_{12}H_{10}O_3NCl$, F. 251° (aus 75%ig. $CH_3COOH$ dann A.), durch 15std. Stehen von 3-Chloranilin (IV) u. Oxalessigester-K-Salz in Eisessig, Verdünnen mit W., Neutralisation mit NaOH, Aufnehmen in Ae., Waschen mit $^1/_2$ n $H_2SO_4$ u. $^1/_2$ n NaOH u. Eintropfen des Ätherrückstands in Paraffinöl von 250°. — *5-Chlor-4-oxychinolincarbonsäure-(2)-äthylester*, $C_{12}H_{10}O_3NCl$, F. 200° (aus A.) durch Verdünnen der Mutterlauge mit W., Erhitzen des Nd. in absol A. auf 50—60°, Zugabe von $H_2SO_4$ u. Zerlegung des Salzes mit W. u. Na-Acetat. — *7-Chlor-4-oxy-3-methylchinolincarbonsäure-(2)-äthylester* (III), $C_{13}H_{12}O_3NCl$, F. 226°, durch 3std. Kochen von IV, Oxalpropionsäureäthylester u. einigen Tropfen konz. $H_2SO_4$ in Chlf., Abtrennen des W., Eindampfen, Eintropfen in Paraffinöl von 250°, Verdünnen mit Ligroin, Kochen mit A. unter Einleiten von HCl, Abtrennen des *Hydrochlorids* [F. 191°; 58% (Ausbeute)] u. Zerlegung mit W. u. Na-Acetat. — *5-Chlor-4-oxy-3-methylchinolincarbonsäure-(2)-äthylester*, $C_{13}H_{12}O_3NCl$, F. 218°, durch Einrühren des salzsauren alkoh. Filtrats u. Abstumpfen mit Na-Acetat. — *7-Chlor-4-oxychinolincarbonsäure-(2)* (V), $C_{10}H_6O_3NCl$, F. 292° (Zers.), durch 2 std. Kochen von II mit verd. NaOH, Verdünnen mit W. u. Zugabe von HCl. — *5-Chlor-4-oxychinolincarbonsäure-(2)*, $C_{10}H_6O_3NCl$, F. 291° (Zers.), Darst. analog V. — *7-Chlor-4-oxy-3-methylchinolincarbonsäure-(2)* (VI), $C_{11}H_8O_3NCl$, F. 266° (Zers.). — *4-Chlor-2-aminobenzoesäure*, $C_7H_6O_2NCl$, F. 234°, durch Kochen von VI mit 2n NaOH, Ansäuern mit verd. HCl in der Hitze, Aufnehmen in n/2 NaOH, Zugabe von $KMnO_4$ bei 47—48°, Ansäuern des Filtrats, $^1/_2$std. Kochen des Nd. mit 5n HCl u. Zugabe von Na-Acetat. — *5-Chlor-4-oxy-3-methylchinolincarbonsäure-(2)*, $C_{11}H_8O_3NCl$, F. 249° (Zers.). Trennung von VI über das schwerlösl. *Ba-Salz*, $C_{11}H_6O_3NClBa \cdot 1H_2O$, Prismen. — *7-Chlor-4-oxychinolin*, (VII) $C_9H_6ONCl$, F. 274° (nach Sublimation im Hochvakuum bei 250° u. Kristallisation aus Aceton), durch Kochen von V mit α-Chlornaphthalin bis zur beendeten $CO_2$-Entwicklung. — Analog: *5-Chlor-4-oxychinolin*, F. 259°. — *7-Chlor-4-oxy-3-methylchinolin*, F. 320°. — *5-Chlor-4-oxy-3-methylchinolin*, F. 266°. — *4,7-Dichlorchinolin* (VIII), $C_9H_5NCl_2$, F. 93° (aus Ligroin), Kp.$_5$ 125°, durch $1^1/_2$std. Kochen von VII mit $POCl_3$, Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Methylenchlorid u. Destillation. — Analog: *4,5-Dichlorchinolin* (IX), Kp.$_{5,5}$ 134°, F. 118°. — *4,7-Dichlor-3-methylchinolin* (X), Kp.$_{5-5,5}$ 150°, F. 87°. — *4,5-Dichlor-3-methylchinolin*, Kp.$_3$ 146°, F. 74°. — *7-Chlor-8-nitrochinolin*, $C_9H_5O_2N_2Cl$, F. 186° (aus A.), durch 3std. Kochen von VIII mit konz. $HNO_3$ u. Sn, Zerlegung des Salzes mit NaOH, Wasserdampfdest., Lösen des 7-Chlorchinolins in $H_2SO_4$, Zugabe von konz. $HNO_3$ unter Kühlen u. Gießen in Eiswasser. — *5-Chlor-8-nitrochinolin*, $C_9H_5O_2N_2Cl$, F. 136° ($CH_3OH$ oder Methylenchlorid-PAe.), aus IX wie vorst. beschrieben. — *7-Chlor-4-[diäthylaminoisopentylamino]-chinolin*, $C_{18}H_{26}N_3Cl$, F. 88° (aus Ligroin — wenig Bzl.), Kp.$_{0,2}$ 212—214°, durch 7std. Erhitzen von VIII u. 2-Amino-5-diäthylaminopentan (XI) im Ölbad von 180°, Lösen in verd. $CH_3COOH$, Ausäthern, Zugabe von NaOH, u. Ausäthern. *Pikrat*, F. 207°. *β-Resorcylat*, $C_{18}H_{26}N_3Cl$, F. 228—229° (aus W.), aus 2 Mol 2,4-Dioxybenzoesäure u. 1 Mol Base in Aceton. — *5-Clor-4-[diäthylaminoisopen-*

*thylamino]-chinolin*, Kp.$_1$ 221°. *Pikrat*, F. 176°. — *7-Chlor-3-methyl-4-[diäthylaminoäthylamino]-chinolin*, Kp.$_{2,5}$ 209—212°, durch 15std. Erhitzen von X, Phenol, Diäthylaminoäthylamin u. etwas NaJ auf 170—180°, Aufnehmen in Ae., Ausziehen mit NaOH u. Aufarbeitung der äther. Schicht. *Hydrochlorid*, F. 238°. *Pikrat*, $C_{28}H_{28}O_{14}N_9Cl$, F. 237° (aus verd. $CH_3COOH$). — Analog nachst. *7-Chlor-3-methylchinoline*: *4-[γ-Diäthylaminopropylamino]-*, *Pikrat*, F. 208°. — *4-[δ-Diäthylaminobutylamino]* —, *Pikrat*, F. 235°. — *4-[ε-Diäthylaminopentylamino]* —, *Pikrat*, F. 175°. — *4-[ζ-Diäthylaminohexylamino]* —, *Pikrat*, F. 187—190°. — *7-Chlor-3-methyl-4-[diäthylaminoisopentylamino]-chinolin* (I), $C_{19}H_{28}N_3Cl$, Kp.$_{0,5-1}$ 204—210°, durch 20std. Erhizen von X, XI Phenol u. NaJ auf 170—180°, Zugabe von Methylenchlorid, Rühren mit W. (Extrakt A), Rühren der Methylenchloridlsg. mit 10%ig. NaOH u. dann verd. HCl, Abstumpfen mit Na-Acetat, Ausziehen mit Methylenchlorid (nach Vereinigung mit der vorher zurückgebliebenen Methylenchloridlsg. Extrakt B), Zugabe von NaOH zu der essigsauren Lsg. u. Aufnehmen in Benzol. *Pikrat*, F. 218°. *Pikrolonat*, F. 243°. *Hydrochlorid*, Sirup. Durch Ansäuern der Lsg. A, Einengen, Zugabe von NaOH u. Extraktion mit Ae. wurden isoliert: *Pentenylamin*, $C_5H_{11}N$, Kp. 87—92° u. XI, $C_9H_{22}N_2$, Kp.$_2$ 52°. Durch Eindampfen der Lsg. B, Aufnehmen in n HCl wurde das Hydrochlorid einer nicht identifizierten Base erhalten, $C_{18}H_{24}N_2Cl_2$, F. 288° (aus $CH_3OH$-Essigester). Durch Zugabe von Na-Acetat zu dem salzsauren Filtrat, Extraktion mit Ae. Dest. im Vakuum, u. Zugabe von $ZnCl_2$ wurde ein Doppelsalz erhalten, F. 185° (aus A. u. wenig HCl), aus dem nach Zers. mit sd. W. u. wenig verd. HCl, Gießen in NaOH, Ausäthern u. Dest. *7-Chlor-3-methyl-4-isopentenylaminochinolin*, $C_{15}H_{17}N_2Cl$, Kp.$_{0,8}$ 168° erhalten wurde. — *5-Chlor-3-methyl-4-[diäthylaminoisopentylamino]-chinolin*, $C_{19}H_{28}N_3Cl$, Kp.$_{0,4}$ 190—193°. *Pikrat*, F. 188°. (Chem. Ber. 81. 499—507. Dez. 1948. Wuppertal-Elberfeld, Bayer-Forschungsstätten, Wiss.-chem. Labor.)

Hildegard Baganz. 3231

**H. King** und **Jean Wright**, *Antiplasmodische Wirksamkeit und chemische Konstitution*. 9. Mitt. *Carbinolamine, die sich vom 6,7-Dimethylchinolin ableiten*. (7. vgl. Work, C. **1945**. II. 135; 8. vgl. J. chem. Soc. [London] **1946**. 1063.) Das aus 3,4-Xylidin, Chloralhydrat u. Hydroxylamin nach Sandmeier (Helv. chim. Acta 2. [1919.] 234) erhaltene Isonitrosoacet-3,4-xylidid (I) liefert bei der Behandlung mit konz. $H_2SO_4$ 4 verschied. Verbb.: *5,6-Dimethylisatin* (II) als Hauptprod.; *4,5-Dimethylisatin* (III); *6-Sulfoisonitrosoacet-3,4-xylidid* (IV) u. *4,5-Dimethyl-7-sulfoisatin* (V). Die Konst. von II ist bekannt. Die Konst. von III wird dadurch bewiesen, daß sein N-Acetylderiv. in die *2-Oxy-5,6-dimethylchinolin-4-carbonsäure* übergeführt wird. Diese wird über die *2-Chlor-5,6-dimethylchinolin-4-carbonsäure* u. *5,6-Dimethylchinolin-4-carbonsäure* in das *5,6-Dimethylchinolin* umgewandelt. Die Konst. von IV u. V wird wie folgt bewiesen: IV läßt sich mit $H_2SO_4$ zu V cyclisieren. V reagiert mit Acetophenon nach Pfitzinger, (J. prakt. Chem. 56. [1897.] 283.) zu *2-Phenyl-5,6-dimethyl-8-sulfochinolin-4-carbonsäure*, deren Sulfogruppe nach Fieser u. Bowen (C. **1941**. I. 2112.) durch Br ersetzt wird. Die Red. der 8-Br-Verb. liefert *2-Phenyl-5,6-dimethylchinolin-4-carbonsäure*. Diese ist ident. mit der Verb., die aus 4,5-Dimethylisatin, Acetophenon u. Alkali nach Pfitzinger erhalten wird u. ist nicht ident. mit der *2-Phenyl-6,7-dimethylcinchoninsäure* (XXVII), die nach der gleichen Rk. aus 5,6-Dimethylisatin entsteht. II wird über das N-Acetylderiv. in die *2-Oxy-6,7-dimethylchinolin-4-carbonsäure* umgewandelt, die über die 2-Cl-Verb. in die *6,7-Dimethylcinchoninsäure* (XIV) übergeführt wird. Der XIV-Äthylester wird mit Äthylacetat zu *6,7-Dimethyl-4-chinoloylessigsäureäthylester* kondensiert, u. daraus nach Säurehydrolyse das *6,7-(Dimethyl-4-acetochinolin* erhalten. Dieses liefert mit $Br_2$ *6,7-Dimethyl-4-bromacetochinolin* XVII). In analoger Weise wird aus XXVII das *2-Phenyl-6,7-dimethyl-4-bromacetochinolin* (XXXII) erhalten. XVII u. XXXII kondensieren mit Piperidin u. Morpholin unter Bldg. von Ketobasen, die zu den entsprechenden Carbinolbasen red. werden. Bei der Kondensation von XVII mit Di-n-alkylaminen u. anschließender katalyt. Red. entsteht dagegen *Methyl-6,7-dimethylchinolyl-4-carbinol*. Die Red. von XVII u. XXXII nach Ponndorf liefert die entsprechenden Bromcarbinole, die glatt mit Di-n-alkylaminen zu den gewünschten Carbinolbasen kondensieren. Die dargestellten Carbinolbasen wurden auf ihre antiplasmod. Wrkg. am Plasmodium relictum des Kanarienvogels geprüft (Tabelle).

*Versuche*: *Isonitrosoacet-3,4-xylidid*, (I), $C_{10}H_{12}O_2N_2$, F. 179°, aus 3,4-Dimethylanilin, Chloralhydrat, Hydroxylaminhydrochlorid u. krist. $Na_2SO_4$ in verd. HCl nach Sandmeyer. Reinigung des Rohprod. über das Na-Salz $C_{10}H_{11}O_2N_2Na$ (72%), aus A. Nadeln. — *N, N'-Di-(3,4-dimethylphenyl)-harnstoff*, $C_{17}H_{20}ON_2$,

F. 236°, Nebenprod. von I, Prismen aus Eisessig. (Vgl. Canzeneuve u. Moreau, C. R. Acad. Sci. Paris 124. [1897.] 1103.) — *N, N'-Di-(6-nitro-3,4-dimethylphenyl)-harnstoff*, $C_{17}H_{18}O_5N_4$, F. 270°, aus vorst. Verb. u. $HNO_3$(D = 1,5) in Eisessig. Schwache gelbe Prismen aus Pyridin. — *5,6-Dimethylisatin*, (II), F. 215°, durch Lösen des Na-Salzes von I in konz. $H_2SO_4$ unter Kühlung u. anschließend 40 Min. Erwärmen auf 75°. Das Rohprod. wird in 50%ig. NaOH gelöst u. in der Siedehitze mit konz. HCl angesäuert. Abtrennung schwerlösl. Nebenprodd. durch Extraktion mit A., rote Nadeln aus Alkohol, (42%), (vgl. dagegen Kränzlein, Chem. Ber. 70. [1937.] 1776.) — *N-Acetylderivat*, $C_{12}H_{11}O_3N$, F. 182°, gelbe Prismen aus Bzl., liefert bei mehrfachem Umkristallisieren aus A. *4,5-Dimethyl-N-acetylisatinsäureäthylester*, $C_{14}H_{17}O_4N$, F. 103°, schwachgelbe Prismen u. *4,5-Dimethyl-N-acetylisatinsäure*, $C_{12}H_{13}O_4N$, F. 196°, aus A. schwachgelbe Prismen — *4,5-Dimethylisatin*, (III), $C_{10}H_9O_2N$, F. 222°, aus N-Acetyl-4,5-dimethylisatin; rote Platten aus Methyläthylketon; *N-Acetylderivat*, $C_{12}H_{11}O_3N$, F. 128°, aus den Mutterlaugen des N-Acetylderiv. von II, goldgelbe Platten aus Bzl.-Cyclohexan. — *6-Sulfoisonitrosoacet-3,4-xylidid* (IV), $C_{10}H_{12}O_5N_2S$, Nebenprod. von II, durch Auswaschen aus dem Rohprod. mit W., gelbe Nadeln aus A., F. > 300°. — *4,5-Dimethyl-7-sulfoisatin* (V), $C_{10}H_9O_5NS$, aus vorst. Verb. durch Cyclisation mit $H_2SO_4$. Reinigung über das Ba-Salz; orangerote Nadeln aus W., F. > 300°, *Na-Salz* $C_{10}H_8O_5NSNa$, aus dem in A. unlösl. Rückstand, der bei der Darst. von II anfällt, orangerote Nadeln aus W., F. > 300°. — *2-Phenyl-5,6-dimethyl-8-sulfochinolin-4-carbonsäure* (VI) $C_{18}H_{15}O_5NS$, F. 298°, aus Na-4,5-dimethylisatin-7-sulfonat, Acetophenon u. wss. NaOH-Lsg., 16 Std., 100°, Nadeln; *Na-Salz* $C_{18}H_{14}O_5NSNa$, Nadeln aus A., F. > 300°. *8-Brom-4-carboxy-2-phenyl-5,6-dimethylchinolin* (VII), $C_{18}H_{14}O_2NBr$, F. 220°, aus vorst. Verb. u. $Br_2$ in wss. OH (vgl. Fieser u. Bowen C. 1941. I. 2112.), aus Bzl-A. schwach gelbe Nadeln. *Hydrobromid*, F. 148°, gelbe Nadeln aus Aceton-HBr. — *2-Phenyl-5,6-dimethylchinolin-8-sulfonsäure* (VIII), $C_{17}H_{15}O_3NS$, Nebenprod. bei der Darst. von VII, F. > 350°, *Na-Salz*, $C_{17}H_{14}O_3NSNa$, Nadeln aus A., F. > 350°. — *8-Brom-2-phenyl-5,6-dimethylchinolin* (IX), $C_{17}H_{14}NBr$, F. 183°, Nebenprod. bei der Darst. von VII, aus A. hellgelbe Prismen. — *2-Phenyl-5,6-dimethyl-cinchoninsäure* (X), $C_{18}H_{15}O_2N$, F. 266°, a) aus VII durch Hydrieren mit Pd-Tierkohle in 1 n KOH, schwach gelbe Prismen aus der Lsg. des Na-Salzes in W. unter Zusatz von Säure; b) aus III nach der Meth. von Kränzlein, (Ber. dtsch. chem. Ges. 70. [1937.] 1776.) unter Verwendung von NaOH. *Na-Salz* $C_{18}H_{14}O_2NNa$, Nadeln aus A., F. > 300°. — *2-Phenyl-5,6-dimethylchinolin* (XI) $C_{17}H_{15}N$, F. 110°, aus vorst. Verb. u. Cu-Bronce in Chinolin, 4 Std. unter Rückfluß, Platten aus Cyclohexan. — *6,7-Dimethylcarbostyril-4-carbonsäure* (XII), $C_{12}H_{11}O_3N$, aus N-Acetyl 5,6-dimethylisatin u. wss. NaOH-Lsg., 1 Std. unter Rückfluß, Ansäuern mit konz. HCl u. einige Min. unter Rückfluß; feine Nadeln aus Eisessig, F. > 350°. — *2-Chlor-6,7-dimethylcinchoninsäure* (XIII), $C_{12}H_{10}O_2NCl$, F. 218—219°, aus vorst. Verb. mit $POCl_3$ nach der Meth. von Cohen u. King, (C. 1938. I. 40.), Nadeln aus Essigsäure; *Na-Salz* $C_{12}H_9O_2NClNa$, Nadeln aus W., F. > 300°. — *6,7-Dimethylcinchoninsäure* (XIV), $C_{12}H_{11}O_2N$, F. 321°, aus vorst. Verb. nach der Meth. von Cohen u. King, loc. cit., aus Pyridin-W. Nadeln. *Äthylester* $C_{14}H_{15}O_2N$, F. 68°, $Kp._3$ 168°, aus dem Säurechlorid u. A., Prismen aus Ligroin. — *6,7-Dimethyl-4-chinoloyl-essigsäureäthylester* (XV), F. 48°, aus dem Äthylester von XIV, Äthylacetat u. $NaNH_2$ in absol. Bzl., 16 Std. unter Rückfluß; Abtrennung von 6,7-Dimethylcinchoninamid durch Einrühren in W. u. Trennung vom Ausgangsprod. durch Bzl.-Extraktion der wss. Phase; Öl, das beim Stehen kristallin wird; *Hydrobromid* $C_{16}H_{17}O_3N \cdot HBr$, F. 162°, schwach gelbe Prismen aus Methanol-äther. HBr. — *6,7-Dimethylcinchoninsäureamid* (XVI), $C_{12}H_{12}ON_2$, F. 241°, Nebenprod. bei der Darst. von XV, aus A. Nadeln. — *6,7-Dimethyl-4-bromacetochinolinhydrobromid* (XVII), $C_{13}H_{12}ONBr \cdot HBr$, F. 236—238°, aus dem Hydrobromid von XV u. $Br_2$ in 24%ig. HBr, 1 Std. auf 70—80° u. 20 Min. auf 85°, lederfarbene Prismen aus Eisessig. (Vgl. Rabe, Pasternack u. Kindler, Ber. dtsch. chem. Ges. 50. [1917] 152.). — *Piperidinomethyl-6,7-dimethyl-4-chinolylcarbinol* (XVIII), $C_{18}H_{24}ON_2$, F. 132°, aus vorst. Verb. u. Piperidin in absol. Ae. u. anschließender Hydrierung mit Adams-Katalysator in Methanol-3 n HCl, Zusatz von Alkali u. Extraktion mit Chlf, Prismen aus Cyclohexan. *Hydrobromid* $C_{18}H_{24}ON_2 \cdot 2HBr$, F. 220°, Nadeln aus A.-wss. HBr. — *Morpholinomethyl-6,7-dimethyl-4-chinolylcarbinol* (XIX), $C_{17}H_{22}O_2N_2$, F. 164°, aus XVII u. Morpholin analog XVIII, Prismen aus Äthylacetat. *Hydrobromid*, $C_{17}H_{22}O_2N_2 \cdot 2HBr \cdot H_2O$, F. 200°, aus W. Prismen. — *6,7-Dimethyl-4-chinolylmethylcarbinol* (XX), $C_{13}H_{15}ON$, F. 152°, aus XVII mit Di-n-butyl-, Di-n-amyl-, u. Di-n-hexylamin analog XVIII; Prismen aus Äthylacetat; *Hydrobromid*

$C_{13}H_{15}ON \cdot HBr$, F. 228—229°, aus W. Nadeln. — *β-(N-Methyl-5,6-dimethylchinolyl)-äthylsulfonsäurebetain* (XXI), $C_{14}H_{17}O_4NS$, F. 270°, aus vorst. Verb. u. Dimethylsulfat in Bzl., 10 Std. unter Rückfluß aus W. gelbe Nadeln. — *6,7-Dimethyl-4-chinolylmethylketon* (XXII), $C_{13}H_{13}ON$, F. 93°, aus XV u. 15%ig. $H_2SO_4$, 3 Std. unter Rückfluß; Sublimation im Hochvakuum bei 140° schwachgelbe Prismen aus Ligroin. — *6,7-Dimethyl-4-brommethylchinolylcarbinolhydrobromid* (XXIII), $C_{13}H_{14}ONBr$. HBr, F. 222°, aus XVII u. Al-Isopropylat in Isopropanol, 2 Std. unter Rückfluß unter Entfernung des Acetons, Zugabe von HBr u. Eindampfen zur Trockne, Prismen aus Eisessig. — *Dibutylaminomethyl-6,7-dimethylchinolylcarbinoldihydrobromid* (XXIV), $C_{21}H_{32}ON_2 \cdot 2HBr$, F. 161°, aus vorst. Verb. u. Di-n-butylamin in Bzl., 16 Std. unter Rückfluß, Prismen aus Methyläthylketon-Methanol. — *Diamylaminomethyl-6,7-dimethyl-chinolylcarbinoldihydrobromid* (XXV), $C_{23}H_{36}ON_2 \cdot 2HBr$, F. 184°, aus XXIII u. Di-n-amylamin in Bzl., 16 Std. unter Rückfluß, Prismen aus A.-Äthylacetat. — *Dihexylaminomethyl-6,7-dimethylchinolylcarbinoldihydrobromid* (XXVI), $C_{25}H_{40}ON_2 \cdot 2HBr$, F. 181°, aus XXIII u. Di-n-hexylamin in Bzl., 24 Std. unter Rückfluß, Prismen aus A.-Äthylacetat. — *2-Phenyl-6,7-dimethylcinchoninsäure* (XXVII), $C_{18}H_{15}O_2N$, F. 250°, aus 5,6-Dimethylisatin u. Acetophenon nach der Meth. von Kränzlein, loc. cit., Nadeln aus Pyridin-W., *Na-Salz*, $C_{18}H_{14}O_2NNa$, Nadeln aus A., F. > 300°. — *2-Phenyl-6,7-dimethylchinolin* (XXVIII), $C_{17}H_{15}N$, F. 147°, aus vorst. Verb. u. Cu-Bronce in Chinolin, 4 Std. unter Rückfluß, aus A. Nadeln. — *2-Phenyl-6,7-dimethylcinchoninsäureäthylester* (XXIX), $C_{20}H_{19}O_2N$, F. 101—102°, aus XXVII u. $SOCl_2$, 2 Std. unter Rückfluß, Zugabe von A., 2 Std. unter Rückfluß, aus A.-Prismen. — *2-Phenyl-6,7-dimethyl-4-chinoloylessigsäureäthylester* (XXX), $C_{22}H_{21}O_3N$, F. 108°, aus XXIX, Äthylacetat u. $NaNH_2$ in absol. Bzl., 16 Std. unter Rückfluß; zur Trennung des Rk.-Gemisches wird in W. eingerührt, der feste Rückstand mehrmals mit Ae. gewaschen, die lufttrockenen Kristalle mit verd. Essigsäure verrieben u. mit Bzl. extrahiert. Der Rückstand besteht aus *2-Phenyl-6,7-dimethylcinchoninsäureamid* $C_{18}H_{16}ON_2$, F. 258°, Nadeln aus Eisessig. Der Bzl.-Extrakt krist. aus A. in Nadeln. — *2-Phenyl-6,7-dimethyl-4-chinolylmethylketon* (XXXI), $C_{19}H_{17}ON$, F. 127—128°, aus vorst. Verb. u. 0,5 n NaOH, 2 Std., 100°, aus absol. A. Prismen. — *2-Phenyl-6,7-dimethyl-4-chinolylbrommethylketonhydrobromid* (XXXII), $C_{19}H_{16}ONBr \cdot HBr$, F. 218—220°, aus vorst. Verb. u. $Br_2$ in Eisessig, 5 Min. 100°, Kristalle aus Eisessig. — *2-Phenyl-6,7-dimethyl-4-bromäthylchinolylcarbinolhydrobromid* (XXXIII), $C_{19}H_{18}ONBr \cdot HBr$, F. 216°, aus vorst. Verb. u. Al-Isopropylat in Isopropylalkohol, 1½ Std. Kochen; dabei wird das bei der Rk. entstehende Aceton abdestilliert; durch Zugabe von 1 n HBr u. Eindampfen unter vermindertem Druck wird das Hydrobromid kristallin erhalten; Nadeln aus Essigsäure. Einige Ansätze kristallisierten aus Essigsäure-wss. HBr in schwach gelben Prismen, F. 278°. Beide Formen liefern mit sek. Basen Rk.-Produkte. — *Dibutylaminomethyl-2-phenyl-6,7-dimethyl-4-chinolylcarbinol-dihydrobromid* (XXXIV), $C_{27}H_{36}ON_2 \cdot 2HBr$, F. 210—211°, aus vorst. Verb. (F. 273°) u. Di-n-butylamin in Bzl., 14 Std. unter Rückfluß, Nadeln aus $^n/_{10}$ HBr. — *Diamylaminomethyl-2-phenyl-6,7-dimethylchinolylcarbinoldihydrobromid* (XXXV), $C_{29}H_{40}ON_2 \cdot 2HBr$, F. 207°, aus XXXIII (F. 275°) u. Di-n-amylamin in Bzl., 14 Std. unter Rückfluß, Nadeln aus 1 n HBr. — *Dihexylaminoäthyl-2-phenyl-6,7-dimethylchinolylcarbinoldihydrobromid* (XXXVI), $C_{31}H_{44}ON_2 \cdot 2HBr$, F. 207—208°, aus XXXIII (F. 218°) u. Di-n-hexylamin in Bzl., 20 Std. unter Rückfluß, Nadeln aus A.-1 n HBr. — *Morpholinomethyl-2-phenyl-6,7-dimethyl-4-chinolylcarbinol* (XXXVII) $C_{23}H_{26}O_2N_2$, F. 173°, a) aus XXXIII (F. 272°) u. Morpholin in Bzl., 17 Std. unter Rückfluß, Zugabe von 1 n NaOH u. Extraktion mit Chlf., aus Bzl. Prismen; b) aus XXXII u. Morpholin in absol. Ae., 1 Std. n. Temp., anschließende Hydrierung des kristallinen Rk.-Prod. mit Adams-Katalysator in Methanol u. 3 n HCl, zur Entfernung von 2-Phenyl-6,7-dimethyl-4-cinchoninsäure u. von 4-Acetyl-2-phenyl-6,7-dimethylchinolin wird das in W. gelöste Rk.-Prod. mit Ae. extrahiert u. anschließend durch Extraktion mit Chlf. von nicht identifizierten harzigen Bestandteilen befreit. Reinigung der Base über das *Dihydrobromid* $C_{23}H_{26}O_2N_2 \cdot 2HBr$, F. 236°, aus wss. A. Nadeln. — *Piperidinomethyl-2-phenyl-6,7-dimethyl-4-chinolylcarbinol* (XXXVIII), $C_{24}H_{28}ON_2$, F. 130—131°, aus XXXII u. Piperidin analog vorst. Verb., Nadeln aus Äthylacetat; *Dipikrat* $C_{24}H_{28}ON_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, F. 190° (Zers.), gelbe Prismen aus Methyläthylketon; *Dihydrochlorid* $C_{24}H_{28}ON_2 \cdot 2HCl$, F. 230°, Nadeln aus wss. A.; *Dihydrobromid*, $C_{24}H_{28}ON_2 \cdot 2HBr$, F. 256—258°, aus W. Nadeln. — *5,6-Dimethylcarbostyril-4-carbonsäure* (XXXIX), $C_{12}H_{11}O_3N$, F. 356°, aus N-Acetyl-4,5-dimethylisatin u. wss. NaOH, 1 Std. unter Rückfluß, Ansäuern mit konz. HCl

u. einige Min. unter Rückfluß, Nadeln aus der wss. Lsg. des Na-Salzes durch Ansäuern mit HCl. — *2-Chlor-5,6-dimethylcinchoninsäure* (XL), $C_{18}H_{10}O_2NCl$, F. 220°, aus vorst. Verb. mit $POCl_3$ nach der Meth. von Cohen u. King (C. 1938. I. 4050.); Reinigung über das Na-Salz; kub. Kristalle aus Eisessig; *Na-Salz* $C_{12}H_9O_2NClNa$, Nadeln aus A., F. > 300°. — *5,6-Dimethylcinchoninsäure* (XLI), $C_{12}H_{11}O_2N$, F. 284° (Zers.), aus vorst. Verb. nach der Meth. von Cohen u. King, wie vorst., Prismen aus Eisessig. *6,7-Dimethylchinolin* (XLII) $C_{11}H_{11}N$, F. 58°, aus XIV durch Erhitzen mit CaO, wobei das Rk.-Prod. abdestilliert. Reinigung durch Sublimation bei 85—100°/0,3 mm. Prismen aus Cyclohexan; *Pikrat*, $C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 269°, gelbe Kristalle aus Methyläthylketon. (Vgl. R. H. Manske, L. Marion u. F. Leger, Canad. J. Res. 20 B. [1942.] 133.) — *5,6-Dimethylchinolin* (XLIII), $C_{11}H_{11}N$, F. 45°, aus XLI analog vorst. Verb., Prismen aus PAe.; *Pikrat* $C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 190—191°, gelbe Nadeln aus Methyläthylketon. — *6-Chlorcinchoninsäureäthylester* (XLIV), F. 69—70°, aus 6-Chlorcinchoninsäure, $SOCl_2$ u. A. (vgl. K. N. Campbell u. J. F. Kerwin, J. Amer. Chem. Soc. 68. [1946]. 1837.), Prismen aus Ligroin. — *6-Chlor-4-chinoloylessigsäureäthylester* (XLV), aus vorst. Verb. u. $NaNH_2$ in absol. Bzl., 16 Std. unter Rückfluß (vgl. K. N. Campbell u. J. F. Kerwin, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946]. 1837.). — *6-Chlorcinchoninamid* (XLVI), $C_{10}H_7ON_2Cl$, F. 243°, als Nebenprod. bei der Darst. vorst. Verb., Nadeln aus Essigsäure. — *6-Chlor-4-acetylchinolin* (XLVII), aus XLV mit verd. Säure oder verd. Alkali nach K. N. Campbell u. J. F. Kerwin (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1837). — *6-Chlor-4-bromacetylchinolinhydrobromid* (XLVIII), F. 236°, aus XLV nach K. N. Campbell u. J. F. Kerwin wie vorst. oder aus vorst. Verb. nach K. N. Campbell, C. H. Helbing u. J. F. Kerwin, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1840). — *6-Chlor-4-chinolylmethylcarbinol* (XLIX), $C_{11}H_{10}ONCl$, F. 110°, aus vorst. Verb. durch Red. nach Meerwein-Ponndorf, Nadeln aus Äthylacetat-Cyclohexan; *Hydrobromid* $C_{11}H_{10}ONCl \cdot HBr$, F. 200—202°, Prismen aus Isopropylalkohol. — *2-Phenyl-6,7-dimethylchinolinmethosulfat* (L), $C_{19}H_{21}O_4NS$, F. 184—186°, aus 2-Phenyl-6,7-dimethylchinolin (XXVIII) u. Dimethylsulfat in Bzl., 3 Std. auf dem Dampfbad, aus A. Prismen. — *2-Phenyl-6,7-dimethylchinolinmethojodid* (LI), $C_{18}H_{18}NJ$, F. 200°, aus vorst. Verb. u. NaJ in W.; gelbe Prismen aus Methanol. — *2-Phenyl-6,7-dimethylchinolinmethochlorid* (LII), $C_{18}H_{18}NCl \cdot H_2O$, F. 224—226°, aus vorst. Verb. u. AgCl; Prismen aus A.-Äthylacetat, die bei 110° ½ Mol W. verlieren. — *2-Phenyl-5,6-dimethylchinolinmethojodid* (LIII), $C_{18}H_{18}NJ$, F. 225° (Zers.), XI über das Methosulfat analog LI, oder aus XI u. Methyljodid, 24 Std. bei 110° im Rohr, aus A. gelbe Prismen. — *2-Phenyl-5,6-dimethylchinolinmethochlorid* (LIV), $C_{18}H_{18}NCl \cdot H_2O$, F. 205°, aus vorst. Verb. analog LII, Prismen aus Methanol-Äthylacetat. — *6,7-Dimethylcinchoninsäureamidmethojodid* (LV), $C_{13}H_{15}ON_2J$, F. 256°, aus XVI über das Methosulfat analog LI, orangegelbe Nadeln aus Methanol. — *6,7-Dimethylcinchoninsäureamidmethochlorid* (LVI), $C_{13}H_{15}ON_2Cl \cdot H_2O$, F. 262°, aus vorst. Verb. analog LII, Prismen aus Methanol-Äthylacetat. — *2-Phenyl-6,7-dimethylcinchoninsäureamidmethojodid* (LVII), $C_{19}H_{19}ON_2J$, F. 220°, aus 2-Phenyl-6,7-dimethylcinchoninamid analog LV; orangerote Nadeln aus Methanol. — *2-Phenyl-6,7-dimethylcinchoninsäureamidmethochlorid* (LVIII), $C_{19}H_{19}ON_2Cl \cdot H_2O$, F. 263°, aus vorst. Verb. analog LII, Prismen aus Methanol-Äthylacetat. — *6-Chlorcinchoninsäureamidmethojodid* (LIX), $C_{11}H_{10}ON_2ClJ$, F. 240° (Zers.), aus XLVI analog LV, gelbe Prismen aus Methanol. — *6-Chlorcinchoninsäureamidmethochlorid* (LX), $C_{11}H_{10}ON_2Cl_2 \cdot H_2O$, F. 220° (Zers.), aus vorst. Verb., analog LII, Prismen aus Methanol-Äthylacetat. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B, 135. 271—92. 1948. Hampstead, National Inst. for Med. Res.)

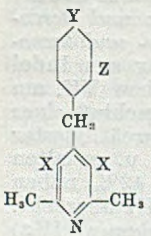
Mengel. 3231

**F. E. King, T. Henshall und R. L. St. D. Whitehead**, *Synthetische und stereochemische Untersuchungen über hydrierte cyclische Basen.* 2. Mitt. *Cis- und trans-Dekahydrochinoline.* Da trans-Oktahydrindol nicht durch Hydrierung aus Indol zugänglich ist (1. vgl. J. chem. Soc. [London] 1945. 277), untersuchen Vff. am *Dekahydrochinolin* (I) synthet. Wege, um die trans-Verb. durch Ringschluß einer monocycl. Verb. darzustellen. Vff. führen Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester in *2-[3'-Äthoxypropyl]-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester* (II) über u. erhalten daraus mit $Ba(OH)_2$ *2-[3'-Äthoxypropyl]-cyclohexanon* (III, Ausbeute 42%) neben *2-[3'-Äthoxypropyl]-pimelinsäure* (IIIa, 32%), die mit $(CH_3CO)_2O$ in III übergeht. *III-Oxim* wird mit Na in A. zu *trans-2-(3'-Äthoxypropyl)-cyclohexylamin* (IVa) reduziert, das über *trans-2-(3'-Äthoxypropyl)-cyclohexylbenzamid* (trans-V) mit HBr in ein Gemisch von *trans-2-[3'-Brompropyl]-cyclohexylbenzamid* (VI) u. *trans-2-(3'-Brompropyl)-cyclohexylaminhydrobromid* (VII) übergeführt wird. Aus VI ent-

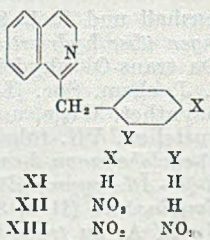
steht mit HCl *trans*-I-*HCl* u. daraus *trans*-I. Aus III-Oxim entsteht mit $H_2$ über Raney-Ni IVa u. das *cis*-Isomere (IVb), daraus mit HBr *cis*- u. *trans*-I-*HBr*. Mit Formamid nach Leuckart gibt III leicht abtrennbare *trans*-2-(3'-*Äthoxypropyl*)-*cyclohexylformamid* (VIIIa) neben dem *cis*-Isomeren (VIIIb), das mit Säure in IVb übergeht. VIIIb u. die *Benzoyl-Verb.* von IVb (Vb) geben mit HBr *cis*-I, das sich beim Kochen mit konz. HCl nicht isomerisiert.

Versuche: *2-(3'-Äthoxypropyl)-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester* (II), $C_{14}H_{24}O_4$, aus Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-Na-Verb. u. 3-Äthoxypropylbromid. Farbloses Öl, $Kp._{11}$ 167—168°. — II-*2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{20}H_{28}O_7N_4$, aus PAe. tiefgelbes, feinkrist. Pulver, F. 76°. — *2-[3'-Äthoxypropyl]-cyclohexanon* (III) aus II durch 6std. Kochen mit 27%ig. $Ba(OH)_2$, Extraktion der kalten, mit konz. HCl angesäuerten Lsg. mit Ae. u. Dest. der mit 10%ig. wss. NaOH gewaschenen u. getrockneten Ae.-Lösung. $Kp._{12}$ 128—129°. — III-*2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{24}O_5N_4$, aus wss. A. oranges, feinkrist. Pulver, F. 77°. — III-*Semicarbazon*, $C_{12}H_{23}O_2N_3$, aus PAe. farblose Nadeln, F. 96°. — III-*Oxim*, $C_{11}H_{21}O_2N$, $Kp._{12}$ 163—164°, aus PAe. farblose Platten, F. 47°. — *2-(3'-Äthoxypropyl)-pimelinsäure* (IIIa), $C_{12}H_{22}O_5$, aus II durch Dest. des Ae.-Extrakts der angesäuerten NaOH-Wasch-Lsg. von III. Farbloses Öl, $Kp._8$ 243—248°, das langsam erstarrt. — III aus IIIa durch Erhitzen mit $(CH_3CO_2)O$. — *Trans-2-(3'-Äthoxypropyl)-cyclohexylamin* (IVa) aus III-Oxim durch Rk. mit Na in A.; Öl, $Kp._8$ 114°, das rasch in Carbonat übergeht. — *trans-2-(3'-Äthoxypropyl)-cyclohexylbenzamid* (trans-V), $C_{18}H_{27}O_2N$, aus IVa. Aus wss. A. farblose Nadeln, F. 119°. — *trans-2-[3'-Brompropyl]-cyclohexylbenzamid* (VI), $C_{16}H_{22}ONBr$, aus trans-V durch 8std. Kochen mit 50%ig. wss. HBr, Einengen u. Stehen des Rückstands mit wss. $NH_3$ u. Ae. Aus der Ae.-Lsg. Kristalle; aus PAe. farblose Nädelchen, F. 127°. — *trans-Decahydrochinolinhydrochlorid* (trans-I-HCl) aus trans-V durch Rk. des in absol. Ae. gelösten trockenen Rückstands (VII) der wss. Phase der HBr-Rk. mit HCl. Aus A.-Essigester farblose Platten, F. 278° (Zers.), daraus *trans*-I, $Kp._{15}$ 78—80°, farblose Nadeln, F. 48°. — Va aus III-Oxim durch Hydrierung der Lsg. in $NH_3$-gesätt. A. über Raney-Ni bei 37 at./130° u. Benzoylierung des Amins. — *trans*-I-*HBr*, $C_9H_{17}N \cdot HBr$, aus III-Oxim durch 5std. Kochen des Red.-Prod. mit 50%ig. HBr u. Extraktion des mit wss. $NH_3$ versetzten Trockenrückstands mit Ae.; daraus Kristalle, F. 278°. — *trans*-I-*HCl* mit HCl, *cis*-I-*Pikrat* ($C_9H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus Chlf.-PAe. gelbe Prismen, F. 134°) mit Pikrinsäure, *N-Benzoyl-cis*-I ($C_{16}H_{21}ON$, aus PAe. Kristalle, F. 96°) mit Benzoylchlorid aus den Ae.-Mutterlaugen des Hydrobromids. — *cis*- u. *trans-2-(3'-Äthoxypropyl)-cyclohexylformamid* (VIIIb, a) aus III durch 10std. Rk. mit $NH_4$-Formiat im Bombenrohr bei 200° u. Dest. des Ae.-Extrakts der wss. Lösung. Aus dem Destillat, $Kp._7$ 187—191° mit PAe. Kristalle (VIIIa, $C_{12}H_{23}O_2N$, aus wss. A. Nädelchen, F. 84°) u. Öl (VIIIb). — *cis*-V aus VIIIb durch 90 Min. Kochen mit wss. HCl u. A., Waschen der Lsg. mit Ae. u. Benzoylierung des durch Dest. des Ae.-Extrakts der alkal. Lsg. erhaltenen Öls vom $Kp._{11}$ 117°. Aus PAe. feinkrist. Pulver, F. 54°. — *trans*-V aus VIIIa analog *cis*-V. *cis*-I-*HCl*, $C_9H_{17}N \cdot HCl$, aus VIIIb analog trans-I-HCl, Nadeln, F. 218° (Zers.). — *cis*-I aus cis-V analog trans-I. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1373—75. Sept. Oxford, Dyson Perrins. Labor.)

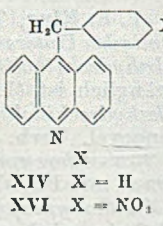
Schiedt. 3231




| | X | Y | Z |
|---|---|---|---|
| II | $COOC_2H_5$ | H | H |
| III | COOH | H | H |
| IV | H | H | H |
| V | H | $NO_2$ | H |
| IX | H | $NO_2$ | $NO_2$ |
| VI | H | $NH_2$ | H |
| VIa | H | $NHCH_3$ | H |
| VII | H | $NHCOCH_3$ | H |
| VIII | H | OH | H |




| | X | Y |
|---|---|---|
| XI | H | H |
| XII | $NO_2$ | H |
| XIII | $NO_2$ | $NO_2$ |




XIV X = H
XVI X = $NO_2$

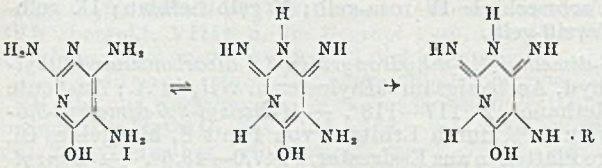
**Ernest H. Huntress** und **Elliott N. Shaw**, *4-Benzyl-2,6-dimethylpyridin, 1-Benzylisochinolin, 9-Benzylacridin und verwandte Verbindungen.* Zur Aufklärung der Farberscheinungen beim Übergang quaternärer OH-Verbb. α- u. γ-substituierter 6-gliedriger einfacher u. kondensierter N-Heterocyclen in ihre Anhydrobasen wurden 20 Verbb. dieser Art beschrieben. Bei der bisher unbekannten Verb. IV wurden verschied. Substituenten in p-Stellung des Benzylradikals eingeführt. Nitroverbb. gaben bei dem Übergang die stärksten Farbänderungen. Eine blutrote

Färbung trat auf bei XII, bei XVI dagegen nur die gelbe unsubstituierter Basen. *1-Benzyl-3,4-dihydroisochinolin* wird bei der Dest. über KOH zum größten Teil in Isochinolin u. Toluol gespalten. Bei der Behandlung der Jodmethylate mit alkohol. Kali zeigten sich folgende Farbwechsel: IV rosa-gelb; V gelb-tiefblau; IX gelb-tiefblau; VII weiß-gelb; VIa weiß-gelb.

Versuche: *4-Benzyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäurediäthylester* (I), aus Phenylacetaldehyd, Acetessigsäureäthylester u. $NH_3$ in A.; Ausbeute 71%; Nadeln aus 75%ig. Methanol, F. 117—118°. — *4-Benzyl-2,6-dimethyl-3,5-dicarbonsäurediäthylester* (II) zu 80% durch Erhitzen von I mit S, blaßgelbes Öl, $Kp._{10}$ 199—204°, durchsichtige Plättchen aus Essigester, F. 47,0—48,5°. — *4-Benzyl-2,6-dimethyl-3,5-dicarbonsäure* (III), $C_{16}H_{15}O_4N$, quantitativ durch Verseifung von II mit alkoh. Kali, F. 257—258° ($CO_2$-Entw.). — *4-Benzyl-2,6-dimethylpyridin* (IV), durch Erhitzen des K-Salzes von III mit $Ca(OH)_2$, $Kp._{17}$ 167—169°, $n_D^{20}$ 1,5686, Öl mit blaß gelbblauer Fluorescenz, Ausbeute 30%, bezogen auf Phenylacetaldehyd. *Pikrat*, $C_{20}H_{18}O_7N_4$, orangefarbene Balken, F. 142—143°. *Jodmethylat*, $C_{15}H_{18}NJ$, glänzende rosafarbene oder gelbe Flitter aus A. + Ae., F. 150,5—152,0°. — *4-(4-Nitrobenzyl)-2,6-dimethylpyridin* (V), $C_{14}H_{14}O_2N_2$, aus IV durch Behandeln des Nitrats mit $H_2SO_4$, Nadeln aus A. + W., F. 135,5—136,5°. *Jodmethylat*, $C_{15}H_{17}O_2N_2J$, gelbe Kristalle aus A., F. 216—217°. — *4-(4-Nitrobenzoyl)-2,6-dimethylpyridin*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, aus V mit $KMnO_4$, überführbar in p-Nitrobenzoesäure, F. 235—236°. — *4-(4-Aminobenzyl)-2,6-dimethylpyridin* (VI), $C_{14}H_{16}N_2$, aus V durch Hydrieren über $PtO_2$ in A. zu 93%; Nadeln aus 40%ig. Methanol, F. 132—133°. *Acetylderiv.* (VII), $C_{16}H_{18}ON_2$, F. 145—146°. *Jodmethylat* von VII, $C_{17}H_{21}ON_2J$, F. 193—194°. — *4-(4-Methylaminobenzyl)-2,6-dimethylpyridin* (VIa), $C_{16}H_{22}N_2J_2$, durch Monomethylierung von VI mit $CH_3J$ bei 90°, Bldg. des Jodmethylats u. HJ-Addition an den anderen Amino-N; Kristalle, F. 195—196°. — *4-(4-Oxybenzyl)-2,6-dimethylpyridin* (VIII), $C_{14}H_{15}ON$, aus VI durch Diazotieren u. Verkochen; Prod. aus A. nach Zusatz von W., F. 163—164°. — *4-(2,4-Dinitrobenzyl)-2,6-dimethylpyridin* (IX), $C_{14}H_{13}O_4N_3$, aus IV zu 50% in konz. $H_2SO_4$ u. Zusatz von rauchender $HNO_3$, Nadeln aus Bzl., F. 139,5°; auch aus der Mononitroverb. darstellbar. *Jodmethylat*, $C_{15}H_{16}O_4N_3J$, gelbe Kristalle aus A., F. 210—211°. — *1-Benzyl-3,4-dihydroisochinolin* (X), aus *N*-(2-Phenyläthyl)-phenylacetamid unter Wasserabspaltung u. Ringschluß durch Kochen in Tetralin mit $P_2O_5$ u. Abscheidung der Base durch Zusatz von NaOH, 84%, Öl, $Kp._2$ 195—198°, $n_D^{25}$ 1,6167; *Pikrat*, F. 173,5—175°. — *1-Benzylisochinolin* (XI), aus X durch Dehydrieren über Pd-Schwarz bei 190°, $Kp._2$ 160—162°. *Pikrat*, F. 179—181°. *Jodmethylat* $C_{17}H_{16}NJ$, blaßgelbe Kristalle aus A., F. 229—231°. — *1-(4-Nitrobenzyl)-isochinolin* (XII), $C_{16}H_{12}O_2N_2$, aus XI wie bei IV zu 51%; Rohprod. $Kp._{1,5}$ 218—220°, Nadeln aus verd. A., F. 85—86°; das *Jodmethylat* wird mit $KMnO_4$ zu p-Nitrobenzoesäure, F. 233—235°, oxydiert. — *1-(2,4-Dinitrobenzyl)-isochinolin* (XIII), $C_{16}H_{11}O_4N_3$, aus XI, gelöst in konz. $H_2SO_4$, u. konz. $HNO_3$; 12%; gelbe Flitter aus 50%ig. A., F. 160—162.° — *9-Benzylacridin* (XIV), aus Phenylessigsäure u. Diphenylamin durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 200°; gelbe Kristalle aus Bzl., F. 174—175°. — *9-Benzylacridiniumnitrat* (XV), $C_{20}H_{16}O_3N_2$, aus XIV durch Kochen mit 3 n $HNO_3$, gelbe Nadeln aus Eisessig durch Fällung mit Ae., F. 167 bis 168°. — *9-(4-Nitrobenzyl)-acridin* (XVI), $C_{20}H_{14}O_2N_2$, aus XV durch Lösen in konz. $H_2SO_4$ bei 50°; 75%; goldglänzende Flitter aus A. bei Wasserzusatz, F. 195—198°. *Jodmethylat*, $C_{21}H_{17}O_2N_2J$, tiefrote derbe Kristalle, F. > 250°, wenig lösl. in Wasser. — *9-(4-Nitrobenzoyl)-acridin*, $C_{20}H_{12}O_3N_2$, aus XVI durch Kochen in Eisessig mit $Na_2Cr_2O_7$, gelbe Kristalle aus A., F. 226 bis 228°; im Gegensatz zu den isomeren Nitroacridonen keine Färbung mit alkoh. Kali. (J. org. Chemistry 13. 674—81. Sept. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technology, Dep. of Chem.) Schulenburg. 3231

**Walter Wilson**, *Einige 2,4-Diamino-5-acylamido-6-oxypyrimidine.* Durch Acylieren von *2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin* (I) mit Säurechloriden, Säureanhydriden oder Carbonsäuren werden einige 2,4-Diamino-5-acylamido-6-oxypyrimidine dargestellt (vgl. auch D.R.P. 206454 u. 213711). Das aus I u. Essigsäureanhydrid erhältliche *2,4-Diamino-5-acetamido-6-oxypyrimidin* (II) konnte zum Konst.-Beweis auch durch Kondensation von Guanidin mit Acetamidocyanessigester (III) gewonnen werden. Bes. leicht u. glatt wird *2,4-Diamino-6-oxypyrimidyl-5-oxaminsäure* (IV) gebildet, die als Zwischenprod. für die Leukopterindarst. angesehen werden kann (vgl. Totter, J. biol. Chemistry 154. [1944.] 105). Zur näheren Charakterisierung wurden die UV-Absorptionsspektren aufgenommen. Durch Kondensation von I mit p-Acetamidobenzolsulfonylchlorid u. Verseifen des erhaltenen *2,4-Di-*

*amino-5-p-acetamidobenzolsulfonamido-6-oxypyrimidins* (V) konnte *2,4-Diamino-5-p-aminobenzolsulfonamido-6-oxypyrimidin* (VI) erhalten werden; es ist weniger wirksam als Sulfanilamid.



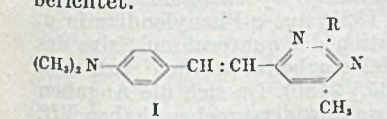

Versuche: *2,4-Diamino-5-acetamido-6-oxypyrimidin* (II), $C_6H_9O_2N_5$, aus der Na-Bisulfit-Verb. von *2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin* (I) in wss. NaOH mit Essigsäureanhydrid bei 5°, nach dem Fällen (mit $CO_2$) aus W. gelbe Kristalle, F. 343 bis 344° (Zers.); in 0,1 n NaOH $\lambda_{max.}$ 2400 Å ($\varepsilon$ = 8400), 2610 Å ($\varepsilon$ = 14020) $\lambda_{min.}$ 2350 Å ($\varepsilon$ = 7470), 2450 Å ($\varepsilon$ = 7470), in verd. HCl $\lambda_{max.}$ 2030 Å ($\varepsilon$ = 15900). — *Acetyloximinocyanessigsäureäthylester*, $C_7H_8O_3N_2$, durch Acetylieren von Oximinocyanessigsäureäthylester nach Cherchez u. Colesui (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 194. [1932.] 1954), Kp.$_1$ 120—128°, aus PAe. Kristalle, F. 44°. — *Acetamidocyanessigester* (III), $C_7H_{10}O_3N_2$, aus vorst. Verb. in Eisessig mit Zn-Staub bei 25—30°, Zugabe von Essigsäureanhydrid, Erwärmen auf 70—80° u. Einengen des Filtrats, aus Essigester, F. 129°, Ausbeute 64%. — II, $C_6H_9O_2N_5$, aus Guanidinhydrochlorid u. III mit Na-Alkoholat in sd. A., F. 339—341° (Zers.); *Pikrat*, $C_{12}H_{11}O_9N_8$, gelbe Nadeln, F. 254—255° (Zers.). — *2,4-Diamino-5-benzamido-6-oxypyrimidin*, $C_{11}H_{11}O_2N_5$, aus I u. Benzoylchlorid in verd. NaOH unter Kühlung, aus verd. Essigsäure hellgelbe Nadeln, F. 318—319°; in 0,1 nNaOH $\lambda_{max.}$ 2280 bis 2300 Å ($\varepsilon$ = 23300). — *2,4-Diamino-5-α-oxypropionamido-6-oxypyrimidin*, $C_7H_{11}O_3N_5$, aus der Na-Bisulfitverb. von I u. *dl*-Milchsäure bei 115—125°, aus W. gelbe Kristalle, F. 299—301° (Zers.); in 0,1 nNaOH $\lambda_{max.}$ 2600 Å ($\varepsilon$ = 7900), $\lambda_{min.}$ 2380 Å ($\varepsilon$ = 3860), in 0,1 nHCl $\lambda_{max.}$ 2650 Å ($\varepsilon$ = 15300). — *2,4-Diamino-6-oxypyrimidyl-5-oxaminsäure* (IV), $C_6H_7O_4N_5$, analog mit sd. wss. Oxalsäure als Nd.; Na-Salz, $C_6H_6O_4N_5Na$, wenig lösl. in W.; in 0,1 nNaOH $\lambda_{max.}$ 2630 Å ($\varepsilon$ = 11500), $\lambda_{min.}$ 2450 Å ($\varepsilon$ = 5300). — *2,4-Diamino-6-oxypyrimidin*, $C_4H_6ON_4$, aus W. Nadeln, F. 286—288° (Zers.); ließ sich nach Schotten-Baumann nicht benzoylieren; in 0,1 nNaOH $\lambda_{max.}$ 2620—2660 Å ($\varepsilon$ = 13220), in 0,1 nHCl $\lambda_{max.}$ 2630 Å ($\varepsilon$ = 19200); *Sulfat*, $C_8H_{12}O_2N_8 \cdot H_2SO_4$, in 0,1 nNaOH $\lambda_{max.}$ 2620 Å ($\varepsilon$ = 22050), 2450 Å ($\varepsilon$ = 10140), $\lambda_{min.}$ 2470 Å ($\varepsilon$ = 9100), 2410 Å ($\varepsilon$ = 9100). — *2,4-Diamino-5-p-acetamidobenzolsulfonamido-6-oxypyrimidin* (V), $C_{12}H_{14}O_4N_6S$, aus I mit p-Acetamidobenzolsulfonylchlorid in verd. NaOH bei 80°, aus W. hellgelbe Nadeln, F. 280° (Zers.). — *2,4-Diamino-5-p-aminobenzolsulfonamido-6-oxypyrimidin* (VI), $C_{10}H_{12}O_3N_6S$, aus V mit sd. 5 nNaOH, aus W. hellbraune Kristalle; in 0,1 nNaOH $\lambda_{max.}$ 2590 Å ($\varepsilon$ = 22800), $\lambda_{min.}$ 2250 Å ($\varepsilon$ = 8600). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1157—61. August. Nottingham, Boots Pure Drug Co. Ltd.) Gold. 3272

**Lydia Monti** und **Carlo Pacini**, *Über einige Thiopyrimidinderivate.* Bei der Einwirkung von Thioharnstoff auf α-n-Amylacetessigester in Ggw. von Na-Äthylat entsteht *4-Methyl-5-n-amyl-2-thiouracil.* — *4-Phenyl-2-thiouracil* liefert bei der Rk. mit 40%ig. Formalin *5-Methylen-4-phenyl-2-thiouracil.* — Durch Umsetzung von 6-Oxy-4-alkyl-2-thiopyrimidinen u. 6-Oxy-4,5-dialkyl-2-thiopyrimidinen mit Formaldehyd in Ggw. von $H_2SO_4$ erhält man die entsprechenden *Methylenäther* dieser Thiopyrimidinderivate.

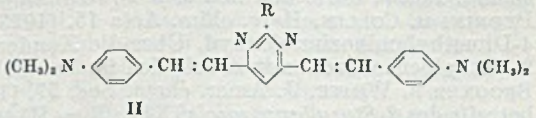
Versuche: *4-Methyl-5-n-amyl-2-thiouracil*, $C_{10}H_{16}ON_2S$, F. 217—219° (W.), aus α-n-Amylacetessigester u. Thioharnstoff in wenig A. in Ggw. von Na-Äthylat, 30—40 Min. unter Rückfluß. 69% (Ausbeute). *Ag-Salz*, $C_{10}H_{15}ON_2SAg$. *Hg-Salz*, *Cu-Salz.* — *5-Methylol-4-phenyl-2-thiouracil*, $C_{11}H_{10}O_2N_2S$, F. 250—251° (A.), aus 4-Phenyl-2-Thiouracil u. 40%ig. Formalin in 10%ig. NaOH, 24 Std. bei Zimmertemperatur. 86%. In konz. $H_2SO_4$ gelb löslich. — *2-Thio-4-methyl-6-oxy-5-pyrimidinalkoholmethylenäther*, $C_7H_8O_2N_2S$, F. 140—141° ($CCl_4$), aus 4-Methylthiouracil u. 40%ig. Formalin in verd. $H_2SO_4$, 24 Std. bei Zimmertemp. (84%); oder aus 5-Methylol-4-methyl-2-thiouracil u. Formaldehyd in verd. $H_2SO_4$, 24 Std. bei Zimmertemperatur. — *2-Thio-4-phenyl-6-oxy-5-pyrimidinalkoholmethylenäther*, $C_{12}H_{10}O_2N_2S$, F. 151—152° (A.), aus 4-Phenyl-2-thiouracil analog vorst. Verbindung (90%). Oder aus 4-Phenyl-5-methylol-2-thiouracil analog vorst. Verb.; gelbe Kristalle. — *4,5-Dimethyl-2-thiouracilmethylenäther*, $C_8H_{10}O_2N_2S$, F. 133—135° (A.),

aus 4,5-Dimethyl-2-thiouracil analog vorst. Verbindung. 73%. — *4-Methyl-5-äthyl-2-thiouracilmethylenäther*, $C_9H_{12}O_2N_2S$, F. 103—104° (sd. W.), aus 4-Methyl-5-äthyl-2-thiouracil in analoger Weise. 82—83%. — *4-Methyl-5-n-amyl-2-thiouracilmethylenäther*, $C_{12}H_{18}O_2N_2S$, F. 122—125° (sd. W.), aus 4-Methyl-5-n-amyl-2-thiouracil in analoger Weise. 41%. (Gazz. chim. ital. 78. 638—46. Aug. 1948. Siena, Univ., Ist. Chim. Farm. Toss.)] Walter Simon. 3272

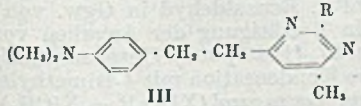
**Daniel M. Brown** und **George A. R. Kon**, *Einige heterocyclische Analoga von Stilbenen*. Die Beobachtung, daß bas. substituierte Stilbene vom allgemeinen Typ $R_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot Ar$ carcinogene Eigg. haben u. die Entw. transplantierter Tumoren in Ratten zu verhindern vermögen, regte dazu an, Verbb. darzustellen, in denen ein Benzolring des Stilbens durch einen heterocycl. Ring ersetzt ist. 4-Dimethylaminobenzaldehyd kondensiert sich glatt mit 4-Methylpyrimidin in Ggw. von $ZnCl_2$ unter Bldg. von *4-[4-Dimethylaminostyryl]-pyrimidin*. Durch Kondensation von 4-Dimethylaminobenzaldehyd mit 2-Oxy-4,6-dimethylpyrimidin in Ggw. von wenig Piperidin konnten Stark u. Bögemann (Ber. dtsch. chem. Ges. 43. [1910.] 1128) 2-Oxy-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin (I; R = OH) darstellen. Vff. fanden, daß bei der Rk. auch *2-Oxy-4,6-bis[4-dimethylaminostyryl]-pyrimidin* (II; R = OH) gebildet wird. Da die Löslichkeit der Oxyverbb. gering ist, wurde das Rohprod. von I (R = OH) für die Darst. von *2-Chlor-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin* (I; R = Cl) verwandt u. daneben *2-Chlor-4,6-bis-[4-dimethylaminostyryl]-pyrimidin* (II; R = Cl) erhalten. Trennung u. Reinigung der Cl-Verbb. erfolgte chromatograph. über $Al_2O_3$. Durch Erhitzen von I (R = Cl) mit Aminen lassen sich 2-bas.-substituierte Pyrimidine [I; R = Piperidino-, Morpholino-, Cyclohexylamino-, Diäthylamino-, 2-Diäthylaminoäthylamino- oder Bis-(2-oxyäthyl)-amino-] in guter Ausbeute gewinnen. Dagegen gelang es nicht, mit methylalkohol. $NH_3$ bei 175° ein Umsetzungsprod. zu erhalten. Beim Kochen von 4-Dimethylaminobenzaldehyd mit 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin in Acetanhydrid bildete sich eine geringe Menge von *2-Acetamino-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin* (I; R = NH·CO·$CH_3$). II (R = Cl) reagiert leicht mit Piperidin unter Bldg. von *2-Piperidino-4,6-bis-[4-dimethylaminostyryl]-pyrimidin* (II; R = $C_5H_{10}N$). Verss., I (R = Cl) zu enthalogenieren, scheiterten (vgl. Gabriel u. Colman (Ber. dtsch. chem. Ges. 36. [1903.] 3383 u. a.), dagegen entsteht bei der Hydrierung der Cl-Verb. in Ggw. von Pd-Katalysator *2-Chlor-4-[β-(4-dimethylaminophenyl)-äthyl]-6-methylpyrimidin* (III; R = Cl), das bei der Rk. mit Piperidin *2-Piperidino-4-[β-(4-dimethylaminophenyl)-äthyl]-6-methylpyrimidin* (III; R = $C_5H_{10}N$) liefert u. das auch bei der Hydrierung von I (R = $C_5H_{10}N$) resultiert. Durch Behandeln von 2-Oxy-4-styryl-6-methylpyrimidin (Stark u. Bögemann, l. c.) mit $POCl_3$ erhält man *2-Chlor-4-styryl-6-methylpyrimidin* (IV; R = Cl) u. daraus mit Piperidin *2-Piperidino-4-styryl-6-methylpyrimidin* (IV; R = $C_5H_{10}N$). In gleicher Weise wurden aus 2-Oxy-4,6-distyrylpyrimidin (Stark u. Bögemann, l. c.) *2-Chlor-*(V; R = Cl) u. *2-Piperidino-4,6-distyrylpyrimidin* (V; R = $C_5H_{10}N$) dargestellt. 2-Piperidino-4,6-dimethylpyrimidin u. 2,6-Dipiperidino-4-methylpyrimidin waren trotz Variierung der Versuchsbedingungen nicht mit Dimethylaminobenzaldehyd zur Umsetzung zu bringen. I (R = $C_5H_{10}O$) u. I (R = $C_4H_9ON$) besitzen stark wachstumshindernde Eigg.; über die biolog. Unters. wird an anderer Stelle berichtet.



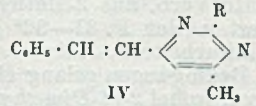
I



II

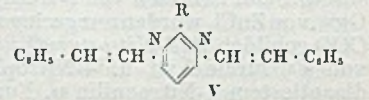


III



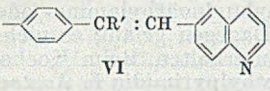
IV

Durch Kondensation von 4-Nitrophenylessigsäure mit Chinolin-6- u. -8-aldehyden (Rodionov u. Berkenheim, J. Gen. Chem. Russia 14. [1944.], 330; nach der Meth. von Pfeiffer (Ber. dtsch. chem. Ges. 48. [1915.] 179) gelang die Bldg. von *6- u. 8-[4-Nitrostyryl]-chinolin* (VI; R = $NH_2$, R′ = H u. VII; R = $NO_2$), die bei der Red. mit $SnCl_2$ (Pfeifefr u. Seriewskaja, Ber. dtsch. chem. Ges.

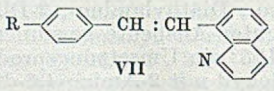


V

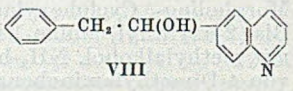
44. [1911.] 1110) in die entsprechenden Aminoverbb. (**VI**; R = $NH_2$, R′ = H) u. (**VII**; R = $NH_2$) übergehen. Aus Chinolin-6-aldehyd u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ entstand eine geringe Menge *β-Phenyl-α-[chinolyl-(6)]-äthanol* (**VIII**) neben harzigen Prodd. Chinolin-6-aldehyd läßt sich mit Na-Phenylacetat in Acetanhydrid zu der nicht decarboxylierbaren *α-Phenyl-β-[chinolyl-(6)]-acrylsäure* (**VI**; R = H, R′ = $CO_2H$) kondensieren. Die Red. von 6-Nitro-2-styrylchinolin (Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**. [1905.] 3718) mit $SnCl_2$ u. trockenem HCl in Eisessig liefert 6-Amino-2-styrylchinolin (**IX**; R = $NH_2$, R′ = H), wohingegen bei der Red. mit Sn u. Salzsäure *2-[β-Phenyläthyl]-chinolin* erhalten wird (Schmidt, l. c.). Bei der Kondensation von 6-Nitrochinaldin (Hamer, J. Chem. Soc. [London] **119**. [1921.] 1435) mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd in Ggw. von $ZnCl_2$ konnten *6-Nitro-2-[4-dimethylaminostyryl]-chinolin* (**IX**; R = $NO_2$, R′ = $N(CH_3)_2$) u. *6-Nitro-2-[4-nitrostyryl]-chinolin* (**IX**; R = R′ = $NO_2$) in fast quantitativer Ausbeute gefaßt u. durch Red. mit $SnCl_2$ + rauchender HCl in **IX** (R = $NH_2$, R′ = $N(CH_3)_2$) u. **IX** (R = R′ = $NH_2$) (Browning u. Mitarbb., Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B **109**. [1931.] 51) übergeführt werden. Das für die Darst. von *6-Styryl-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin* (**XI**) erforderliche *6-Formyl-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin* (**X**) wurde aus *1-Methyltetrahydrochinolin* (Feers u. Koenigs, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**. [1885.] 2389) mit N-Methylformanilid u. $POCl_3$ in Bzl. nach Vilsmeier u. Haak (Ber. dtsch. chem. Ges. **60**. [1927.] 119) gewonnen. Bei Chinolin versagt eine ähnliche Rk. Durch Umsetzung des Aldehyds mit $C_6H_5CH_2 \cdot MgCl$ u. Dehydratation des (nicht isolierten) Carbinols entsteht die gewünschte Styrylverb.



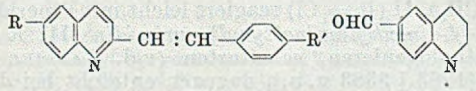

**VI**



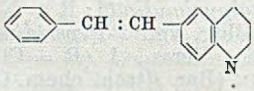

**VII**




**VIII**

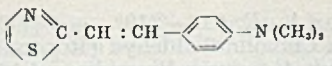



**IX** **X**

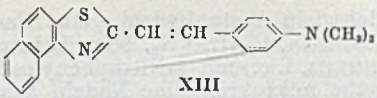



**XI**

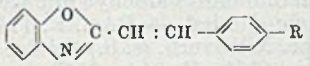
*2-[4-Dimethylaminostyryl]-thiazol* (**XII**) entstand nur in geringer Ausbeute aus den Komponenten und die Analysenwerte stimmten nur annähernd. In ähnlicher Weise lieferte 2-Methyl-β-naphthathiazol *2-[4-Dimethylaminostyryl]-β-naphthathiazol* (**XIII**). Das von Hofmann (Ber. dtsch. chem. Ges. **13**. [1880.] 1235) u. Mills u. Whitworth (J. chem. Soc. [London] **1927**. 2748) auf andere Weise synth. *2-Styrylbenzthiazol* wurde durch Erhitzen von 2-Methylbenzthiazol mit Benzaldehyd in Ggw. von konz. HCl dargestellt (vgl. Brooker u. Sprague, C. **1942**. I. 2976); nach gleicher Meth. wurde *2-[4-Dimethylaminostyryl]-β,β′-naphthathiazol* aus den Komponenten erhalten, während die Kondensation ohne Katalysator (Rupe u. Schwarz, Z. Farben u. Textil Chem. **3**. [1904.] 397; C. **1905**. I. 100) nicht gelang. Leicht darstellen ließ sich *2-[4-Dimethylaminostyryl]-benzimidazol* (Rupe, Pedrini u. Collin, Helv. chim. Acta **15**. [1923.] 1321) aus o-Phenylendiamin u. 4-Dimethylaminozimtaldehyd. Über die Kondensation der quaternären Salze des 2-Methylbenzoxazols mit Aldehyden ist bereits viel gearbeitet worden (vgl. u. a. Brooker u. White, J. Amer. chem. Soc. **57**. [1935.] 2480). Da sich die Angaben betreffs des *2-Styrylbenzoxazols* (**XIV**; R = H) teilweise widersprechen, haben Vff. die genannte Verb. aus 2-Methylbenzoxazol u. Benzaldehyd in Ggw. von $ZnCl_2$ synthetisiert u. den F. 81—82° gefunden in Bestätigung der Angaben von Bywater u. Mitarbeitern, J. Amer. chem. Soc. **67**. [1945.] 905). Unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen gelang eine ähnliche Kondensation mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd, wobei *2-[4-Dimethylaminostyryl]-benzoxazol* (**XIV**; R = $N(CH_3)_2$) entstand. Beim Erhitzen von 1-Methylphthalazin mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd in Ggw. von $ZnCl_2$ wurden nur geringe Mengen von *1-[4-Dimethylaminostyryl]-phthalazin* (**XV**) gebildet. *2-[4-Nitrostyryl]-furan* (**XVI**; R = $NO_2$) ließ sich durch Kondensation von Furfuraldehyd u. 4-Nitrophenylessigsäure in Ggw. von Piperidin u. aus diazotiertem p-Nitroanilin u. Furylacrylsäure (Meerwein-Rk.) gewinnen. Bei der Red. unter sauren Bedingungen bilden sich nur harzige Prodd., während über Raney-Ni die Azoxyverb. **XVII** entsteht u. mit Zn-Staub u. $NH_4Cl$ in alkoh. Lsg. *2-[4-Aminostyryl]-furan* (**XVI**; R = $NH_2$) erhalten werden konnte.



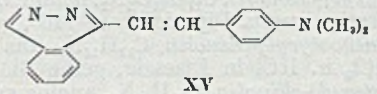
XII



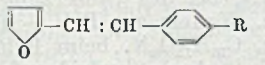
XIII



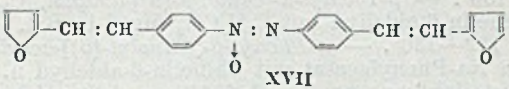
XIV



XV



XVI



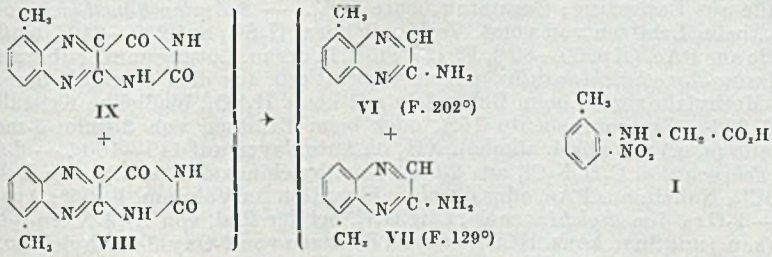
XVII

Versuche: Alle F. F. sind unkorr. *4-[4-Dimethylaminostyryl]-pyrimidin*, $C_{14}H_{15}N_3$, beim Erhitzen von 4-Methylpyrimidin mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd u. $ZnCl_2$ im Ölbad auf 165°, gelbe Nadeln aus A., F. 179°; *Pikrat*, $C_{14}H_{15}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, purpurrote Prismen, die sich bei 175° in schwarze Nadeln umwandeln u. bei 195 bis 196° schm. — *2-Oxy-4,6-bis-[4-dimethylaminostyryl]-pyrimidin*, $C_{24}H_{26}ON_4$, bei der Kondensation von 2-Oxy-4,6-dimethylpyrimidin mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd in sd. A. bei Ggw. von Piperidin (Stark u. Bögemann [l. c.]) oder bei Ggw. von wenig konz. HCl in verd. A. neben *2-Oxy-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin* (scharlachrote Prismen, F. 253°, Zers.), purpurrote Blättchen + 0,5 $H_2O$ aus Diäthylenglykol, zers. sich bei 316—318°. — *2-Chlor-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin*, $C_{15}H_{16}N_3Cl$, aus dem Rohprod. von vorst. Rk. beim Kochen mit $POCl_3$, gelbe Blättchen aus Bzl. + PAe. (Kp. 60—80°), F. 176—177° neben *2-Chlor-4,6-bis-[4-dimethylaminostyryl]-pyrimidin*, $C_{24}H_{25}N_4Cl$, rote Plättchen aus Bzl., F. 223—224°. — *2-Piperidino-4,6-bis-[4-dimethylaminostyryl]-pyrimidin*, $C_{23}H_{25}N_5$, aus vorst. Cl-Verb. beim Kochen mit Piperidin, gelbe Prismen aus Bzl. + PAe. (Kp. 60—80°), F. 223—224°. — *2-Piperidino-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin*, $C_{20}H_{26}N_4$, analog vorst. Verb., hellgelbe Plättchen aus PAe. (Kp. 60 bis 80°), F. 168—169°. — *2-Morpholino-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin*, $C_{19}H_{21}ON_4$, blaßgelbe Nadeln aus PAe. (Kp. 60—80°), F. 155°. — *2-Cyclohexylamino-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin*, $C_{21}H_{25}N_4$, hellgelbe Nadeln aus PAe. (Kp. 60—80°), F. 142—143°. — *2-[β-Diäthylaminoäthylamino]-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin*, $C_{21}H_{31}N_5$, gelbe Prismen aus PAe. (Kp. 60—80°), F. 80—81°. — *2-Diäthylamino-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin*, $C_{19}H_{26}N_4$, gelbe Nadeln aus PAe. oder grünlichgelbe Plättchen aus verd. A., F. 121 bis 122°. — *2-[Bis-(β-oxyäthyl)-amino]-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin*, $C_{19}H_{26}O_2N_4$, hellgelbe Prismen aus verd. A., F. 116°. — *2-Piperidino-4-[2-(4-dimethylaminophenyl)-äthyl]-6-methylpyrimidin*, $C_{20}H_{28}N_4$, aus 2-Piperidino-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin bei der Hydrierung in Ggw. von Pd-$SrCO_3$-Katalysator in A. bei Zimmertemp., Kristalle aus verd. A., F. 70°. — *2-Äthoxy-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin*, $C_{17}H_{21}ON_3$, aus der entspr. 2-Chlorverb. beim Kochen mit alkohol. Na-Äthylat-Lsg. in Bzl., orangefarbene Blättchen aus PAe. (Kp. 60—80°), F. 120°. — *2-Chlor-4-[β-(4-dimethylaminophenyl)-äthyl]-6-methylpyrimidin*, $C_{15}H_{18}N_3Cl$, aus der entspr. 2-Chlorverb. bei der Hydrierung in Ggw. von Pd-$SrCO_3$-Katalysator in Bzl. + A., Prismen aus PAe. (Kp. 40 bis 60°), F. 59—60°. Liefert mit Piperidin die entspr. 2-Piperidinoverb., von F. 70° (s. o.). — *2-Chlor-4-styryl-6-methylpyrimidin*, $C_{13}H_{11}N_2Cl$, aus 2-Oxy-4-styryl-6-methylpyrimidin beim Kochen mit $POCl_3$, Nadeln aus PAe., F. 95°. — *2-Piperidino-4-styryl-6-methylpyrimidin*, $C_{18}H_{21}N_3$, aus vorst. Cl-Verb. beim Kochen mit Piperidin, hellgelbe Plättchen aus verd. A., F. 94°. — *2-Chlor-4,6-distyrylpyrimidin*, $C_{16}H_{15}N_2Cl$, beim Kochen von 2-Oxy-4,6-distyrylpyrimidin mit $POCl_3$, Nadeln aus A., F. 177—178°. — *2-Piperidino-4,6-distyrylpyrimidin*, $C_{25}H_{25}N_3$, aus vorst. Cl-Verb. u. Piperidin, hellgelbe Nadeln aus PAe. (Kp. 60—80°), F. 133°. — *2-Piperidino-4,6-dimethylpyrimidin*, $C_{11}H_{17}N_3$, aus 2-Chlor-4,6-dimethylpyrimidin u. überschüssigem Piperidin, Nadeln aus verd. A., F. 60—61°. — *2,6-Dipiperidino-4-methylpyrimidin*, $C_{15}H_{24}N_4$, aus 2,6-Dichlor-4-methylpyrimidin u. überschüssigem Piperidin, Nadeln oder Blättchen aus verd. A., F. 118°. — *2-Acetamino-4-[4-dimethylaminostyryl]-6-methylpyrimidin*, $C_{17}H_{20}ON_4$, beim Kochen von 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin (Comber u. Comber, Bull. Soc. chim. France Mém. 7. [1892.] 791) mit Acetanhydrid u. Kochen der entstandenen Acetylverb. mit 4-Dimethylamino-

benzaldehyd in Acetanhydrid, gelbe Nadeln aus A., F. 218—219°. — *6-[4-Nitrostyryl]-chinolin*, $C_{17}H_{12}O_2N_2$, beim Erhitzen von Chinolin-6-aldehyd (Rodionov u. Berkenheim, l. c.) mit 4-Nitrophenylessigsäure in Ggw. von Piperidin auf 130 bis 140°, gelbe mikrokristalline Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 199—200°. — *8-[4-Nitrostyryl]-chinolin*, $C_{17}H_{12}O_2N_2$, beim Erhitzen von Chinolin-8-aldehyd mit 4-Nitrophenylessigsäure u. Piperidin auf 140°, gelbe Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 171°. — *6-[4-Aminostyryl]-chinolin*, $C_{17}H_{14}N_2$, aus der entspr. Nitroverb. (s. o.) bei der Red. mit $SnCl_2$ u. HCl in Eisessig, gelbe Blättchen aus Chlf., F. 214—215°. — *8-[4-Aminostyryl]-chinolin*, $C_{17}H_{14}N_2$, analog vorst. Verb., gelbe Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 156°. — *β-Phenyl-α-[chinolyl-(6)]-äthanol*, $C_{17}H_{15}ON$, bei der Umsetzung von Chinolin-6-aldehyd mit $C_6H_5CH_2 \cdot MgCl$ in Bzl. + Ae., Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 129—130°. — *α-Phenyl-β-[chinolyl-(6)]-acrylsäure*, $C_{18}H_{13}O_2N$, beim Erhitzen von Na-Phenylacetat mit Chinolin-6-aldehyd u. $ZnCl_2$ in Acetanhydrid auf 160°, Kristallpulver aus A., F. 265°. — *6-Styrylchinolin*, $C_{17}H_{13}N$, aus diazotiertem 6-[4-Aminostyryl]-chinolin bei der Red. mit Hypophosphorsäure in W. („Organic Reaktions", Vol. II, 262), Plättchen aus PAe., F. 119°; Reinigung chromatograph. in PAe. über $Al_2O_3$. — *6-Nitrochinaldin*, nach Hamer (l. c.), Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 165°, Reinigung chromatograph. in Bzl. über $Al_2O_3$. — *6-Amino-2-styrylchinolin*, $C_{17}H_{14}N_2$, aus 6-Nitro-2-styrylchinolin (Schmidt, l. c.) bei der Red. mit $SnCl_2$ u. HCl in Eisessig, braune Prismen aus Bzl. + PAe., F. 198—199°; *Acetylverb.* $C_{19}H_{16}ON_2$, Prismen + $1CHCl_3$ aus Chlf., Plättchen aus verd. A., F. 193°. — *6-Nitro-2-[4-dimethylaminostyryl]-chinolin*, $C_{19}H_{17}O_2N_3$, aus 6-Nitrochinaldin, 4-Dimethylaminobenzaldehyd u. $ZnCl_2$ bei 160°, tief purpurrote Nadeln aus Chlf., F. 248—249°. — *6-Nitro-2-[4-nitrostyryl]-chinolin*, $C_{17}H_{11}O_4N_3$, aus 6-Nitrochinaldin, 4-Nitrobenzaldehyd u. $ZnCl_2$ bei 170°, gelbe Nadeln aus Eisessig, F. 278°; fast unlösl. in Bzl. u. Chlf. — *6-Amino-2-[4-dimethylaminostyryl]-chinolin*, $C_{19}H_{19}N_3$, aus der entspr. Nitroverb. beim Erwärmen mit $SnCl_2$ u. rauchender HCl auf dem Wasserbad, braune Nadeln aus Methanol, F. 251—252°; *Acetylderiv.*, $C_{21}H_{21}ON_3$, orangegelbe Nadeln aus wss. Methanol. F. 241—242°. — *6-Amino-2-[4-aminostyryl]-chinolin*, $C_{17}H_{15}N_3$, aus der entspr. Dinitroverb., gelbe Nadeln aus wss. Methanol, F. 242—243°. — *6-Formyl-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{11}H_{13}ON$, bei der Umsetzung von N-Methylformanilid mit $POCl_3$ in Bzl. bei 0° u. tropfenweiser Zugabe von N-Methyltetrahydrochinolin zu dem Reaktionsgemisch, Plättchen, F. 28—29°, $Kp._{15}$ 219—221°; Reinigung über die Bisulfitverb. — *1,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, aus vorst. Aldehyd beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat u. alkohol. Na-Äthylat-Lsg. im Rohr auf 170—180°; *Pikrat*, $C_{11}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Prismen aus A. + Ae., F. 152°. — *6-Styryl-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{18}H_{19}N$, durch tropfenweise Zugabe einer Lsg. von $C_6H_5CH_2MgCl$ in Ae. zu einer Lsg. von Formylmethyltetrahydrochinolin in Bzl. u. Kochen des entstandenen Carbinols mit $P_2O_5$ in Bzl., Nadeln aus PAe. (Kp. 60—80°), F. 93—94°. — *2-[4-Dimethylaminostyryl]-thiazol*, $C_{13}H_{14}N_2S$, beim Erhitzen von 2-Methylthiazol mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd u. $ZnCl_2$ im Rohr auf 160—170°, gelbe Plättchen aus PAe. (Kp. 40—60°), F. 124°; Reinigung chromatograph. in Bzl. über $Al_2O_3$. — *2-[4-Dimethylaminostyryl]-β-naphthathiazol*, $C_{21}H_{18}N_2S$, beim Erhitzen von 2-Methyl-β-naphthathiazol mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd u. $ZnCl_2$ auf 160—180°, gelbe Kristalle aus PAe. (Kp. 60—80°), F. 170—171°. — *2-Styrylbenzthiazol*, beim Erhitzen von 2-Methylbenzthiazol mit Benzaldehyd u. einigen Tropfen konz. HCl im Rohr auf 100°, Nadeln aus A., F. 112°. — *2-[4-Dimethylaminostyryl]-β, β'-naphthathiazol*, analog vorst. Verb., gelbe Nadeln aus Bzl. + PAe. (Kp. 60—80°), F. 217—218°. — *2-[4-Dimethylaminostyryl]-benzimidazol*, beim Erwärmen von o-Phenylendiamin mit 4-Dimethylaminozimtaldehyd bei Ggw. von Kupriacetat in verd. Methanol, orangefarbene Nadeln aus Methanol + A., F. 258°. — *2-Methylbenzoxazolhydrochlorid*, $C_8H_7ON \cdot HCl$, Prismen aus A. + Ae., F. 154°. — *2-Styrylbenzoxazol*, $C_{15}H_{11}ON$, beim Erhitzen von 2-Methylbenzoxazol mit Benzaldehyd u. $ZnCl_2$ im Rohr auf 160°, Nadeln aus PAe. (Kp. 60—80°), F. 81—82°; Reinigung chromatograph. in Bzl. + PAe. über $Al_2O_3$; *Pikrat*, $C_{15}H_{11}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 163—164°. — *2-[4-Dimethylaminostyryl]-benzoxazol*, $C_{17}H_{16}ON$, aus 2-Methylbenzoxazol u. 4-Dimethylaminobenzaldehyd bei Ggw. von $ZnCl_2$ im Rohr bei 160°, gelbe Blättchen aus Bzl. + PAe. (Kp. 60—80°), F. 174 bis 175°. — *1-[4-Dimethylaminostyryl]-phthalazin*, $C_{18}H_{17}N_3$, aus 1-Methylphthalazin, 4-Dimethylaminobenzaldehyd u. $ZnCl_2$ bei 160°, orangefarbene Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 186—187°. — *2-[4-Nitrostyryl]-furan*, $C_{12}H_9O_3N$, beim Erhitzen von Furfuraldehyd mit 4-Nitrophenylessigsäure in Ggw. von wenig Piperidin auf 130—140° oder bei der Umsetzung von diazotiertem p-Nitroanilin mit Furylacryl-

säure bei Ggw. von Na-Acetat u. Kuprichlorid in wss. Aceton, orangefarbene Nadeln aus A., F. 130—131°; Reinigung chromatograph. in Bzl. über $Al_2O_3$. — *Azoxyverb.* $C_{24}H_{18}O_3N_2$, aus vorst. Verb. bei der Red. mit $H_2$ in Ggw. von Raney-Ni in Essigester bei Zimmertemp. unter Druck, orangefarbene Nadeln aus Bzl., F. 231—232°, Zers.; Reinigung chromatograph. in Bzl. über $Al_2O_3$. — *2-[4-Aminostyryl]-furan*, $C_{12}H_{11}ON$, aus vorst. Nitroverb. beim Kochen mit Zn-Staub u. $NH_4Cl$ in verd. A., Nadeln aus verd. A. oder PAe., F. 104°; *Acetylverb.* $C_{14}H_{13}O_2N$, Nadeln aus verd. A., F. 201 bis 202°. (J. chem. Soc. [London] **1948**. 2147—54. Dez. London, Chester Beatty Res. Inst. Royal Cancer Hospital.) Hillger. 3272

**Bertie C. Platt** und **Thomas M. Sharp**, *$N^1$-Sulfanilamide, die sich von Aminochinoxalinen und Aminomethylchinoxalinen ableiten.* Sulfanilamidochinoline zeigen, wie Schmith, C. **1941**. I. 922.) fand, gegen Pneumokokken in vitro die gleiche bakteriostat. Aktivität wie Sulfapyridin. Da anzunehmen ist, daß Sulfanilamidochinoxaline ebenfalls von chemotherapeut. Interesse sein werden, berichten Vff. über die Synth. einiger neuer Aminochinoxaline, Aminomethylchinoxaline u. daraus hergestellter $N^1$-Sulfanilamide. Geprüft wurde der Einfluß der Einführung einer $CH_3$-Gruppe in den Chinoxalin-Kern, da die Anwesenheit u. Stellung dieser scheinbar inerten Gruppe tiefgreifende Veränderung in der biolog. Aktivität mancher Verbb. zur Folge hat. Ein weiteres Beispiel für die verstärkende Wrkg. einer $CH_3$-Gruppe auf die chemotherapeut. Wirksamkeit wurde in der Reihe der Sulfanilamidochinoxaline beobachtet: *N'-[3'-Methylchinoxalyl-(2')]-sulfanilamid* erwies sich bei Mäusen gegen Haemophilus pertussis-Infektionen weit wirksamer als *$N^1$-[Chinoxalyl-(2')]-sulfanilamid*; auch ist es nur ungefähr $^1/_6$ so giftig wie letztgenannte Verbindung. Die Sulfanilamidochinoxaline wurden dargestellt aus dem Amin u. Acetylsulfanilylchlorid u. nachfolgende Hydrolyse der $N^4$-Acetylgruppe oder aus dem entsprechenden Cl-Deriv. u. Sulfanilamid; sie sind alle wenig lösl. in $H_2O$. Kürzlich berichteten Weijlard, Tishler u. Erickson (J. Amer. chem. Soc. **66**. [1944.] 1957) über die Darst. von $N^1$-[Chinoxalyl-(2')]-sulfanilamid aus 2-Aminochinoxalin u. Acetylsulfanilylchlorid u. nachfolgende Entacetylierung. Vff. fanden, daß dieses Sulfonamid in guter Ausbeute durch Umsetzung von 2-Chlorchinoxalin mit Sulfanilamid in Ggw. von $K_2CO_3$ u. KJ erhalten werden kann. In ähnlicher Weise konnte aus 2-Chlor-3-methylchinoxalin u. Sulfanilamid in Ggw. von $K_2CO_3$ $N^1$-[*3'-Methylchinoxalyl-(2')*]-*sulfanilamid* u. nicht das isomere $N^4$-[3'-Methylchinoxalyl-(2')]-sulfanilamid erhalten werden. Beide genannten Sulfanilamide lassen sich diazotieren u. mit β-Naphthol in alkoh. Lsg. verkuppeln; letztgenannte Verb. wurde auch aus 2-Amino-3-methylchinoxalin- u. Acetylsulfanilylchlorid u. nachfolgende Deacetylierung mit alkohol. HCl synthetisiert. *$N^1$-[5'-Methylchinoxalyl-(2')]-sulfanilamid* konnte aus *2-Amino-5-methylchinoxalin* (**VI**) u. *2-Chlor-5-methylchinoxalin* (**V**) gewonnen werden. **V** wurde erhalten aus *2-Oxy-5-methylchinoxalin* (**IV**), das sich sowohl aus 2-Oxy-*3-carbäthoxy-5-methylchinoxalin* (**II**) als auch aus *N-[3-Nitro-o-tolyl]-glycin* (**I**) gewinnen ließ. Bei der Umsetzung von 2,3-Diaminotoluoldihydrochlorid (**X**) mit Mesoxalester sind 2 isomere Oxycarbäthoxychinoxaline möglich; erhalten wurde jedoch nur eines. Das ist interessant insofern, als **X** mit Alloxan die 2 isomeren Derivv. **VIII** u. **IX** liefert u. aus 3,4-Diaminotöluoldihydrochlorid mit Mesoxalester u. Alloxan (Platt, C. **1949**. I. 688)




oder mit ω-Bromacetophenon (Hinsberg, Liebigs Ann. Chem. **237**. [1887.] 370; Lellmann u. Donner, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**. [1890.] 166) ebenfalls je 2 Isomere entstehen. Ein Isomeres erhielten Stern u. Holiday (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. [1934.] 1450) aus 4,5-Diamino-m-xylol oder 3,4-Diamino-o-xylol mit Alloxan. Die Struktur von **IV** wurde durch Synth. aus **I** erwiesen; letztgenannte Verb. erhielten Vff. in 15%ig. Ausbeute beim Erhitzen von 3-Nitro-o-toluidin mit Bromessigsäure

bei Ggw. von $ZnCl_2$ auf 125—140°. **IV** liefert über **V** das *2-Amino-5-methylchinoxalin* (**VI**) vom F. 202°, das sich als ident. erwies mit einem der beiden Aminomethylchinoxaline, das durch Einw. von konz. $H_2SO_4$ auf das Gemisch von *5-* u. *8-Methylalloxazin* (**IX** u. **VIII**) entsteht. Das 2. Isomere (F. 129°) ist wahrscheinlich *2-Amino-8-methylchinoxalin* (**VII**). Von den 5 möglichen Monomethyl-5-aminochinoxalinen wurde nur das *5-Amino-7-methylchinoxalin* dargestellt, das auch aus 3,5-Dinitro-p-toluidin (Ullmann u. Gross, Ber. dtsch. chem. Ges. 43. [1910.] 2697) synthetisiert wurde. Die einzige befriedigende Meth. für die Darst. des zur Synth. von *7-Amino-5-methylchinoxalin* benötigten 3,5-Dinitro-o-toluidins wurde von McGookin C. 1944. II. 1164) angegeben, der, ausgehend von o-Kresol, eine Gesamtausbeute von 85% angibt, während Vff. bei Wiederholung der Arbeit nur 16% erhielten. Dagegen konnte *3,5-Dinitro-o-toluidin* in 68—91%ig. Ausbeute durch aufeinanderfolgendes Kochen von p-Tosyl-o-toluidid mit 25%ig. u. 35%ig. $HNO_3$ u. Hydrolyse des rohen Nitrierungsprod. gewonnen werden.

Versuche: Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien eine Mitt. von Wolf, Beutel u. Stevens C. 1949. I. 201), in der acht der als neu beschriebenen Verbb. ebenfalls erwähnt sind. *2,3-*, *3,4-* u. *2,5-Dinitroacetanilide* wurden aus m-Nitroacetanilid nach der verbesserten Meth. von Macciotta (vgl. C. 1939. II. 1471). u. Welsh (C. 1942. II. 1338.) dargestellt. *2,3*-Dinitroacetanilid, Kristalle aus Bzl. + Aceton (2 : 1), F. 187°. Ausbeute 31%. — Das Gemisch aus 2,5- u. 3,4-Dinitroacetanilid (Kristalle aus Chlf,) (Ausbeute 55%) liefert bei der Hydrolyse u. nachfolgenden Red. *1,2,4-Triamino*benzol. — *2,3-Dinitroanilin*, aus 2,3-Dinitroacetanilid mit konz. $H_2SO_4$ bei 110°. — *1,2,3-Triaminobenzol*, durch Red. von 2,3-Dinitroanilin mit $SnCl_2$ u. konz. HCl; *Dihydrochlorid*, schm. nicht unterhalb 300°; *Dipikrat*, $C_6H_9N_3 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, gelbe Kristalle aus W., zers. sich bei 183°. — *5-Aminochinoxalin*, $C_8H_7N_3$, beim Kochen von 1,2,3-Triaminobenzoldihydrochlorid mit Glyoxalsulfat (K. Ott, D.R.P. 362743) in wss. $Na_2CO_3$-Lsg., blaßgelbe Plättchen + $H_2O$ aus PAe. (Kp. 40—60°), F. 87—88°, wird im Vakuum bei 75° wasserfrei, F. 93—95°; Ausbeute 81%. — *5-* u. *6-Aminochinoxalin*, durch Red. des bei Nitrierung von m-Nitroacetanilid (s. o.) anfallenden Gemisches von 2,3,- 3,4- u. 2,5-Dinitroanilinen u. Umsetzung des Gemisches der entstandenen Triamine mit Glyoxal. *6-Aminochinoxalin*, F. 157°; Ausbeute 79%. — *2-Oxy-3-methylchinoxalin*, $C_9H_8ON_2$, aus o-Phenylendiamin u. Brenztraubensäure in alkohol. Lsg., F. 245°. Ausbeute 77%. — *2-Chlor-3-methylchinoxalin*, $C_9H_7N_2Cl$, aus vorst. Verb. beim Kochen mit $POCl_3$, Nadeln aus PAe. oder durch Sublimation im Vakuum, F. 87°; Ausbeute 85%; leicht lösl. in organ. Lösungsmm. — *2-Amino-3-methylchinoxalin*, $C_9H_9N_3$, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit absol. alkohol. $NH_3$ im Autoklaven auf 160—175°, blaßgelbe Nadeln aus W., F. 163—165°; Ausbeute 54%; ist im Vakuum sublimierbar u. mäßig lösl. in organ. Lösungsmm., wenig lösl. in h. $CCl_4$ u. PAe. — *3-Nitro-o-toluidin*, neben 27—15% *5-Nitro-o-toluidin* bei der Nitrierung von Acet-o-toluidid u. nachfolgender Hydrolyse des Gemisches der entstandenen Nitroacetotoluidide; Ausbeute 45—66%. — *8-Methylalloxazin*, $C_{11}H_8O_2N_4$, neben *5-Methylalloxazin* (Zers. bei 332°) beim Erhitzen von 3-Nitro-o-toluidin mit Eisenspänen u. HCl auf dem Wasserbad u. nachfolgendem Erhitzen der entstandenen Reaktionslsg. mit Alloxan u. $H_3BO_3$, Krystalle aus Essigsäure; Gesamtausbeute 50%. — *2-Amino-8-methylchinoxalin*, $C_9H_9N_3$, beim Erhitzen von vorst. Verb. mit konz. $H_2SO_4$ auf 230—240°, blaßgelbe Kristalle aus PAe. (Kp. 60—80°), F. 129°; lösl. in organ. Lösungsmm., sublimierbar. — *2-Amino-5-methylchinoxalin*, neben vorst. Verb. aus dem Gemisch der rohen 5- u. 8-Methylalloxazine beim Behandeln mit konz. $H_2SO_4$, blaßgelbe Kristalle aus Bzl., F. 202°; Gesamtausbeute 16% oder beim Erhitzen von 2-Chlor-5-methylchinoxalin (s. u.) mit absol. alkohol. $NH_3$ im Autoklaven auf 145—160°. — *2-Chlor-5-methylchinoxalin*, $C_9H_7N_2Cl$, aus 2-Oxy-5-methylchinoxalin (s. u.) beim Erhitzen mit $POCl_3$, Nadeln aus PAe. oder durch Sublimation im Vakuum, F. 95°; Ausbeute 56%. — *2-Oxy-5-methylchinoxalin*, $C_9H_8ON_2$, bei der Red. von N-[3-Nitro-o-tolyl]-glycin (s. u.) mit Sn u. konz. HCl oder beim Erhitzen von 2-Oxy-5-methylchinoxalincarbonsäure-(3) auf 230—245°, Nadeln aus Bzl. oder durch Vakuumsublimation, F. 286°; unlösl. in W., wenig lösl. in Aceton u. $CCl_4$, lösl. in A., Ae. u. Essigester. — *N-[3-Nitro-o-tolyl]-glycin*, $C_9H_{10}O_4N_2$, beim Erhitzen von 3-Nitro-o-toluidin mit Monobromessigsäure u. $ZnCl_2$, auf 125—140°, scharlachrote Nadeln aus $CCl_4$, F. 135°, zers. sich bei 175°; Ausbeute 15%. — *2-Oxy-3-carbäthoxy-5-methylchinoxalin*, $C_{12}H_{12}O_3N_2$, bei der Red. von 3-Nitro-o-toluidin mit Eisenspänen u. konz. HCl Versetzen der Reaktionslsg. mit einer wss. Lsg. von Mesoxalsäurediäthyl-

estermonohydrat in W., blaßgelbe Nadeln aus $CCl_4$, F. 225°; Ausbeute 66%; lösl. in den meisten organ. Lösungsmm., unlösl. in PAe. u. h. W. — *2-Oxy-5-methylchinoxalincarbonsäure-(3)*, $C_{10}H_8O_3N_2$, gelbe Prismen aus 50%ig. Essigsäure, F. 230° ($CO_2$-Abspaltung); Ausbeute 100%; wenig lösl. in den meisten organ. Lösungsmm. — *3,5-Dinitro-p-toluidin*, nach der Meth. von Ullmann u. Gross (l. c.); Ausbeute 51%. — *5-Amino-7-methylchinoxalin*, $C_9H_9N_3$, bei der Red. von 3,5-Dinitro-p-toluidin mit Eisenspänen u. konz. HCl + A. u. Erhitzen der wss. Lsg. des entstandenen 3,4,5-Triaminotoluols mit Glyoxalbisulfit auf dem Wasserbad, gelbe Nadeln + $H_2O$ aus Bzl., PAe. oder W. F. 122°, Zers.; Ausbeute 37%; wird bei 60° im Vakuum unter 25 mm wasserfrei u. schm. dann bei 103°; nimmt an der Luft das Kristallwasser wieder auf; lösl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmm. — *2(oder 3)-Methyl-6-aminochinoxalin*, $C_9H_9N_3$, beim Erhitzen von 1,2,4-Triaminobenzoldihydrochlorid mit Methylglyoxal in wss. Sodalsg., gelbe Kristalle aus $CCl_4$ oder Bzl., F. 173°; Ausbeute 49%; sublimierbar im Vakuum, leicht lösl. in Aceton, A. h. Chlf. u. Essigester, lösl. in h. Bzl. u. h. W., sehr wenig lösl. in h. Ae. — *5-Nitro-2,4-diaminotoluol*, beim Erhitzen von 5-Nitro-2,4-bis-acetaminotoluol mit konz. $H_2SO_4$ auf dem Wasserbad, F. 152°; Ausbeute 61%. — *7-Amino-6-methylchinoxalin*, $C_9H_9N_3$, bei der Red. von vorst. Verb. mit Natriumhydrosulfit (Dithionit) in warmen 50%ig. A. u. nachfolgendem Erhitzen mit Glyoxalbisulfit, blaßorangefarbene Kristalle aus Bzl., F. 194—195°; Ausbeute 76%; leicht lösl. in kaltem Aceton, A., Chlf. u. Essigester, lösl. in h. Bzl., $CCl_4$, Ae. u. W., unlösl. in PAe. — *3,5-Dinitro-2-toluol-p-sulfontoluidid*, $C_{14}H_{13}O_6N_3S$, beim Erhitzen von p-Tosyl-o-toluidid mit 25%ig. $HNO_3$ u. danach mit 35%ig. $HNO_3$, bräunliche Kristalle aus A. oder Bzl., F. 161—163°. — *3,5-Dinitro-o-toluidin*, $C_7H_7O_4N_3$, aus vorst. Verb. mit konz. $H_2SO_4$ bei 110°, F. 211—213°; Ausbeute 81%. — *5-Nitro-2-p-tosyltoluidid*, $C_{14}H_{14}O_4N_2S$, aus p-Tosyl-o-toluidid u. 25%ig. $HNO_3$, F. 174—175°. — *7-Amino-5-methylchinoxalin*, $C_9H_9N_3$, bei der Red. von 3,5-Dinitro-o-toluidin mit Natriumhydrosulfit (Dithionit) in W. u. nachfolgendem Erhitzen mit Glyoxalbisulfit auf dem Wasserbad, gelbe Kristalle aus Bzl., F. 158—160°; Ausbeute 30%; sehr leicht lösl. in k. Aceton u. Eisessig, lösl. in h. $CCl_4$ u. W., mäßig lösl. in k. Ae. u. Essigester, wenig lösl. in k. Bzl. u. Chlf. — Die nachstehend beschriebenen $N^1$-Acetylsulfonamide wurden aus den entsprechenden Aminen u. Acetylsulfanilylchlorid in Pyridin erhalten: *$N^1$-[Chinoxalyl-(5')]-$N^4$-acetylsulfanilamid*, $C_{16}H_{14}O_3N_4S$, Kristalle aus verd. A., F. 228—230°. — *$N^1$-[Chinoxalyl-(5')]-sulfanilamid*, $C_{14}H_{12}O_2N_4S$, aus vorst. Verb. mit 2,5%ig. wss. NaOH, Kristalle aus A., F. 163—165°. — *$N^1$-[Chinoxalyl-(6')]-$N^4$-acetylsulfanilamid*, Kristalle aus verd. A., F. 277°, Zers. — *$N^1$-[Chinoxalyl-(6')]-sulfanilamid*, aus vorst. Verb. mit 5%ig. wss. NaOH, Kristalle aus wss. Aceton, F. 227—229°. — *$N^1$-[3'-Methylchinoxalyl-(2')]-sulfanilamid*, $C_{15}H_{14}O_2N_4S$, aus dem entspr. $N^4$-Acetylsulfonamid mit alkohol. HCl, Kristalle aus Essigsäure, F. 207°. — *$N^1$-[5'-Methylchinoxalyl-(2')]-sulfanilamid*, Kristalle aus Bzl., F. 202—204°. — *$N^1$-[7-Methylchinoxalyl-(5')]-$N^4$-acetylsulfanilamid*, $C_{17}H_{16}O_3N_4S$, Kristalle aus Chlf., F. 209°. — *$N^1$-[7'-Methylchinoxalyl-(5')]-sulfanilamid*, Kristalle aus Bzl., F. 214—116°. — *$N^1$-[2'(oder 3')-Methylchinoxalyl-(6')]-$N^4$-acetylsulfanilamid*, F. 283—285°. — *$N^1$-[2'(oder3')-Methylchinoxalyl-(6')]-sulfanilamid*, Kristalle aus A., F. 258°. — *$N^1$-[6'-Methylchinoxalyl-(7')]-$N^4$-acetylsulfanilamid*, F. 262 bis 265°. — *$N^1$-[6'-Methylchinoxalyl-(7')]-sulfanilamid*, Kristalle aus A., F. 219—220°. — *$N^1$-[5'-Methylchinoxalyl-(7')]-$N^4$-acetylsulfanilamid*, Kristalle aus verd. A., F. 262°. — *$N^1$-[5'-Methylchinoxalyl-(7')]-sulfanilamid*, Kristalle aus Isopropylalkohol, F. 225—227°. — *$N^1$-[Chinoxalyl-(2')]-sulfanilamid*, beim Erhitzen von 2-Chlorchinoxalin mit Sulfanilamid in Ggw. von KJ, $K_2CO_3$ u. Cu im Autoklaven auf 165—175°, Kristalle aus wss. Dioxan, F. 250—252°; Ausbeute 82%. — *$N^1$-[3'-Methylchinoxalyl-(2')]-sulfanilamid*, aus 2-Chlor-3-methylchinoxalin u. Sulfanilamid bei Ggw. von $K_2CO_3$ u. Cu im Autoklaven bei 160—180°, Kristalle aus Aceton, F. 207—209°; Ausbeute 63%. — *$N^1$-[5-Methylchinoxalyl-(2')]-sulfanilamid*, aus 2-Chlor-5-methylchinoxalin u. Sulfanilamid bei Ggw. von KJ, $K_2CO_3$ u. Cu im Autoklaven bei 160—190°, Kristalle aus Bzl., F. 202—204°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 2129—34. Dez. London, Wellcome Laborr. of Tropical Med.)

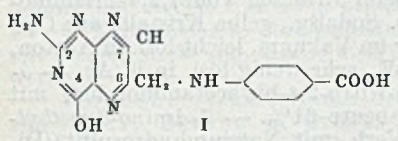
Hillger. 3272

**A. B. Sen** und **G. S. Sidhu**, *Synthese von 3,4-Dihydrochinazololen-(4)*. 1. Mitt. Zur Prüfung auf ihre analget. Wirksamkeit werden 3 sustituierte *3,4-Dihydrochinazolole-(4)* aus den entsprechenden Dihydrochinazolonen u. Grignard-Verbb. dargestellt.

*Versuche*: Folgende *2-Methyl-3,4-dihydrochinazolole-(4)* wurden dargestellt: *3,4-Diphenyl-*, $C_{21}H_{18}ON_2$, F. 258—260° (A.), durch schnelle Zugabe von 11,8 g

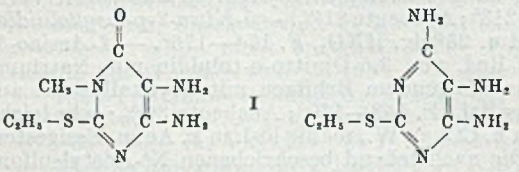
2-Methyl-3,4-dihydro-3-phenylchinazolon-(4) (I) in Bzl. zu $C_6H_5MgBr$ in Ae., 5std. Kochen, Gießen auf Eis u. Ansäuern mit HCl; 7,5 g (Ausbeute). — *3-Phenyl-4-n-propyl-*, $C_{18}H_{20}ON_2$, F. 262—265° (A.), aus 3 g I u. n-$C_3H_7MgBr$; 2,5 g. — *3-Phenyl-4-n-butyl-*, $C_{19}H_{22}ON_2$, F. 272° (A.), aus 3 g I u. n-$C_4H_9MgBr$; 2,5 g. — (Im Orig. sind alle Verb. als Chinazolinderivv. statt als 3,4-Dihydrochinazolinderivv. bezeichnet — d. Referent). (J. Indian chem. Soc. **25**. 437—38. Sept. 1948. Lucknow Univ., Chem. Dep.) Nitzschke. 3272

**H. S. Forrest** und **James Walker**, *Reducton und die Synthese der Pteridine.* (Vgl. Nature [London] **161**. [1948.] 308.) Auf Grund der Beobachtungen von O'Meara, McNally u. Nelson, Nature [London] **154**. [1944.] 796) bezüglich des Bakterienwachstums u. ihrer Vermutung über die Rolle des Reductons gelang Vff. die Synth. der Pteroinsäure (I) (pteroicacid). Während das Kondensationsprod. von Reducton u. *p-Aminobenzoesäure* (II) mit 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin (III) in wss. Lsg. das unwirksame 7-Isomere von I liefert, gibt der *Methylester* von II mit III in 95%ig. A. I. Die Kondensation von III mit *Reductonsulfanilamid* u. mit *Reducton-p-methylsulfonylanilin* führte zu analogen Produkten. (Nature [London] **161**. 721—22. 8/5. 1948. London, National Inst. of Med. Research.) Ohle. 3272.



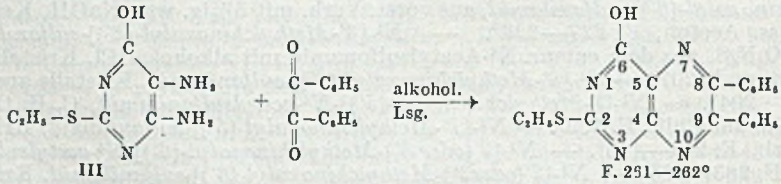
I

**Marcel Pesson**, *Über die synthetischen Pterine.* 4. Mitt. *Über einen Fall von Isomerie der Diaryl-8,9-dihydropteridine.* (3. vgl. C. **1947**. 1198; vgl. auch C. **1946**. I. 1866.) Bei den Arbeiten wurden neben anderen Pyrimidinen 2 noch nicht dargestellte Polyaminopyrimidine I u. II angewandt.



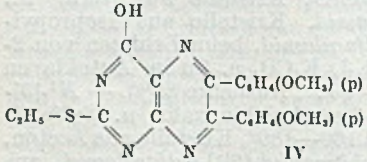
II

Um die Beziehungen zwischen der Fluorescenz der Pterine u. der Sättigung einer ihrer Doppelbindungen aufzuklären, wird die Synth. mehrerer Dihydro-Abkömmlinge ausgeführt. Die Darst. der Abkömmlinge des 2-Äthylthio-6-oxy-8,9-diphenolpteridins erfolgt nach der Gleichung

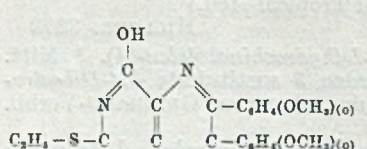



III

Die Kondensation von III mit Benzoin in alkoh. Lsg. führt zu rot-orange gefärbtem, in W. unlösl., in Pyridin lösl. *2-Äthylthio-6-oxy-8,9-diphenyl-dihydropteridin*, Form α, F. 177—178°. In saurer Lsg. fällt einige Zeit nach dem Sieden die citronengelbe, in Pyridin lösl. β-Form aus. F. 286—287°. Die alkohol. Lsgg. der α-Form zeigen im UV-Licht eine schwache, blaue, die der β-Form eine starke gelbgrüne Fluorescenz. Ferner werden dargestellt aus III und Anisil IV, hellgelbe Kristalle unlösl. in W., wenig lösl. in Bzl. u. Ae., lösl. in Essigsäure, Pyridin u. konz. $H_2SO_4$, F. 286 bis 287°, starke gelbgrüne Fluorescenz in orang. Lösungsmitteln. Kondensation von III mit Anisoin zu *2-Äthylthio-6-oxy-8,9-di-(p-methoxyphenyl)-dihydropteridin.* α Form: orangefarbene Kristalle, F. 214–215°, β Form: gelbe Mikrokristalle, F. 299—300°. Die alkoh. Lsgg. der β-Form zeigen im UV-Licht eine gelbgrüne Fluorescenz. Aus 2-Äthylthio-6-oxy-8,9-diamino-pyrimidin und o.o'-Dimethoxybenzil V, lösl. in A., $CH_3OH$.

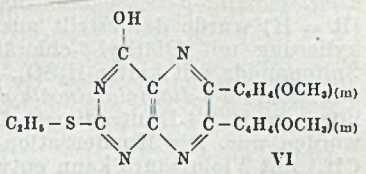


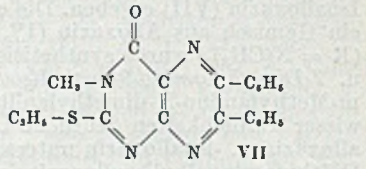
IV

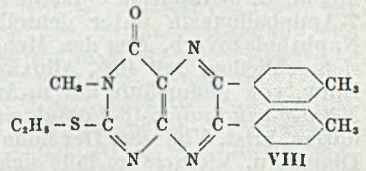


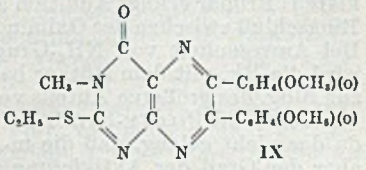
V

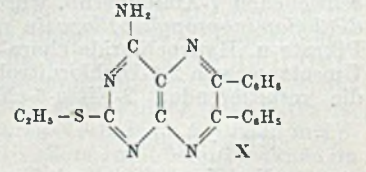
Pyridin u. alkoh. Lösungen, F. 250°, blaue Fluorescenz im UV-Licht. Kondensation von III mit o.o'-Dimethoxybenzoin zu 2-Äthylthio-6-oxy-8,9-di(o-methoxyphenol)-dihydropteridin, α Form: orangefarbene Kristalle, unlösl. in W., lösl. in A., Bzl. u. Pyridin, F. 224—225°; β Form: gelbe Mikrokristalle, F. 294°. Aus III u. m.m'-Dimethoxybenzil VI, weißgelbe prismat. Mikrokristalle, unlösl. in W., lösl. in A., $CH_3OH$ u. Dioxan, F. 140°, Kondensation von III mit m.m'-Dimethoxybenzoin zu *2-Äthylthio-6-oxy-8,9-di-(m-methoxyphenyl)-dihydropteridin*. α Form: orangefarbene Kristalle, unlösl. in W., u. Ae., lösl. in Bzl., warmen A., Pyridin, F. 184° bis 185°, β Form: gelbe Kristalle, unlösl. in W., A., Bzl., lösl. in Pyridin. F. 196—197°. Aus I u. Benzil VII, weißgelbe Kristalle, unlösl. in W., wenig lösl. in A., Bzl. u. Essigsäure, F. 300°. Kondensation von I mit Benzoin zu *1-Methyl-2-äthylthio-6-keto-1,6-dihydro-8,9-diphenyl-dihydropteridin*. α Form: Perlmutterartige, purpurfarbige Kristalle, unlösl. in W., lösl. in A., Bzl. u. Pyridin, F. 220 bis 221°; β Form: Gelbe Mikrokristalle, unlösl. in W., wenig lösl. in A. u. anderen organ. Lösungsmitteln, F. 281°. Die alkoh. Lsg. zeigt schon in gewöhnlichem, mehr im UV-Licht starke gelbgrüne Fluorescenz. Aus II u. Anisil VIII, Kristalle, F. 238—239°. Kondensation von I u. Amisoin zu 1-Methyl-*2-äthylthio-6-keto-1,6-dihydro-8,9-di-(p-methoxyphenyl)-dihydropteridin*. α Form: Orangefarbene Nadeln, lösl. in warmem A. u. warmem Bzl., Pyridin. F. 194—195°; β Form: Gelbe Kristalle, F. 183 bis 184°. Aus I u. o.o'-Dimethoxybenzil IX, weiße prismat. Kristalle, F. 272—273°. Kondensation von I mit o.o'-Dimethoxybenzoin zu *1-Methyl-2-äthylthio-6-keto-1,6-dihydro-8,9-di-(o-methoxyphenyl)-dihydropteridin*. α Form: Orangefarbene Kristalle, unlösl. in W. u. Ae., lösl. in Bzl., F. 238—239°; β Form: Gelbe Kristalle, unlösl. in W., A. u. Ae. F. 218°. Aus II u. Benzil X, weiße Nadeln, unlösl. in W., Ae. u. kaltem A., lösl. in warmem A., F. 224—225°. Kondensation von II mit Benzoin zu *2-Äthylthio-6-amino-8,9-diphenyl-dihydropteridin*. α Form: purpurfarbene Kristalle, unlösl. in W. u. Ae., lösl. in A. u. Bzl., F. 222—223°; β Form: Gelbe Mikrokristalle, lösl. in A., Bzl. u. warmem Äthylacetat, F. 204—205°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 963—72. Sept./Okt. 1948.)


VI


VII


VIII

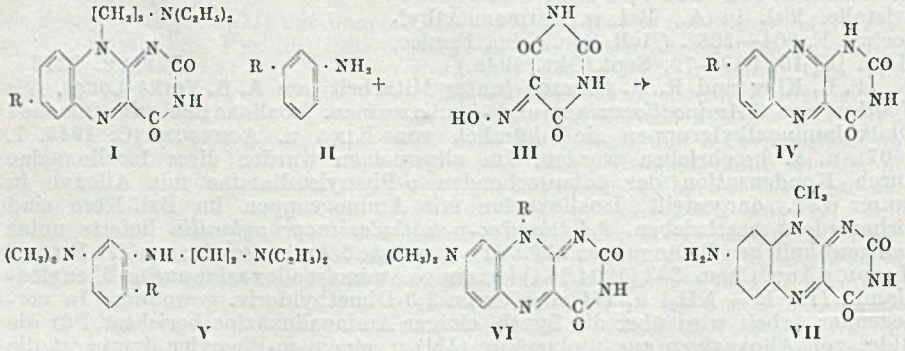

IX


X

Wesly. 3272

**F. E. King** und **R. M. Acheson** (unter Mitarbeit von **A. B. Yorke-Long**), *Die Synthese von 7-Aminoalloxazinen und -isoalloxazinen*. Isoalloxazine mit einfachen Dialkylaminoalkylgruppen sind kürzlich von King u. Acheson (C. 1946. I. 1567) u. a. beschrieben worden. Im allgemeinen wurden diese Isoalloxazine durch Kondensation der entsprechenden o-Phenylendiamine mit Alloxan in saurer Lsg. dargestellt. Isoalloxazine mit Aminogruppen im Bzl.-Kern sind bisher nicht beschrieben. *2,4-Diamino-p-diäthylaminopropylanilin* lieferte unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht das erwartete 6-Aminoisoalloxazin (I). Piloty (Liebigs Ann. Chem. 333 [1904.] 44) hat einige Aminoisoalloxazine aus m-Phenylendiamin (II, R = $NH_2$) u. III oder deren 1,3-Dimethylderiv. gewonnen. In vorliegender Arbeit wird über die Synth. einiger Aminoalloxazine berichtet. Für die Bldg. von Alloxazinen aus Violursäure (III) u. einem m-Phenylendiamin ist die Ggw. einer aktivierten Gruppe in o-Stellung zur kondensierenden $NH_2$-Gruppe erforderlich. Aus Aminen, in denen die 2- u. 6-Stellung unbesetzt sind, können sowohl 5- als auch 7-Aminoderivv. (IV, R = $NH_2$) entstehen; Piloty (l. c.) fand, daß letztere vorzugsweise gebildet werden. *3-Dimethylamino-β-diäthylaminoäthylanilin* (V, R = H) reagiert mit III in heißem A. unter Bldg. von *7-Di-*

*methylamino-9-β-[diäthylaminoäthyl]- isoalloxazin* (**VI**, R = $[CH_2]_2 \cdot N(C_2H_5)_2$). Die Richtigkeit der Konst. wurde bewiesen durch Synth. aus Alloxon u. *2-Amino-5-dimethylamino-β-diäthylaminoäthylanilin* (**V**, R = $NH_2$) in Bor-Essigsäure. **V** (R = H) wurde dargestellt aus 3-Dimethylamino-p-toluolsulfonanilid durch Alkylierung mit Diäthyl-β-chloräthylamin u. Hydrolyse des entstandenen öligen Sulfonamids mit kalter $H_2SO_4$. **V** (R = $NH_2$) ist das Red.-Prod. von *2-Nitro-5-dimethylamino-β-diäthylaminoäthylanilin* (**V**, R = $NO_2$), daß seinerseits durch Erhitzen von 3,4-Dinitrodimethylanilin mit β-Diäthylaminoäthylamin gewonnen worden war. Die Kondensation von N-Methyl-m-phenylendiamin (**II**, R = NH. $CH_3$) mit Violursäure kann entweder ein Alloxazin (**IV**, R = NH · $CH_3$) oder ein Isoalloxazin (**VII**) ergeben. Die erhaltene mikrokristalline Substanz erwies sich als ein Gemisch aus Alloxazin (**IV**, R = $N(CH_3)_2$) u. Isoalloxazin (**VI**, R = $CH_3$). **IV** (R = $N(CH_3)_2$) wurde synthetisiert aus m-Amino-N-dimethylanilin u. Violursäure u. *7-Dimethylamino-9-methylisoalloxazin* (**VI**, R = $CH_3$) in ähnlicher Weise aus m-Methylamino-N-dimethylanilin. Das UV-Absorptionsspektrum läßt trotz gewisser Ähnlichkeiten deutliche Unterschiede erkennen. Die Kurven von 7-Aminoalloxazin u. -isoalloxazin unterscheiden sich deutlich von denen der erwähnten 9-Diäthylaminoalkylisoalloxazine u. des Riboflavins. Bei der Einw. von $HNO_2$ auf oben erwähntes Gemisch in $H_2SO_4$ fiel zunächst das schwer lösl. *7-N-Nitrosomethylaminoalloxazin* aus; durch Kuppeln des im Filtrat befindlichen Aminoisoalloxazins mit alkal. β-Naphthol entsteht ein tiefgrüner Azofarbstoff. Beim Diazotieren von 7-Aminoalloxazin unter denselben Bedingungen erhält man eine ähnliche β-Naphtholazoverb. Aus den Mengen der in beiden Verss. erhaltenen Derivv. läßt sich schließen, daß 40% Alloxazin u. 60% Isoalloxazin gebildet wurden. Bei der Einw. von Violursäure auf m-Amino-β-diäthylaminoäthylanilin (erhalten aus *3'-Nitro-p-toluolsulfon-[β-diäthylaminoäthyl]-anilid*) bildet sich ein nicht näher unters. krist. Violurat. Der hohe Anteil von Isoalloxazin in dem Gemisch aus dem Diamin u. Violursäure läßt sich aus dem wahrscheinlichen Reaktionsverlauf erklären: Primär erfolgt Addition am 4- oder 6-C-Atom des Pyrimidins u. danach der Ringschluß zwischen der Oximinogruppe u. der aktivierten 6-Stellung im Bzl.-Ring. Bei Anwesenheit von $NH_2$-Gruppen verschiedener Basizität ($NH_2$ u. NH · $CH_3$) wird die Rk. mit dem stärker bas. Zentrum (NH · $CH_3$) bevorzugt sein u. dadurch zur Bldg. des größeren Anteils von Isoalloxazin führen. Ganapati (C. 1938. II. 2265.) versuchte, die Piloty-Synth. auf andere m-subst. Aniline auszudehnen und folgerte, da das nicht gelang, daß die m-Amino-Gruppe für die Rk. spezif. ist. Offenbar ist aber der Grad der Aktivierung im aromat. Kern der entscheidende Faktor, da es möglich war, aus 4-Aminoveratrol u. Violursäure in essigsaurer Lsg. (wenn auch nicht spektroskop. rein) *6,7-Dimethoxyalloxazin* zu synth. Im Anschluß an die beschriebenen 7-Aminoverbb. wurden *7-Chlor-9-β-diäthylaminoäthyl-* u. *7-Chlor-9-γ-diäthylaminopropylisoalloxazin* nach der Alloxan-Meth. dargestellt u. durch ihre Pikrate u. Hydrochloride charakterisiert. Die benötigten Triamine wurden durch Umsetzung von 2,4-Dichlornitrobenzol mit Diäthylaminoalkylaminen gewonnen u. die resultierenden 2-Nitro-5-chloramine vor der Kondensation katalyt. red.

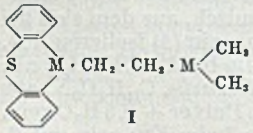



*Versuche*: *3-Dimethylamino-p-toluolsulfonanilid*, $C_{15}H_{18}O_2N_2S$, bei der Red. von m-Nitrodimethylanilin in Ggw. von Raney-Ni in Methanol u. Umsetzung des entstandenen Diamins mit p-Toluolsulfonsäurechlorid auf dem Wasserbad, Prismen aus A., F. 156°. — *3-Dimethylamino-β-diäthylaminoäthylanilin* (**V**, R = H), $C_{14}H_{25}N_3$,

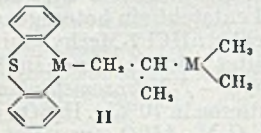
aus vorst. Verb. u. Diäthyl-β-chloräthylamin in alkohol. Na-Äthylat-Lsg. auf dem Wasserbad u. nachfolgender Hydrolyse des öligen Reaktionsprod. mit 94%ig. $H_2SO_4$, blaßgelbes Öl, Kp. $_{0,03}$ 115—117° (Badtemp.); *Monopikrat*, $C_{14}H_{25}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, tiefrote Prismen aus verd. A., F. 133°; *Dipikrat*, $C_{14}H_{25}N_3 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, gelbes Pulver aus A., F. 143—144°, Zers. — *3,4-Dinitro-N-dimethylanilin*, beim Schütteln von 3-Nitrodimethylanilin mit 20%ig. $HNO_3$, gelbe Nadeln aus Propanol, F. 178—179°; Ausbeute 41%. — *2,5-Dinitrodimethylanilin*, als Nebenprod. bei vorst. Rk., scharlachrote Prismen aus verd. Propanol, F. 112°. — *2-Nitro-5-dimethylamino-β-diäthylaminoäthylanilin* (V, R = $NO_2$), $C_{14}H_{24}O_2N_4$, beim Erhitzen von vorst. Verb. mit β-Diäthylaminoäthylamin u. wasserfreiem Na-Acetat auf 140—160°, gelbbraune Prismen, F. 45—46°, $Kp_1$ 195—205° (Badtemp.); Ausbeute 77%; *Pikrat*, $C_{14}H_{24}O_2N_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Plättchen aus verd. A., F. 171°, Zers. — *7-Dimethylamino-9-β-diäthylaminoäthylisoalloxazin* (VI; R = $[CH_2]_2 \cdot N(C_2H_5)_2$), das *Violurat-Tetrahydrat* $C_{18}H_{24}O_2N_6 \cdot C_4H_3O_4N_3 \cdot 4H_2O$ entsteht beim Vermischen k. Lsgg. von V (R = H) in A. u. Violursäure in W. u. Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad, rotbraune Nadeln aus W., F. 265°, Zers., Ausbeute 69%; *Hemihydrat*, $C_{18}H_{24}O_2N_6 \cdot C_4H_3O_4N_3 \cdot 0{,}5H_2O$, aus dem Tetrahydrat im Vakuum bei 120°, wird im Vakuum bei 150° wasserfrei; *Hydrochlorid-Hydrat*, $C_{18}H_{24}O_2N_6 \cdot HCl \cdot H_2O$, hellrotes mikrokristallines Pulver, F. 290°, Zers., sehr leicht lösl. in W.; *Pikrat*, $C_{18}H_{24}O_2N_6 \cdot C_6H_3O_7N_3$, dunkelrote Nadeln aus verd. A., F. 242°, Zers. — VI (R = $[CH_2]_2 \cdot N(C_2H_5)_2$) wurde auch erhalten bei der Red. von V (R = $NO_2$) in Ggw. von Pd-Kohle in Essigsäure u. Zugabe der erhaltenen Lsg. zu einer Mischung von Alloxanmonohydrat u. Borsäure in warmer Essigsäure u. nachfolgendem Erwärmen auf 60°, $C_{18}H_{24}O_2N_6 \cdot H_2O$, karminrote Nadeln, F. 298—300°, Zers., Ausbeute 41%. — *7-Dimethylaminoalloxazin* (IV; R = $N(CH_3)_2$), $C_{12}H_{11}O_2N_5$, bei der Red. von m-Nitro-N-dimethylanilin mit $H_2$ bei Ggw. von Raney-*Ni* in A. u. Kochen der erhaltenen Lsg. mit Violursäure in W., orangerotes Pulver + 0,5 $H_2O$, F. 355—357°, Zers., UV-Spektrum in n/20 wss. NaOH s. Original! $NaC_{12}H_{10}O_2N_5 \cdot 0{,}5H_2O$, ziegelrote Prismen. — *3-p-Toluolsulfonmethylamino-N-dimethylanilinhydrojodid*, $C_{16}H_{20}O_2N_2S \cdot HJ$, beim Kochen von m-Dimethylamino-p-toluolsulfonanilid mit Methyljodid in Na-Äthylat-Lsg. Nadeln aus W., F. 163°, Zers.; Ausbeute 72%. — *m-Methylamino-N-dimethylanilin*, Öl, Ausbeute 52%; *Dipikrat*, $C_9H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, gelbbraune Prismen, F. 124°, Zers. — *7-Dimethylamino-9-methylisoalloxazin* (VI; R = $CH_3$), $C_{13}H_{13}O_2N_5$, beim Erhitzen von vorst. Verb. mit einer konz. wss. Lsg. von Violursäure auf dem Wasserbad, ziegelrote Nadeln, F. 360°, Zers.; Ausbeute 74%. UV-Spektrum in n/7 wss. NaOH s. Original! — *7-Methylaminoalloxazin* (IV; R = $NH \cdot CH_3$), $C_{11}H_9O_2N_5$, bei der Hydrierung von m-Nitro-N-methylanilin in Methanol über Raney-Ni u. Erhitzen des entstandenen Diamins mit Violursäure in W. auf dem Wasserbad entsteht ein heterogenes Gemisch, aus dem sich bei wiederholter Behandlung mit heißer nHCl 7-Methylaminoalloxazin (?) isolieren ließ, orangerotes Pulver + 2 $H_2O$ spaltet beim Trocknen im Vakuum bei 120° 1,5 $H_2O$ ab; UV-Spektrum in n/10-Alkalilauge — *7-Nitrosomethylaminoalloxazin*, $C_{11}H_8O_3N$, aus dem Rohprod. (s. o.) beim Diazotieren in 70%ig. $H_2SO_4$, gelbes Pulver + 0,5 $H_2O$ zers. sich oberhalb 300°. *Verb.* $C_{21}H_{14}O_3N_6 \cdot 3H_2O$, aus vorst. Verb. beim Kuppeln mit β-Naphthol in alkal. Lsg., tiefolivgrünes Pulver, F. 310°, Zers.; gibt beim Trocknen im Vakuum bei 150° 2 $H_2O$ ab. — *Verb.* $C_{20}H_{12}O_3N_6$, aus 7-Aminoalloxazin beim Diazotieren u. Kuppeln mit β-Naphthol, tiefolivgrüner Körper + 2 $H_2O$, sintert bei ca. 275° u. schm. bei 335—338°; löst sich in Alkalilauge mit roter Farbe; verliert beim Trocknen im Vakuum bei 120° 1,5 $H_2O$. — *3'-Nitro-p-toluolsulfon-[β-diäthylaminoäthyl]-anilidhydrochlorid*, $C_{19}H_{25}O_4N_3S \cdot HCl$, beim Erhitzen von Diäthyl-β-chloräthylamin u. 3'-Nitro-p-toluolsulfonanilid bei Ggw. von $NaNH_2$ in Toluol auf 100° oder beim Kochen der Komponenten in alkoh. Na-Äthylat-Lsg., Nadeln, F. 182°; Ausbeute 78%; *Pikrat* $C_{19}H_{25}O_4N_3S \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Tafeln aus verd. A., F. 156—157°. — *3-Nitro-β-diäthylaminoäthylanilin*, $C_{12}H_{19}O_2N_3$, aus vorst. Hydrochlorid mit 95%ig. $H_2SO_4$, gelbrotes Öl, Kp. $_{0,03}$ 125—130° (Badtemp.); Ausbeute 75%; *Pikrat*, $C_{12}H_{19}O_2N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, orangefarbene Prismen aus verd. A., F. 151—152°. Liefert bei der katalyt. Red. in Methanol u. nachfolgendem Erhitzen mit Violursäure in W. auf dem Wasserbad ein *Violurat* (wahrscheinlich aus *7-Amino-9-β-diäthylaminoäthylisoalloxazin* u. dem isomeren Alloxazin), $C_{16}H_{20}O_2N_6 \cdot C_4H_3O_4N_3$, ziegelrotes, grünglänzendes Pulver, F. 300°, Zers. *6,7-Dimethoxyalloxazin*, $C_{12}H_{10}O_4N_4$, bei der katalyt. Red. von 4-Nitroveratrol in Dioxan u. nachfolgendem Erhitzen des erhaltenen Amins mit Violursäure in Essigsäure oder aus 4,5-Dinitroveratrol bei der Hydrierung über Raney-Ni in Methanol u. nachfolgendem Erhitzen der erhaltenen Lsg. mit Alloxanmonohydrat u. HCl, gelbbrauner Körper,

färbt sich oberhalb 300° dunkel u. schm. bei 333—335°; löst sich in Alkalilauge mit gelber Farbe u. glänzend grüner Fluorescenz. Die reine Subst. löst sich in konz. $H_2SO_4$ unter Bldg. einer intensiv rot gefärbten Lsg. UV-Spektrum vgl. Original! — *5-Chlor-2-nitro-[β-diäthylaminoäthyl]-anilin*, $C_{12}H_{18}O_2N_3Cl$, beim Erhitzen von 2,4-Dichlornitrobenzol mit β-Diäthylaminoäthylamin u. wasserfreiem Na-Acetat auf 100—150°, gelbe Nadeln aus A., F. 77—78°; *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{18}O_2N_3Cl \cdot HCl$, gelbe Prismen aus verd. A., F. 208—209°; Ausbeute 63%; *Pikrat*, $C_{12}H_{18}O_2N_3Cl \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Prismen aus verd. A., F. 185—186°. — *7-Chlor-9-β-diäthylaminoäthylisoalloxazinhydrochlorid*, $C_{16}H_{18}O_2N_5Cl \cdot HCl \cdot 0{,}5\,H_2O$, aus vorst. Nitroamin bei der katalyt. Red. in Methanol u. Erhitzen der erhaltenen Lsg. mit Alloxanmonohydrat in HCl, blaßgelbe Prismen aus verd. A., F. 288—289°, Zers.; *Pikrat*, $C_{16}H_{18}O_2N_5Cl \cdot C_6H_3O_7N_3$, blaßgelbe Nadeln aus verd. A., F. 232°, Zers.; Ausbeute 41%. — *5-Chlor-2-nitro-[γ-diäthylaminopropyl]-anilin*, $C_{13}H_{20}O_2N_3Cl$, beim Erhitzen von Diäthylaminopropylamin mit 2,4-Dichlornitrobenzol u. wasserfreiem Na-Acetat auf 100—150°, blaßgelbes Öl, $Kp._{0{,}3}$ 155—160°; *Hydrochlorid*, $C_{13}H_{20}O_2N_3Cl \cdot HCl$, orangegelbe Nadeln aus verd. A., F. 224°; Ausbeute 96%; *Pikrat*, $C_{13}H_{20}O_2N_3Cl \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Prismen aus verd. A., F. 169—170°. — 7-Chlor-9-[γ-diäthylaminopropyl]-*isoalloxazinhydrochlorid*, $C_{17}H_{20}O_2N_5Cl \cdot HCl$, aus vorst. Verb. bei der katalyt. Red. in Methanol u. nachfolgendem Kochen des entstehenden Amins mit Alloxanmonohydrat in HCl, gelbbraune Plättchen aus verd. A., F. 291—292°, Zers.; Ausbeute 70%; *Pikrat*, $C_{17}H_{20}O_2N_5Cl \cdot C_6H_3O_7N_3$, grüngelbe Prismen aus verd. A., schm. beim raschen Erhitzen bei 258°, Zers. Über die baktericide Wrkg. einiger der beschriebenen Verbb. vgl. Original! (J. Chem. Soc. [London] 1948. 1926—31. Nov. Oxford, Dyson Perrins Lab.) Hillger. 3272

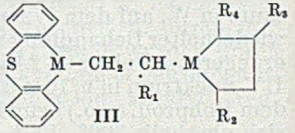
**Wm. Bradley Reid jr., John B. Wright, H. G. Kolloff u. James H. Hunter,** *Histamin-Antagonisten.* 2. Mitt. *N-[Pyrrolidylalkyl]-phenthiazine.* (1. vgl. C. 1948. E. 3034.) Die bekannte Antihistaminwrkg. von *N-(2-Dimethylaminoäthyl)-* (I) u. *N-(2-Dimethylaminopropyl)-phenthiazin* (II) (vgl. Halpern u. Dueret, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 140. [1946.] 361) veranlaßt Darst. u. Prüfung mehrerer *N-Pyrrolidylalkylphenthiazine* (III, R = H, $CH_3$). Darst. von III durch Hydrierung von Pyrrol u. Dimethylpyrrol mit Raney-Ni, Umsetzung des Pyrrolidins mit Alkylenchlorhydrinen, Überführung der N-Pyrrolidylalkanole in N-Pyrrolidyl-alkylchloride mittels $SOCl_2$ u. Umsetzung mit Phenthiazin (IV) mittels $NaNH_2$. Da Charpentier (C. 1947. 1665) bei Alkylierung von IV mit 1-Dimethylamino-2-chlorpropan II erhielt, dürften die aus IV u. 1-(1'-Pyrrolidyl)-2-chlorpropan (V) u. Homologen erhaltenen Verbb. Formel III haben.



I



II



III

Versuche: (Sämtliche FF. korr.) *2,4-Dimethylpyrrolidin*, aus 2,4-Dimethylpyrrol mit Raney-Ni, 3 Std., ca. 240 at., 150°, Kp. 110—111°, Ausbeute 68,2%. — *2,5-Dimethylpyrrolidin* aus 2,5-Dimethylpyrrol wie vorst., Kp. 104—105°, Ausbeute 66,8%. — *1-(1'-Pyrrolidyl)-propanol-(2)*, $C_7H_{15}ON$ (VI), aus Propylenchlorhydrin (0,82 Mol.), Pyrrolidin (1,5 Mol.) u. wss. NaOH (0,875 Mol.), 20 Std., 20—40°, Abscheidung durch Zugabe von NaOH, farblose Fl., $Kp._{11,5}$ 116—117°, Ausbeute 77%. — *1-(2',4'-Dimethyl-1'-pyrrolidyl)-propanol-(2)*, $C_9H_{19}ON$, $Kp._{8,3}$ 118 bis 119°, Ausbeute 76,5%. — *1-(2',5'-Dimethyl-1'-pyrrolidyl)-propanol-(2)*, $C_9H_{19}ON$, $Kp._{5,0}$ 107—108°, Ausbeute 81%. — *β-(2,4-Dimethyl-1-pyrrolidyl)-äthanol*, $C_8H_{17}ON$, $Kp._{7,3}$ 117°, Ausbeute 78%. — *β-(2,5-Dimethyl-1-pyrrolidyl)-äthanol*, $C_8H_{17}ON$, $Kp._{8,2}$ 113—116°, Ausbeute 74,5%. — *1-(1'-Pyrrolidyl)-2-chlorpropan*, aus VI u. 1,26 Mol. $SOCl_2$, 2 Std. in sd. Bzl.; das ausfallende Hydrochlorid mit NaOH zerlegen u. in Ae. aufnehmen, farbloses Öl, $Kp._{10,7}$ 90—91°, Ausbeute 54%. — *Hydrochlorid*, $C_7H_{14}NCl \cdot HCl$, F. 189,5—190,5°. — *1-(2',4'-Dimethyl-1'-pyrrolidyl)-2-chlorpropan*, $Kp._{9,8}$ 117—119°, Ausbeute 71,2%. — *Pikrat*, $C_9H_{18}NCl \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 115—117°. — *1-(2',5'-Dimethyl-1'-pyrrolidyl)-2-chlorpropan*, $Kp._{5,1}$ 107—108°, Ausbeute 88%. — *Jodmethylat*, $C_9H_{18}NCl \cdot CH_3J$, F. 188,5° (Zers.). — *β-(2,4-Dimethyl-1-pyrrolidyl)-äthylchlorid*, $Kp._{9,8}$ 116°, Ausbeute 73,4%. — *Hydrochlorid*, $C_8H_{16}NCl \cdot HCl$, F. 201,5—202,5°. — *β-(2,5-Dimethyl-1-pyrrolidyl)-äthylchlorid*,

$Kp._{40}$ 96—97°, Ausbeute 67%. — *Hydrochlorid*, $C_8H_{16}NCl \cdot HCl$, F. 141—142°. — *N-[2-(1'-Pyrrolidyl)-äthyl]-phenthiazinhydrochlorid*, $C_{18}H_{20}N_2S \cdot HCl$. 1 Mol IV mit 1,1 Mol $NaNH_2$ 2 Std. in Toluol, dann 15 Std. mit 1 Mol β-(1-Pyrrolidyl)-äthylchlorid kochen, mit verd. HCl ausziehen u. nach Zugabe von NaOH ausäthern; aus der Ae.-Lsg. mit HCl fällen, Würfel aus Isopropylalkohol, F. 200—201°, Ausbeute 51,2%. — *N-[2-(2',4'-Dimethyl-1'-pyrrolidyl)-äthyl]-phenthiazin-hydrochlorid*, $C_{20}H_{24}N_2S \cdot HCl$. Darst. wie vorst., Kristalle aus Isopropanol, F. 160—162°, Ausbeute 61%. — *N-[2-(2',4'-Dimethyl-1'-pyrrolidyl)-propyl]-phenthiazin-hydrochlorid*, $C_{21}H_{26}N_2S \cdot HCl$. Darst. wie vorstehend. Es fällt krist. aus wss. HCl beim Erwärmen aus. Aus Isopropylalkohol F. 249—250°, nach Sintern bei 247°, Ausbeute 28,5%. — *N-[2-(2',5'-Dimethyl-1'-pyrrolidyl)-äthyl]-phenthiazin-hydrochlorid*, $C_{20}H_{24}N_2S \cdot HCl$, aus Isopropylalkohol-Isopropyläther F. 194—196°, Ausbeute 36%. — *N-[2-(1'-pyrrolidyl)-propyl]-phenthiazin-oxalat*, $C_{19}H_{22}N_2S \cdot C_2O_4H_2$. Darst. der Base wie üblich, Reinigung durch Dest. bei 0,2 mm. Oxalat durch Zugabe von Oxalsäure in Äther. Kristalle aus absol. A., F. 181° (Zers.), Ausbeute 45%. — *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{22}N_2S \cdot HCl$, aus vorst. über die Base, Kristalle aus Aceton u. Isopropylalkohol, F. 192,5—194°. — *N-[2-(2',5-Dimethyl-1'-pyrrolidyl)-propyl]-phenthiazin*, $C_{21}H_{26}N_2S$. Die freie Base kristallisiert. Aus $CH_3OH$ u. absol. A. Nadeln, F. 102,5—103,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3100—02. Sept. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.)
Offe. 3292

**M. Hudlický**, *Der Ringschluß von Tris-[γ-chlorcrotyl]-amin durch Schwefelsäure: Die Konstitution des Produktes und die Darstellung einiger Derivate.* 3. Mitt. *Tris-[γ-chlorcrotyl]-amin* reagiert mit konz. $H_2SO_4$ zu einem Basengemisch, aus dem eine fl. Base ($Kp._{22}$ 116°) u. eine krist. Base [F. 64°] isoliert werden konnte. In letzterer ist 0 als Carbonyl gebunden (Oxim- u. Semicarbazonbldg.) u. liegt in einer Acetylgruppe vor (Nitroprussid- u. Jodoformtest). Die Base besitzt die Zus. $C_{12}H_{17}ON$ u. ihr wird auf Grund der nachst. Rkk. die Konst. eines *3-Acetyl-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1.3.3]-nonadiens-(3,6)* (I) zugeteilt: Ozonisierung liefert eine *Verb.* $C_9H_{15}O_5N$ (*Bis-[carboxymethyl]-[β-acetylpropyl]-amin*?), Oxydation von I mit $KMnO_4$ ergibt *3-Carboxy-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonadien-(3,6)*?), Red. nach Meerwein-Pondorf *3-[Äthanolyl-(1)-4,5-dimethyl-1-aza-bicycyclo-[1,3,3]-nonadien-(3,6)*, Red. nach Wolff-Kishner *3-Äthyl-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonadien-'3,6)*, Red. mit 4 Mol Na-Amalgam *3-[Äthanolyl-1]-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonen-(6)* u. Red. nach Clemmensen *3-Methyl-3-[3-acetylbuten-(2)-yl-(2)]-1,2,3,5-tetrahydropyridin*(?), dessen aliphat. Äthylenbindung durch Na-Amalgam hydriert wird. Red. von I mit 2 Mol Na-Amalgam dagegen liefert *3-Acetyl-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonen-(6)* (II) aus der durch Ozonisierung *N-[Carboxymethyl]-3-acetyl-4,5-dimethylpiperidincarbonsäure-(5)*(?), bei Oxydation mit $H_2O_2$ *3-Acetyl-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonen-(6)-N-oxyd*, bei Hydrierung mit $PtO_2$ *3-Acetyl-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonan*, bei Rk. nach Wolff-Kishner *3-Äthyl-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonan* u. bei Clemmensen-Red. *3-Methyl-3-[3-acetylbutyl-(2)]-1,2,3,5-tetrahydropyridin* entsteht. II addiert $Br_2$ zum *5-Bromammoniumbromid* von II. Bemerkt sei, daß einzelne Rkk. nicht einheitlich verlaufen, jedoch die Nebenprodd. nicht unters. wurden.

Versuche: *Tris-[γ-Chlorcrotyl]-amin*, $Kp._{2-2,5}$ 136—137°, $Kp._{18-20}$ 165—184°, a) durch Zufügen von 1,3-Dichlorbuten-(2) zu $NH_3$-gesätt. W. bei 50° unter Rühren (eine Probe soll sich in konz. HCl lösen); aus der unteren Phase durch Rektifikation; 60% (Ausbeute); b) durch Einleiten von $NH_3$ in eine alkoh. Lsg. wie vorst., Abzentrifugieren des $NH_4Cl$ u. Abblasen des A. mit Wasserdampf; 69,5%. — *3-Acetyl-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonadien-(3,6)* (I), $C_{12}H_{17}ON$, $Kp._2$ 137—138°, F. 64°, durch Zutropfen vorst. Verb. zu 95%ig. $H_2SO_4$ unter Rühren bei Tempp. nicht über 100° unter Einleiten von Luft (nach 4 Std. waren ca. 80% des HCl abgespalten), nach Stehen Gießen auf Eis, Neutralisieren mit NaOH gegen Congorot, Abzentrifugieren des nach Stehen ausgefallenen $Na_2SO_4$, Alkalisieren gegen Phenolphthalein, Extrahieren mit Bzl. u. Rektifikation nach Waschen mit $NH_4Cl$-Lsg., Kristalle aus Pentan; $n_D^{20}$ 1,53766; $D._4^{20}$ 1,0849. *Monooxalat*, $C_{14}H_{19}O_5N$, F. 172—173°. *Monotartrat*, $C_{16}H_{23}O_7N$, F. 201° (A.). *Perchlorat*, $C_{12}H_{18}O_5NCl$, F. 175—180° (W.). *Pikrat*, $C_{18}H_{20}O_8N_4$, F. 222—225° (Zers.). *Oxim*, $C_{12}H_{18}ON_2$, F. 196—197° (10%ig. A.). *Semicarbazon-Hydrochlorid*, $C_{13}H_{21}ON_4Cl$, F. 210° (Zers.). — *3-[1-Oxyäthyl-(1)]-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonadien-(3,6)*, $C_{12}H_{19}ON$, $Kp._{4,5}$ 159—164°, F. 102—103° (Pentan), aus 50 g I durch Sieden in Isopropanol mit Al-Isopropylat bei 170° unter Abziehen des entstehenden Acetons (4 Std.), Abdampfen des Isopropanols, Zufügen von wss. Alkali u. Rektifikation nach

Extraktion mit Bzl.; 23,5%. *Pikrat*, F. 194—195°. — *3-Äthyl-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonadien-(3,6)*, $C_{12}H_{19}N$, Kp.$_5$ 93—98°, Kp.$_{21}$ 119—121°, a) aus dem Semicarbazon von I (15 g) durch Erhitzen mit Na u. absol. A. auf 190° (6 Std.) im Bombenrohr nach Ablassen des Druckes 11std. Erhitzen im Bombenrohr auf 205°, Abdest. des A., Zufügen von W., Ausäthern u. Dest.; $n_D^{20}$ 1,51414; $D_4^{20}$ 0,9920; b) aus Na-Glykolat durch Zufügen von I u. Hydrazinhydrat, 50std. Kochen unter $H_2O$-Ausschluß, Ausziehen mit Bzl. u. Rektifikation; 68,5%. *Pikrat*, $C_{18}H_{22}O_7N_4$, F. 210—211° (A.). — *Pikrat* $C_{17}H_{19}O_7N_4(C_{11}H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3)$, F. 186—190°, aus 0,7 g I durch 30std. Kochen mit rotem Se u. Phenanthren, Aufnehmen in Bzl. Ausziehen mit 20%ig. HCl, Eindampfen, Aufnehmen mit W., Alkalisieren, Abblasen mit Wasserdampf u. Zufügen von Pikrinsäure. — Red. von 50 g I mit Zn u. konz. HCl (15½std. Kochen unter laufender Zugabe von konz. HCl), Alkalisieren u. Extrahieren mit Alkali liefert 29,8 g einer *Verb.* vom Kp.$_5$ 133—138°. *Pikrat*, $C_{18}H_{22}O_8N_4$, F. 221—222° (W.). *Jodmethylat*, $C_{13}H_{22}ONJ$, F. 254—255° (Methanol). *Oxim* $C_{12}H_{20}ON_2$, F. 182° (W.). — Durch Weiterred. dieser Verb. (10 g) mit Na-Amalgam (2,5%ig.), Abziehen des Hg, Alkalisieren, Extrahieren u. Dest. u. Rk. mit Hydroxylamin in A. entsteht ein Oxim (III), F. 188—189° (A.). Daneben aus der alkoh. Mutterlauge vermutlich der entsprechende *Alkohol*; 3,5 g — *3-Acetyl-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]nonen-(6)* (II), $C_{12}H_{19}ON$, Kp.$_5$ 140—142°, F. 52 bis 53°, aus 99,5 g I in W. durch Zufügen von Na-Amalgam (24 g Na in 900 g Hg) bei 8—36° (5 Std.), dann kurzes Erwärmen auf 100°, Abgießen vom Hg, Extrahieren u. Dest.; $n_D^{19,5}$ 1,522; 43 g. *Pikrat*, $C_{18}H_{22}O_8N_4$, F. 241—242° (W.). *Methojodid*, $C_{13}H_{22}ONJ$, F. 255—256° (A). *Oxim*, $C_{12}H_{20}ON_2$, F. 196—197° (wss. A.); bei einem anderen Vers. entstand ein Oxim vom F. 183—184°. — *3-[1-Oxyäthyl-(1)]-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonan-(6)*, $C_{12}H_{21}ON$, Kp.$_5$ 162—163°, wie vorst. aus 20 g I u. 400 g 2,5%ig. Na-Amalgam; krist. nach 2 Monaten. *Pikrat*, $C_{18}H_{24}O_8N_4$, F. 225—227° (W.). — Clemmensen-Red. von II liefert III (F. 190°). — *3-Acetyl-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonen*, F. 122° (Pentan + etwas Bzl.), aus II durch Red. mit $PtO_2$ nach Adams in Methanol bei 12—15° (2½ Std.). *Pikrat*, $C_{18}H_{24}O_8N_4$, F. 234—235° (W.). — *3-Äthyl-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonen-(6)*, Kp.$_3$ 95 bis 96°, aus Na-Glykolat, 19,3 g II u. Hydrazinhydrat nach Wolff-Kishner wie oben bei 220—240° (19½ Std.); *Pikrat*, F. 237° (W.). — *3-Acetyl-4,5-dimethyl-6-brom-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonen-(6)-hydrobromid*, $C_{12}H_{19}ONBr_2$, F. 202—203° (absol. A.), aus 1 g II in Eisessig durch Titrieren mit $Br_2$ in Eisessig in der Wärme (HBr-Entw.) u. Einengen; 1,45 g. — *N-[Carboxymethyl]-3-acetyl-4,5-dimethyl-piperidincarbonsäure-(5)* (IV), $C_{12}H_{19}O_5N$, F. 230—235° (W.; Zers.), durch Ozonisieren einer Lsg. von 10 g II in Eisessig mit 1,5—2%ig. $O_3$ 50 Std., Einengen u. 5std. Kochen u. Abdampfen; 15 g (roh); ergibt bei Titration Beweis für dibas. Säure; zeigt Jodoformtest; Dehydrierung mit Pd-Kohle 6—10 Std. im Bombenrohr bei 300° liefert ein *Pikrat*, $C_{18}H_{22}O_9N_4$, F. 260°, daneben ein *Pikrat* $C_{17}H_{22}O_{10}N_4$, F. 205°. Wiederholung der Ozonisierung von II mit größeren Mengen ergibt nach Behandlung mit HCl das Hydrochlorid von IV, $C_{12}H_{20}O_5NCl$ (Titration u. Beilsteintest auf $Cl_2$). — *Dibas. Säure* $C_9H_{15}O_5N$, zers. sich bei 220—240°, durch Ozonisierung von I wie vorst.; Jodoformtest positiv. Oxim $C_9H_{14}O_2N_4$, F. ca. 280°. Ferner wurde aus vorst. Ozonisierungsprod. ein *Pikrat* $[C_{16}H_{20}O_{10}N_4(C_{10}H_{17}O_3N \cdot C_6H_3O_7N_3)$, F. 205—206° (W.; Zers.)] gewonnen. — Bei Dehydrierungen von I mit Se entstanden geringe Mengen nicht identifizierbarer Pyridinbasen. — Oxydation von I in 2%ig. wss. $KMnO_4$ bei 2—5° lieferte nach Aufarbeitung eine *Verb.* vom F. 280 bis 285° (verd. A.); nicht analysenrein zu gewinnen. — *3-Acetyl-4,5-dimethyl-1-aza-bicyclo-[1,3,3]-nonen-(6)-N-oxyd*, $C_{12}H_{19}O_2N$, F. 102 bis 103° (Aceton), aus II in W. u. 30%ig. $H_2O_2$, u. Eindampfen auf dem Wasserbad. *Pikrat*, $C_{18}H_{22}O_9N_4$, F. 235 bis 247° (Zers.). (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 13. 206—28. März/April 1948. Chem. Listy Vědu Průmysl 43. 125—33. 10/6. 1949 [Orig. tschech.]. Prag, Czech. Inst. of Technol., Inst. of Exp. Org. Chem.) Lehwald. 3390

## $D_2$. Naturstoffe: Mono- und Oligosaccharide.

**A. L. Potter, John C. Sowden, W. Z. Hassid** und **M. Doudoroff**, *α-L-Glucose-1-phosphat*. Zur Prüfung der Substratspezifität der Sucrosephosphorylase u. der Kartoffelphosphorylase wird eine Synth. des α-L-Glucose-1-phosphates durch Umsetzung von α-Brom-tetraacetyl-2-glucose mit Silberphosphat gegeben.

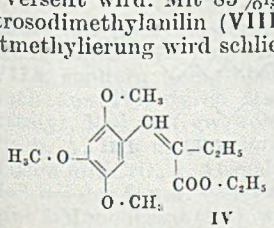
Versuche: *α-Brom-tetraacetyl-L-glucose* aus β-Pentaacetyl-L-glucose mit HBr-Eisessig. — *α-L-Glucose-1-(bariumphosphat)*, $C_6H_{11}O_5 \cdot OPO_3Ba \cdot 3H_2O$, aus

vorst. Verb. mit Silberphosphat, Zers. der entstehenden Zwischenverb. mit verd. HCl u. Neutralisation mit $Ba(OH)_2$ amorph, $[\alpha]_D = -73{,}2°$ (wasserfreies Salz). — *α-L-Glucose-1-(dikaliumphosphat)*, $C_6H_{11}O_5 \cdot OPO_3K_2 \cdot 2H_2O$, aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit $K_2SO_4$. Kristalle durch langsamen Zusatz von A., $[\alpha]_D = -78{,}2°$ (W.) [D-Form $[\alpha]_D = +78{,}5°$]. FEHLINGsche Probe negativ; Pyranstruktur ergibt sich aus der Perjodsäureoxydation. Eine Lsg. dieser Substanz zeigt gegenüber beiden Fermenten keine Phosphorsäureabspaltung im Gegensatz zur entsprechenden D-Verbindung. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 1751—52. Mai 1948. California, University; Toronto, Bearting Institute.) DREFAHL. 3400

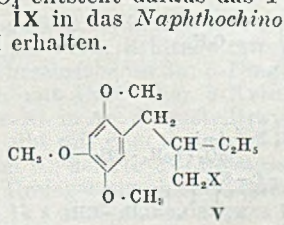
**Horace S. Isbell, Joseph F. Brewster, Nancy B. Holt** und **Harriet L. Frush**, *Das Verhalten von Zuckern und Zuckeralkoholen in Gegenwart von Tetraborat. Beziehung zwischen optischer Drehung und Gruppenbildung.* Vff. untersuchen die Änderungen der spezif. Drehungen von Zuckern und Zuckeralkoholen in Lsg. auf Zusatz von Na- oder K-Tetraborat. Es werden Messungen gemacht bei verschied. Kohlenhydratkonzz. u. fester Boratkonz. u. ebenfalls bei verschied. Boratkonzz. u. feststehender Kohlenhydratkonz. So ist es möglich, die Wrkg. beim Verändern der Konz. unabhängig voneinander zu beobachten. Die Ergebnisse zeigen, daß bei der Zugabe von Tetraborat zu einer Lsg. von Glucose ein *Diglucoseborat* (I) gebildet wird, mit einer spezif. Drehung von $+40°$ (bezogen auf den Geh. an Glucose). Diese Verb. steht in einem Gleichgewicht mit einem *Monoglucoseborat* (II), das eine spezif. Drehung von $-9°$ besitzt, u. einer dritten Verb. (III), die $+58°$ dreht. Der Anteil an I ist am größten, wenn das Verhältnis von Tetraborat zu Glucose 0,25 beträgt. Wenn das Verhältnis größer als 0,25 wird, nimmt der Anteil an I ab u. II u. III zu. II wird in verd. Lsg. u. bei einem hohen Tetraboratgehalt begünstigt. Der Anteil an III ist am höchsten in konz. Lsg. u. bei einem Tetraborat-Glucose-Verhältnis von 0,5 u. nimmt ab mit dem Ansteigen des vorst. Verhältnisses. Je nach Konz. variiert die Drehung also von $+58°$ bis $-9°$. D-Fructose, L-Sorbose u. Sorbit reagieren mit Tetraborat in der gleichen Weise. In jedem Falle treten drei komplexe Borate auf. Bei einem Borat-Kohlenhydrat-Verhältnis von 0,5 zeigen die drei genannten Zucker eine spezif. Drehung von $-45°$ bzw. $-5°$ bzw. $+3°$. Beim Verd. u. hohem Verhältnis zeigen sie $-22°$ bzw. $+16°$ bzw. $+12°$. Das Syst. Mannit u. Tetraborat unterscheidet sich merklich von den anderen Systemen. Es bildet sich hier eine relativ stabile Verb. bei einem Mannit-Borat-Verhältnis 1 : 1 mit einer spezif. Drehung von $+22°$. Vff. nehmen an, daß 4 OH-Gruppen des Mannits beteiligt sind und daß Mannit als ein Di-diol reagiert. Bei einem hohen Borat-Manit-Verhältnis erreicht die spezif. Drehung einen Wert von $+36°$. Wahrscheinlich entspricht dieser Drehwert einer zweiten Mannit-Borat-Verbindung. Die spezif. Drehung der Saccharose wird durch Zusatz von Tetraborat etwas erniedrigt. Diese Änderungen sind in konz. Lsgg. am größten. Es wird hier keine weitere Saccharose-Borat-Verb. gebildet. (J. Res. nat. Bur. Standards **40**. 129—49. Febr. 1948. Washington.) ZINNER. 3400

## $D_2$. Naturstoffe: Natürliche Farbstoffe.

**O. Brunner** und **E. Singule**, *Zur Kenntnis der Seeigel-Farbstoffe.* 2. Mitt. *Synthese des 2-Äthyl-3,5,6,8-tetraoxynaphthochinons-(1,4).* (1. vgl. C. **1947**. E. 1084.) Zur Synth. des *2-Äthyl-3,5,6,8-tetraoxynaphtochinons-(1,4)* (I) wird *2,4,5*-Trimethoxybenzaldehyd (II), dargestellt nach ADAMS u. MONTGOMERY (C. **1924**. II. 1189), mit α-Brombuttersäureäthylester (III) nach REFORMATSKY zu IV umgesetzt, dessen Red. nach BOUVEAULT-BLANC zu IVa führt. Durch Austausch der OH-Gruppe gegen Cl u. weiterhin gegen J u. CN erhält man das Nitril Vc, das zur Säure VI verseift wird. Mit 85%ig. $H_2SO_4$ entsteht daraus das *Tetralon* (VII), das mit Nitrosodimethylanilin (VIII) über IX in das *Naphthochinon* X übergeht. Durch Entmethylierung wird schließlich I erhalten.

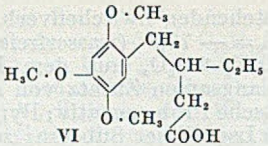


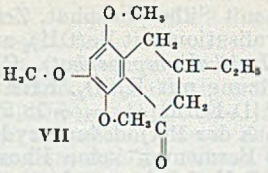

IV

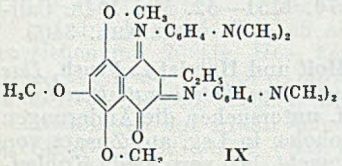


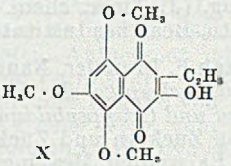

V

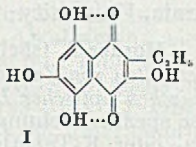
Va: X = OH
Vb: X = Cl
Vc: X = CN


VI


VII


IX


X

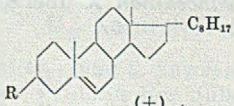

I

Versuche: *2,4,5-Trimethoxy-α-äthyl-zimtsäureäthylester* $C_{16}H_{22}O_5$ (**IV**). Kp.$_{12}$ 207—209°, aus 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd (**II**) u. α-Brombuttersäureäthylester (**III**) in Bzl. mit Zn-Spänen, Jod aktiviert. Halbölig, halbkrist., gelblich, F. des krist. Teils 110° (aus Ligroin). — *2-[2,4,5-Trimethoxybenzyl]-butanol* $C_{14}H_{22}O_4$ (**Va**). Kp.$_{10}$ 179—182°, durch Zugabe von Butanol zu **IV** + Na-Draht in Xylol, Versetzen mit W., W.-Dampfdest. u. Ausäthern (36% der Theorie). — *2-[2,4,5-Trimethoxybenzyl]-buttersäure* $C_{14}H_{20}O_5$ (**XI**), F. 149° (aus $CH_3OH$), durch Extraktion der angesäuerten wss. Schicht des vorst. Vers. mit Ae. — *2-[2,4,5-Trimethoxybenzyl]-butylchlorid* $C_{14}H_{21}O_3Cl$ (**Vb**). Kp.$_{12}$ 164—168°, aus **Va** in Chlf. u. *Dimethylanilin* (**XII**) (62% der Theorie). — *3-[2,4,5-Trimethoxybenzyl]-valeriansäure* $C_{15}H_{22}O_5$ (**VI**). Kp.$_{0,1}$ 163°. **Vb** 12 Std. mit NaJ in A. gekocht, A. entfernt, mit Ae. extrahiert u. mit einer Lsg. von NaCN in Propanol u. W. 20 Std. gekocht; das mit Ae. extrahierte Nitril (**Vc**) wird mit KOH verseift. — *3-Äthyl-5,7,8-trimethoxytetralon-(1)* $C_{15}H_{20}O_4$ (**VII**), F. 66,5° (korr., aus W.-$CH_3OH$), aus **VI** mit 85%ig. $H_2SO_4$ ½ Std. auf 100° mit Ae. extrahiert u. im Hochvakuum dest. (93,5% der Theorie). — *2-Äthyl-3-oxy-5,6,8-trimethoxy-naphthochinon-(1,4)* $C_{15}H_{16}O_6$ (**X**), F. 157°, aus **VII** u. **VIII** in A. 24 Std. mit 10%ig. NaOH, dann mit $H_2SO_4$ 1 Std. gekocht u. in Bzl. auf $CaCO_3$ chromatographiert. Orangegelbe Nadeln aus A. u. Sublimation bei 0,001 mm. — *2-Äthyl-3,5,6,8-tetraoxy-naphtochinon-(1,4)* $C_{12}H_{10}O_6$ (**I**), F. 190—192°, aus **X** mit Schmelze aus $AlCl_3$ u. NaCl 4 Min. bei 180°, Ausäthern u. Chromatographieren aus Bzl. an $CaCO_3$. Die violette Hauptzone wird in verd. HCl aufgenommen, mit Bzl. extrahiert u. aus wenig Ligroin umkrist., rote Nadeln nach Sublimation bei 0,001 mm. (Mh. Chem. **79**. 81—86. April 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

TOEPEL. 3550

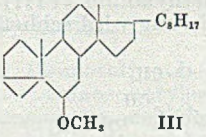
## $D_2$. Naturstoffe: Sterine.

**L. Carroll King, R. M. Dodson** und **Lee A. Subluskey**, *Darstellung und Struktur von quartären Cholesterylsalzen.* Vff. haben das *Cholesterylpyridinium-p-toluolsulfonat* (**I**) dargestellt aus a) Cholesterin-p-toluolsulfonat (**II**) u. Pyridin u. b) aus Isocholesterinmethyläther (**III**) mit Pyridin u. p-Toluolsulfonsäure (**IV**). Ferner wurde das *Cholesteryl-isothiuronium-p-toluolsulfonat* (**V**) aus **II** mit Thioharnstoff u. aus **III** mit Thioharnstoff u. **IV** bereitet. — **I** wird beim Kochen mit **IV** in Pyridin nicht verändert, kann aber in das *Jodid* (**Ia**) übergeführt werden. — Aus **V** entsteht mit alkoh. NaOH Cholesterylmercaptan, das zum Disulfid oxydiert wurde. — Die Konst. von **I** u. **V** wird gemäß der Formel vom n-Cholesterin u. nicht vom Isocholesterin abgeleitet, da diese Verbb. unter Bedingungen entstehen, die die Umlagerung von Isocholesterinderivv. zu n-Cholesterinderivv. begünstigen, u. da die vom Isocholesterin abgeleiteten Formeln den Oxoniumverbb. analog wären, die wahrscheinlich eine Zwischenstufe bei der Umlagerung Isocholesterin → n-Cholesterin darstellen.



I $R = C_5H_5N^{(+)} \langle^{(-)}_{SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}$

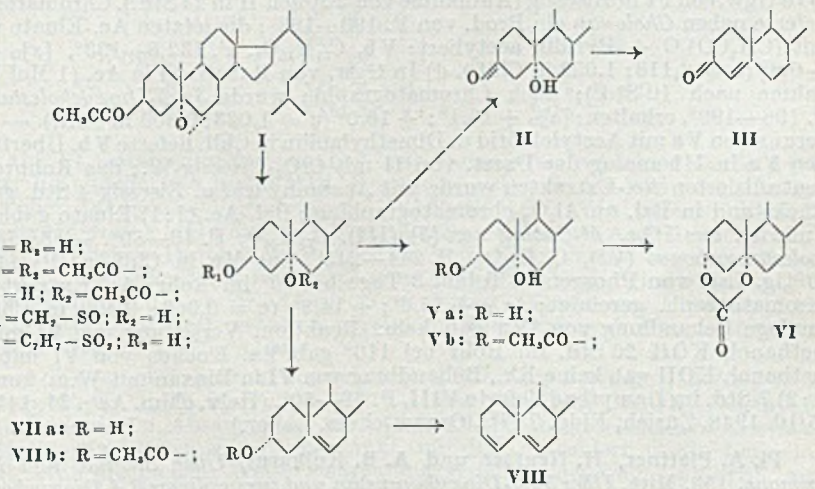
V $R = H_2N-C-S- \langle^{(+)}_{N_4-SO_3-C_6H_4-CH_3}$ $^{(-)}$


III

Versuche: *Cholesteryl-pyridinium-p-toluolsulfonat* (I), $C_{39}H_{57}O_3NS \cdot H_2O$, aus Cholesterin-p-toluolsulfonat (II) durch 5½std. Erwärmen mit Pyridin auf 100°, oder aus i-Cholesterin-methyläther (III) u. p-Toluolsulfonsäure durch 2std. Kochen mit Pyridin, aus Chlf.-$CCl_4$ Kristalle, F. 231—232°, $[\alpha]_D^{20} = -6{,}1°$ (in Chlf.), unlösl. in $CCl_4$, wenig lösl. in Aceton, lösl. in Chlf.; die Chlf.-Lsg. addiert rasch Br, die wss. Suspension entfärbt $KMnO_4$; I wird durch 24std. Kochen mit p-Toluolsulfonsäure in Pyridin nicht verändert, liefert aber mit NaJ oder HJ in A. *Cholesterylpyridiniumjodid*, $C_{32}H_{50}NJ$ (Ia), aus A. Kristalle, F. 260—261°, Zers., $[\alpha]_D^{17} = -7{,}4°$ (in Chlf.). — *Cholesteryl-isothiuronium-p-toluolsulfonat* (V), $C_{35}H_{50}O_3N_2S_2$, aus II durch 3std. Kochen mit Thioharnstoff in Pyridin-A., oder aus III durch 4std. Kochen mit Thioharnstoff u. p-Toluolsulfonsäure in A., aus A. Kristalle, F. 233—235°, $[\alpha]_D^{24} = -27{,}1°$ (in Pyridin). — *Cholesterylmercaptan*, $C_{27}H_{46}S$, aus V durch 2std. Kochen mit 3 Mol NaOH in A., aus Aceton-$CH_3OH$ Kristalle, F. 97 bis 97,5°, $[\alpha]_D^{25} = -26{,}6°$ (in Chlf.), Ausbeute 93%. — *Cholesteryldisulfid*, $C_{54}H_{90}S_2$, aus Vorst. mit 1 Mol J in Hexan u. Kristallisation des neutralen Rk.-Prod. aus Bzl.-A., F. 141—143°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1176—77. März 1948.)

P. KARLSON. 3700

**Pl. A. Plattner, A. Fürst, F. Koller und W. Lang,** *Über Steroide und Sexualhormone.* 154. Mitt. *Über eine ergiebige Methode zur Herstellung des Epicholesterins und über das 3α,5-Dioxycholestan.* (153. vgl. RUZICKA u. Mitarbeiter, C. 1948. E. 3077.) Bisher bekannte Darst.-Methoden für *Epicholesterin* (**VIIa**) gaben schwankende Ausbeuten. Das Acetat von Cholesterin-α-oxyd (I) geht nach Hydrierung u. Verseifung glatt in *3β,5-Dioxycholestan* (**IVa**) über, das fast quantitativ in das Monomesylderiv. (**IVe**) übergeführt werden kann. Das Mesylat krist. gut, das entsprechende p-Tosylat (**IVf**) blieb amorph. Erhitzen von **IVe** in Chlf. mit Acetylchlorid u. Diäthylanilin gab 80% *Epicholesterylacetat* (**VIIb**) u. wenig *$\Delta^{3,5}$-Cholestadien* (**VIII**). Gute Trennung beider Verbb. durch Umkrist. oder Chromatographie. Die frühere Auffassung der Vff., daß *3β-Oxy-5-acetoxycholestan* (**IVd**) mit Tosylchlorid über das 3β-Tosyloxy-5-acetoxycholestan unter WALDENscher Umkehr u. Verdrängung des Tosylat-Ions von $C_3$ durch den Acetatrest von $C_5$ sowie Ausbildung einer Doppelbindung zwischen $C_5$ u. $C_6$ in **VIIb** übergeht, wird durch vorst. beschriebene Rk. von **IVe** zu **VIIb** gestützt. Cholesterylmesylat sowie



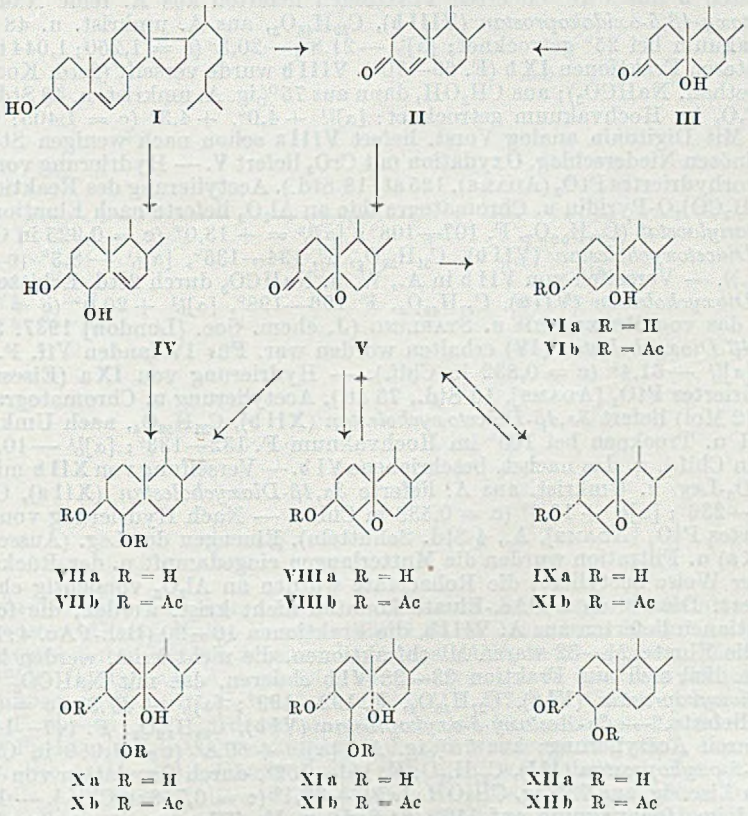

Cholestanylmesylat werden analog nicht verändert. Kochen von **IVe** mit methanol. KOH führt in 25%ig. Ausbeute zu **VIIa**. Erhitzen mit verd. $H_2SO_4$ liefert kein **VIIa**, sondern wenig noch nicht beschriebenes *3α, 5-Dioxycholestan* (**Va**), welches auch aus **IVa** durch Oxydation mit $CrO_3$ über 3-Keto-5-oxycholestan (**II**) u. katalyt. Red. in Ggw. von RANEY-Ni. in Ae. dargestellt wurde. **II** gab bei Red. mit Na u. A. **IVa** u. *Cholestanol.* **Va** gibt mit dem epimeren **IVa** F.-Depression. Oxydation mit $CrO_3$ u. Abspaltung von W. lieferte *$\Delta^4$-Cholestenon-(3)* (**III**) zum Beweis, daß bei der Darst. von **Va** keine Umlagerung eintrat. Energ. Acetylierung von **Va** gibt 3-Monoacetat (**Vb**), während **IVa** analog das *Diacetat* **IVb** bildet. Zum Konst.-

Beweis von **Va** gelang in Chlf. mit Phosgen u. Pyridin Ringschluß zum *Carbonat* (**VI**), das durch Kochen mit methanol. HCl in **VIII** überging, während Verseifung zum **Va** erst mit methanol. KOH bei 110° im Rohr gelang. Die Bldg. von **VI** aus **Va** ist ein Beweis für die Konfiguration der α- u. β-Oxyde des *Cholesterins*, seiner Diole u. der cis-Verknüpfung der Ringe A u. B im *Strophantidin* u. *Periplogenin* (vgl. C. 1948. I. 585).

Versuche: *3β-Mesyloxy-5-oxycholestan* (**IVe**), $C_{28}H_{50}O_4S$, F. 110° (Zers.)., aus **IVa** in Pyridin mit Methansulfonsäurechlorid 1,5 Std. bei 20°, Auszug mit Ae. u. Umkrist. aus PAe.; $[\alpha]_D$ + 21,3° (*c* = 0,862 in Chlf.). — *3 β-Tosyloxy-5-oxycholestan* (**IVf**), analoge Rk. lieferte nur amorphes Tosylat. — *Epicholesterylacetat* (**VII b**), $C_{29}H_{48}O_2$, F. 84—85°, aus **IVe** in Chlf. mit Diäthylanilin u. Acetylchlorid 5 Std. unter Rückfluß, Ae.-Auszug u. Chromatographie an $Al_2O_3$. Die ersten PAe.-Eluate gaben nach Umkrist. aus $CH_3OH$ *$\Delta^{3,5}$-Cholestadien* (**VIII**), F. 78°, $[\alpha]_D^{16}$ —107,5° (*c* = 1,086 in Chlf.), die späteren PAe.-Eluate gaben aus A. umkrist. (**VII b**, $[\alpha]_D^{16}$ —10,2° (*c* = 1,465 in Chlf.); 87% (Ausbeute). — Verseifung von **VII b** lieferte *Epicholesterin* (**VII a**), $C_{27}H_{46}O$, F. 141°, $[\alpha]_D$ —41,4° (*c* = 1,263 in Chlf.). — Analoge Behandlung von *Cholestanolmesylat* wie von **VII b** gab keine Reaktion. — *Epi-cholesterin*, **VII a**, auch aus **IVe** durch Kochen mit 5%ig. methanol. KOH in 25%ig. Ausbeute neben öligen Prodd. erhältlich. Änderung der Reaktionsbedingungen änderten die Ausbeuten nicht. Trennung durch Chromatographie in PAe.-Lösung. — *3α,5-Dioxycholestan* (**Va**), $C_{27}H_{48}O_2$, F. 199°, aus **IVe** in Dioxan mit wss. KOH nach 4 Std. Kochen; geringe Ausbeute. **Va** entsteht aus **IVe** auch in $CH_3OH$ mit 5 Äquivalenten KOH in 5 Tagen u. in Dioxan mit 10%ig. $H_2SO_4$ nach 4 Std. Kochen. Isolierung durch Chromatographie aus Ae.-Eluaten; Umkrist. aus $CH_3OH$; $[\alpha]_D$ + 17,4° (*c* = 0,63 in Chlf.). — Acetylierung der vorst. Verb. mit Acetanhydrid u. Pyridin bei 20° u. Umkrist. aus A. lieferte *3α-Acetoxy-5-oxycholestan* (**V b**), F. 132—133°. — *3-Keto-5-oxycholestan* (**II**), $C_{27}H_{46}O_2$, F. 224—226°. **IVa** wird durch 2std. Schütteln in Eisessig gelöst u. mit $CrO_3$-W.-Eisessig-Lsg. versetzt. Nach 3 Std. Stehen mit $CH_3OH$ u. nach 5 Min. mit W. verd., mit Ae. ausgezogen u. aus Ae. umkrist.; $[\alpha]_D$ + 41,3°; + 41,4° (*c* = 2,298; 0,559 in Chlf.). *Oxim*, F. 195—197°, aus $CH_3OH$. — Red. von **II**: a) Mit Na in absol. A. gab 40% *Cholestanol* u. 40% **IVa**. b) In Essigester in Ggw. von Pt (ADAMS) lieferte nach Aufarbeitung u. Chromatographie **III**. c) In Ggw. von Pt in Eisessig (Aufnahme von 2 Molen H in 24 Std.). Chromatographie lieferte neben *Cholestan* ein Prod. von F. 190—193°; die letzten Ae.-Eluate wurden mit $(CH_3CO)_2O$ + Pyridin acetyliert: **V b**, $C_{27}H_{48}O_3$, F. 132,5—133°, $[\alpha]_D$ —1,9°, —0,8° (*c* = 2,118; 1,032 in Chlf.). d) In Ggw. von RANEY-Ni in Ae. (1 Mol H-Aufnahme nach 10 Std.); nach Chromatographie wurde *3α,5-Dioxycholestan* (**Va**, F. 198—199°, erhalten; $[\alpha]_D$ + 16,1°; + 16,0° (*c* = 1,023; 0,800 in Chlf.). — Acetylierung von **Va** mit Acetylchlorid u. Dimethylanilin in Chlf. lieferte **V b**. Überführung von **Va** in **III** analog der Darst. von **II** mit $CrO_3$-Eisessig-W.; das Rohprod. aus neutralisierten Ae.-Extrakten wurde mit Acetanhydrid u. Eisessig 4 Std. gekocht, Rückstand in Bzl. an $Al_2O_3$ chromatographiert; Bzl.-Ae.-(1:1)-Eluate gaben nach Umkrist. aus PAe. *$\Delta^4$-Cholestenon-(3)* (**III**), $C_{27}H_{44}O$, F. 79—80°. — *3α,5-Dioxycholestancarbonat* (**VI**), $C_{28}H_{46}O_3$, F. 244—245°, aus **Va** in Chlf. u. Pyridin mit 10%ig. Lsg. von Phosgen in Toluol 3 Tage bei 20° im Rohr; Ae.-Extrakt wurde chromatograph. gereinigt; $[\alpha]_D$ + 15,6°; + 14,8° (*c* = 0,959; 0,500 in Chlf.). — Analoge Behandlung von **IVa** gab keine Reaktion. Verseifung von **VI** mit wss.-methanol. KOH 20 Std. im Rohr bei 110° gab **Va**. Kochen von **VI** mit 5%ig. methanol. KOH gab keine Rk., Behandlung von **VI** in Dioxan mit W. u. konz. HCl (1:2) 7 Std. im Dampfbad lieferte **VIII**, F. 79—80°. (Helv. chim. Acta **31**. 1455—63. 15/10. 1948. Zürich, Eidg. T. H., Organ.-chem. Labor.) HALLMANN. 3700

**Pl. A. Plattner, H. Heusser** und **A. B. Kulkarni**, *Über Steroide und Sexualhormone*. 155. Mitt. *Über 3α,5-Dioxykoprostan und zwei epimere 3,4-Dioxycholestane.* (154. vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu 5-Oxycholestanderivv. waren 5-Oxykoprostan u. dessen Deriv. bisher nicht zugänglich. Durch katalyt. Red. von 3-keto-*4β,5*-oxidokoprostan (**V**) wurde *3α,5-Dioxykoprostan* (**VIa**) hergestellt, dessen räumliche Anordnung am C-Atom 5 der Konfiguration des Strophantidins u. verwandter Aglykone entspricht, **V** wurde nach WEITZ u. SCHEFFER (Ber. dtsch. chem. Ges. **54**. [1921.] 2327) aus $\Delta^4$-Cholestenon-(3) (**II**) erhalten. Hydriert man **V** mit nicht sehr akt. $PtO_2$ (ADAMS) in Ae.-Feinsprit, so erhält man die isomeren *3 β-* u. *3α-Oxy-4β,5-oxidokoprostane* (**VIIIa** u. **IXa**). Konstitutionsbeweis durch Oxydation beider zu **V** u. verh. gegen Digitonin; **IXa** ist nicht fällbar, während **VIIIa** einen Nd. gibt. Hydriert man **IXa** ($PtO_2$-Eisessig) weiter, so erhält man *3α,4β-*

*Dioxycholestan* (**XIIa**) als Hauptprod., daneben wenig **VIa**. Hydrolyse von **IXa** mit Dioxan-W. bei 160° liefert ein Triol (*3α,4β,5-Trioxycholestan* (**XIa**) oder *3α,4α,5-Trioxykoprostan* (**Xa**), das mit $(CH_3CO)_2O$ + Pyridin ein *Diacetat* liefert.




Mit bes. akt. Pt-Katalysator (ADAMS) in A. gab **V** eine größere Ausbeute an **VIa** (als die vorst. Rk.) sowie **IXa** und **VIIIa**. Konstitutionsbeweis für **VIa** durch Acetylieren, wobei *3α-Acetoxy-5-oxykoprostan* (**VIb**) entsteht. **VIa** liefert mit $CrO_3$ *3-Keto-5-oxykoprostan* (**III**), das bei Abspaltung von W. — wie auch 3-Keto-5-oxycholestan — **II** liefert. Durch diese Rkk. ist auch die Konst. von **V** bewiesen. **V** läßt sich in $PtO_2$-Eisessig zu *3β,4β-Dioxycholestan* (**VIIa**) hydrieren. Dies ist ident. mit dem Hydrierungsprod. von $\Delta^5$-*3β,4β*-Dioxycholesten (**IV**), das aus Cholesterin (**I**) durch Oxydation mit $SeO_2$ erhalten wird (vgl. BUTENANDT u. HAUSMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. [1937.] 1154).

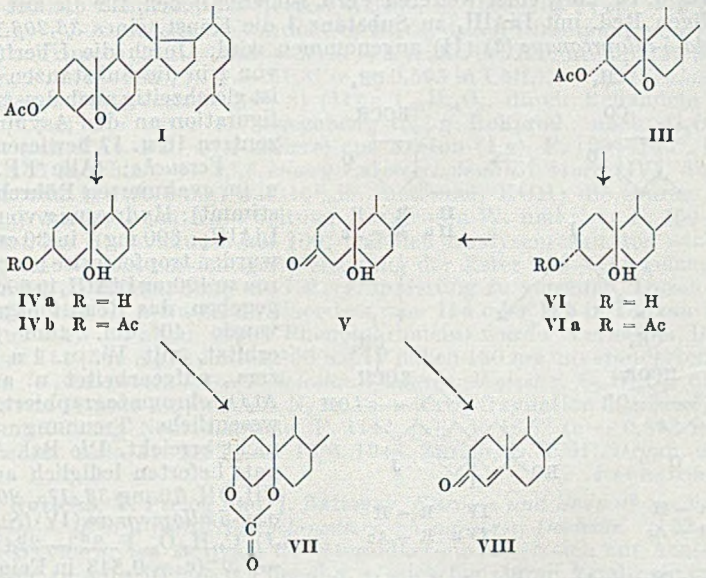
Versuche (alle FF. korr. u. im evakuierten Röhrchen bestimmt): *3-Keto-4β,5-oxidokoprostan* (**V**), $C_{27}H_{44}O_2$, F. 116—117°, Lösen von **II** in $CH_3OH$, Behandeln mit alkal. Perhydrol u. Absaugen der nach 72 Std. bei 0° ausgeschiedenen Kristalle. Die Mutterlaugen werden mit W. verdünnt, mit Bzl. extrahiert u. die Lsg. eingedampft. Auf die gleiche Weise werden die Kristalle gereinigt; umkrist. aus Aceton, dann $CH_3OH$; $[\alpha]_D^{21}$ + 134°, + 136° (c = 1,295; 1,391 in Chlf.). — *3α-Oxy-4β,5-oxidokoprostan* (**IXa**), $C_{27}H_{46}O_2$, F. 158—159°. **V** wurde in Ac.-A. (1:1) mit vorhydriertem $PtO_2$ unter $H_2$ geschüttelt. Beim Abkühlen der aufgearbeiteten Lsg. feine Blättchen, die aus A. umkrist. u. 110 Std. bei 95° im Hochvakuum getrocknet wurden; $[\alpha]_D^{21}$ + 31,4°; 31,1° (c = 1,352, 0,605 in Chlf.). Eine alkoh. Lsg. gibt mit 0,5%ig. alkoh. Lsg. von Digitonin nach 24std. Stehen bei Zimmertemp. keine Fällung. Oxydation von **IXa** mit 1,19 n$CrO_3$-Lsg. in Eisessig liefert **V**. — *3α-Acetoxy-4β,5-oxidokoprostan* (**IXb**), $C_{29}H_{48}O_3$, F. 69—70°, **IXa** wurde im Gemisch mit Pyridin-$(CH_3CO)_2O$ 24 Std. bei Zimmertemp. aufbewahrt, das Rohprod. in PAe. gelöst u. an $Al_2O_3$ chromatographiert. Die sieben ersten PAe.-Eluate lieferten aus

A. Nadeln; $[\alpha]_D^{21}$ + 29,3°, + 31,3° (c = 0,879; 0,741 in Chlf.). — *3β-Oxy-4β,5-oxido-koprostan* (**VIII a**), $C_{27}H_{46}O_2$, F. 95—96°. Durch Eindampfen der Mutterlaugen von **IX a** Acetylieren des Rückstands u. Chromatographie der Rohacetate an $Al_2O_3$. Die ersten 3 mit PAe. eluierten Fraktionen lieferten aus A. feine Nadeln von *3β-Acetoxy-4β,5-oxidokoprostan* (**VIII b**), $C_{29}H_{48}O_3$, aus A. umkrist. u. 48 Std. im Hochvakuum bei 25° getrocknet; $[\alpha]_D^{21}$ — 21,8°, —20,3° (c = 1,250; 1,044 in Chlf.), die späteren Fraktionen **IX b** (F. 69—70°). **VIII b** wurde verseift (2std. Kochen mit wss.-methan. $NaHCO_3$); aus $CH_3OH$, dann aus 75%ig. A. umkrist. u. 48 Std. bei 25° über $P_2O_5$ im Hochvakuum getrocknet: $[\alpha]_D^{21}$ + 4,0°, + 4,3° (c = 1,405; 0,755 in Chlf.). Mit Digitonin analog Vorst. liefert **VIII a** schon nach wenigen Std. einen voluminösen Niederschlag. Oxydation mit $CrO_3$ liefert **V**. — Hydrierung von **V** (Eisessig, vorhydriertes $PtO_2$ (ADAMS), 125 at, 18 Std.). Acetylierung des Reaktionsprod. mit $(CH_3CO)_2O$-Pyridin u. Chromatographie an $Al_2O_3$ lieferte nach Eluation (PAe.) *Cholestanylacetat* ($C_{29}H_{50}O_2$, F. 107—108°; $[\alpha]_D^{23}$ = + 13,0° (c = 0,925 in Chlf.)) u. *3β,4β-Diacetoxycholestan* (**VII b**), $C_{31}H_{52}O_4$, F. 134—135°, $[\alpha]_D^{21}$ —8,3° (c = 1,120 in Chlf.)). — Verseifen von **VII b** in A., W. u. $NaHCO_3$ durch 2std. Erhitzen liefert *3β,4β-Dioxycholestan* (**VII a**), $C_{27}H_{48}O_2$, F. 196—198°, $[\alpha]_D^{21}$ + 20,0° (c = 1,187 in Chlf.), das von ROSENHEIM u. STARLING (J. chem. Soc. [London] 1937. 377) aus *$\Delta^5$-3β,4β-Dioxycholesten* (**IV**) erhalten worden war. Für **IV** fanden Vff. F. 175 bis 176°, $[\alpha]_D^{21}$ —61,4° (c = 0,832 in Chlf.). — Hydrierung von **IX a** (Eisessig-Lsg., vorhydriertes $PtO_2$ [ADAMS], 16 Std., 75 at.), Acetylierung u. Chromatographie an $Al_2O_3$ (2 Mol) liefert *3α,4β-Diacetoxycholestan* (**XII b**), $C_{31}H_{52}O_4$, nach Umkrist. aus $CH_3OH$ u. Trocknen bei 100° im Hochvakuum F. 132—133°; $[\alpha]_D^{21}$ —10,1° (c = 0,730 in Chlf.), u. das nachst. beschriebene **VI b**. — Verseifung von **XII b** mit alkoh. $NaHCO_3$-Lsg. u. Umkrist. aus A. lieferte *3α,4β-Dioxycholestan* (**XII a**), $C_{27}H_{48}O_2$, F. 234—236°; $[\alpha]_D^{21}$ + 16,3° (c = 0,538 in Chlf.). — Nach Hydrierung von **V** (vorhydriertes $PtO_2$ [ADAMS], A., 4 Std. Schütteln), Einengen der Lsg. (Ausscheidung von **IX a**) u. Filtration wurden die Mutterlaugen eingedampft u. der Rückstand in üblicher Weise acetyliert; die Rohacetate wurden an $Al_2O_3$ vorsichtig chromatographiert. Die ersten 3 PAe.-Eluate konnten nicht krist. werden, die folgenden 4 Fraktionen lieferten aus A. **VIII b**, die Fraktionen 10—20 (Bzl.-PAe. 4:1) gaben **IX b**, die Eluate 21—32 waren Mischfraktionen, die nicht krist. werden konnten. Mit Ae. ließ sich aus Fraktion 33—38 **VI b** eluieren, das mit $NaHCO_3$ verseift, *3α,5-Dioxykoprostan* (**VI a**), $C_{27}H_{48}O_2$, F. 192—193°; $[\alpha]_D^{21}$ + 47,3° (c = 0,605 in Chlf.) lieferte. — *3α-Acetoxy-5-oxykoprostan* (**VI b**), $C_{29}H_{50}O_3$, F. 147—148°, aus **VI a** durch Acetylierung; aus 75%ig. A.; $[\alpha]_D^{21}$ + 50,8° (c = 1,980 in Chlf.). — *3-Keto-5-oxykoprostan* (**III**), $C_{27}H_{46}O$, F. 151—152°, durch Oxydation von **VI a** mit $CrO_3$ in Eisessig, aus 75%ig. $CH_3OH$; $[\alpha]_D^{21}$ + 63,1° (c = 0,758 in Chlf.). — Erhitzen von **III** im Hochvakuum auf 110° (24 Std.) u. Umfällen aus A. ergibt *$\Delta^4$-Cholestenon-(3)* (**II**), F. 78—79°. — Beim Erhitzen von **IX a** in Dioxan-W. mit einigen Tonscherben, 7 Tage, 150—160°, im Rohr wurde nach Abdampfen im Vakuum u. Umkrist. aus A. ein *Triol* (**XI a** oder **X a**), $C_{27}H_{48}O_3$, F. 295—297°; $[\alpha]_D^{21}$ + 43,5° (c = 0,818 in Pyridin) erhalten, das, mit $(CH_3OC)_2O$-Pyridin acetyliert u. aus A. umgefällt, ein *Diacetat* (**XI b** oder **X b**), F. 129—130°, $[\alpha]_D^{21}$ + 21,6° (c = 0,625 in Chlf.), gibt. (Helv. chim. Acta 31. 1822—31. 15/10. 1948.)

HECKER. 3700

**Pl. A. Plattner, H. Heusser und A. B. Kulkarni**, *Über Steroide und Sexualhormone.* 156. Mitt. *Über die reduktive Aufspaltung von Steroidepoxyden mit Lithiumaluminiumhydrid.* 1. Mitt. *Synthese von 3β,5-dioxykoprostan.* (155. vgl. vorst. Ref.) $LiAlH_4$ eignet sich gut zur reduktiven Aufspaltung bestimmter Steroidepoxyde, deren Red. mit $H_2$ zu uneinheitlichen Gemischen führt. In den untersuchten Fällen verlief die Hydrierung ster. einheitlich u. eröffnete damit einen präparativen Weg zur Bereitung von Derivv. des 5-Oxykoprostans. — Vff. haben die β-Oxyde (**I** u. **III**) des *$\Delta^4$-3β-Oxycholestens* (*Allocholesterin*) und des *$\Delta^4$-3α-Oxycholestens* (*Epi-allocholesterin*) mit $LiAlH_4$ umgesetzt. Die *3α-Oxy-4β,5-oxido-Verb.* **III** lieferte mit sehr guter Ausbeute *3α,5-Dioxykoprostan* (**VI**), das durch katalyt. Hydrierung in nur geringer Menge erhalten wird, **I** gleichfalls mit sehr guter Ausbeute *3β,5-Dioxykoprostan* (**IV**), das Analogon des Strophanthidins u. anderer Aglykone. Als epimere Verbb. liefern **IV** und **VI** mit $CrO_3$ dasselbe *3-Keto-5-oxykoprostan* (**V**), das sich leicht zu *Cholestenon* (**VIII**) dehydratisieren läßt. Bei Rk. des aus **I** gebildeten **IV** mit Phosgen wurde ein *cycl. Carbonat* (**VII**) erhalten, dessen Bldg. nur möglich ist, wenn sich die beiden OH-Gruppen in **IV** in cis-Stellung befinden. Da ferner für das Oxydationsprod. von **IV**, das 3-Keto-5-oxy-koprostan (**V**), die Konst. eines 5-Oxysteroids mit cis-Verknüpfung der Ringe A u. B gesichert ist (vgl. vorst.

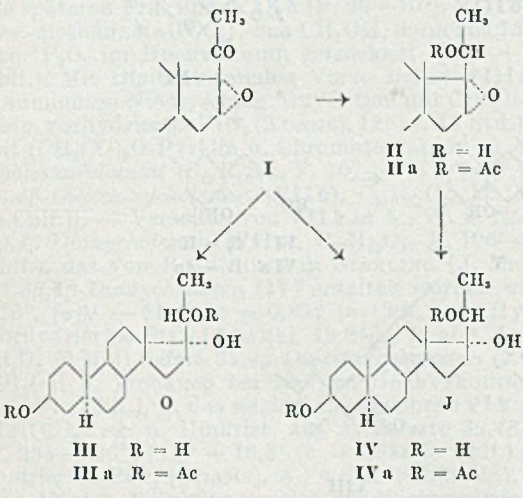
Ref.). muß die 3-Oxygruppe in IV $\beta$-ständig sein. Analog bildet in der 5-Oxycholestanreihe nur das 3$\alpha$,5-Dioxycholestan, in dem sich die beiden Oxygruppen ebenfalls in cis-Stellung befinden, ein cycl. Carbonat (vgl. vorvorst. Ref.).




Versuche (alle FF. korr. u. im evakuierten Röhrchen bestimmt): *3$\beta$.5-Dioxykoprostan* (IV), $C_{27}H_{48}O_2$, F. 148—149°, I (F. 89°) wurde in 20 cm³ Ae. gelöst u. tropfenweise unter Rühren zu einer Lsg. von $LiAlH_4$ in Ae. gegeben; Zers. mit W. u. 10%ig. $H_2SO_4$; aus A. umkrist.; zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 130° sublimiert; $[\alpha]_D^{22}$ + 52,3°, + 53,1° (c = 0,713, 0,720 in Chlf.). *Acetat* (IVa), $C_{29}H_{50}O_3$, F. 80—81°, IV wurde zusammen mit den Mutterlaugen 24 Std. in der Kälte mit Pyridin-$(CH_3CO)_2O$ behandelt; Rohprod. wurde an 20 g $Al_2O_3$ chromatographiert. Die ersten PAe.-Eluate ließen sich nicht kristallisieren, die späteren lieferten aus A. Platten; $[\alpha]_D^{22}$ + 61,9°, 62,4° (c = 1,538, 1,086 in Chlf..). Das zur Analyse im Hochvakuum getrocknete Prod. enthielt noch 3,63% Lösungsm.; die Drehung wurde mit diesem Prod. bestimmt, aber auf reine Substanz berechnet. *3$\alpha$-Acetoxy-5-oxykoprostan* (VIa), $C_{29}H_{50}O_3$, F. 147—148°, analog Vorst. aus III mit $LiAlH_4$; das Rohprod. wird acetyliert u. das rohe Acetylprod. an $Al_2O_3$ chromatographiert. Die PAe.-Bzl. (4: 1)-Eluate kristallisieren aus A. in Platten; $[\alpha]_D^{21}$ + 53,6° (c = 1,044 in Chlf.). Daraus durch Verseifung mit wss.-methanol. $NaHCO_3$ u. üblicher Aufarbeitung *3$\alpha$-5-Dioxykoprostan* (VI), $C_{27}H_{48}O_2$, F. 192—193° ($CH_3OH$), $[\alpha]_D^{22}$ + 47,1° (c = 1,047 in Chlf.). — *3-Keto-5-oxykoprostan* (V), $C_{27}H_{46}O_2$, F. 152—153° (aus 75%ig. A.), aus IV mit 1,19 n $CrO_3$-Eisessig-Lsg. (16 Std. Zimmertemp.) $[\alpha]_D^{22}$ + 62,3° (c = 1,216 in Chlf.). — *Cholestenon* (VIII), $C_{27}H_{44}O$, F. 80° (aus $CH_3OH$), V wurde im Hochvakuum geschmolzen u. anschließend schnell dest.; $[\alpha]_D^{22}$ + 88,1° (c = 1,248 in Chlf.). — *3$\beta$,5-Dioxykoprostancarbonat* (VII), $C_{28}H_{46}O_3$, F. 179—180°, IV wurde in Chlf. u. Pyridin auf —35° gekühlt, mit einer 20%ig. Lsg. von $COCl_2$ in Toluol versetzt u. im zugeschmolzenen Rohr 72 Std. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Nach üblicher Aufarbeitung Chromatographie an $Al_2O_3$. Die ersten PAe.-Eluate konnten nicht krist. werden. Die späteren PAe.-Bzl. (1: 1)-Fraktionen lieferten aus $CH_3OH$ Nadeln; $[\alpha]_D^{22}$ + 81,1°, + 82,5° (c = 0,752, 1,188 in Chlf.). (Helv. chim. Acta 31. 1885—90. 1/12. 1948.) HECKER. 3700

**Pl. A. Plattner, H. Heusser** und **M. Feurer**, *Über Steroide und Sexualhormone.* 157. Mitt. *Über die reduktive Aufspaltung von Steroidepoxyden mit Lithiumaluminiumhydrid.* 2. Mitt. *Eine neue Synthese der Cortico-Steroide J und O.* (156. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben einen neuen Weg zur Bereitung von 17$\alpha$-Oxysteroiden, die in der Konfiguration des Asymmetriezentrums 17 den natürlichen 17-Oxycorticosteroiden entsprechen. Die Substanzen J und O wurden nach dieser Meth. partialsynth. hergestellt. Das bereits früher synthetisierte 3$\beta$-Acetoxy-16$\alpha$,17$\alpha$-oxido-20-keto-5-allopregnan (I) (vgl. PLATTNER u. Mitarbeiter, C. 1947. E. 897) gab

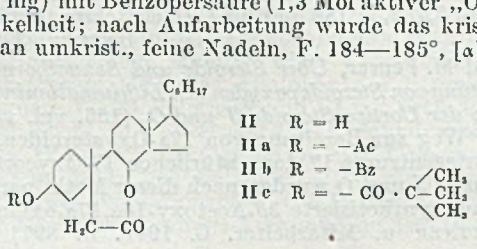
bei Red. mit $LiAlH_4$ ein Gemisch von Substanzen, aus dem sich ca. 40% *Substanz J* (*3β,17α,20β-Trioxy-5-allopregnan*, IV) in Form von IV u. in Form des *Diacetats* (IVa), ca. 20% *Substanz O* (*3β,17α,20α-Trioxy-5-allopregnan*, III) als *Diacetat* (IIIa) u. ca. 25% einer weiteren Verb. isolieren ließen, für die auf Grund der nochmaligen Red. mit $LiAlH_4$ zu Substanz J die Konst. eines *3β,20β-Dioxy-16α-17α-Oxido-5-allopregnans* (?) (II) angenommen wird. Durch die Überführung von I in die Substanzen J u. O ist gleichzeitig auch dessen Konfiguration an den Asymmetriezentren 16 u. 17 bewiesen. —




*Versuche*: (Alle FF. korr. u. im evakuierten Röhrchen bestimmt): Hydrierung von I mit $LiAlH_4$: 600 mg I in 30 cm³ Bzl. wurden tropfenweise unter Rühren zu 400 mg $LiAlH_4$ in 60 cm³ Ae. gegeben, das Reaktionsgemisch wurde 40 Min. zum Sieden erhitzt, mit W. u. 1 n $H_2SO_4$ zers., aufgearbeitet u. an 30 g $Al_2O_3$ chromatographiert. Eine wesentliche Trennung wurde nicht erreicht. Die Bzl.-Ae.-Eluate lieferten lediglich aus wss. $CH_3OH$ 79 mg *3β, 17α, 20β-Trioxy-5-allopregnan* (IV) (*Substanz J*), $C_{21}H_{36}O_3$, F. 223—224°; $[\alpha]_D^{21}$ —7,9° (c = 0,843 in Feinsprit). Alle erhaltenen Mutterlaugen wurden nun vereinigt u. mit $(CH_3CO)_2O$-Pyridin acetyliert. Die rohen Acetate wurden an 25 g $Al_2O_3$ chromatographiert, wobei folgende Substanzen erhalten wurden: a) *3β,20β-Diacetoxy-16α,17α-oxido-5-allopregnan* (IIa?), $C_{25}H_{38}O_5$, F. 160—161° (W.-$CH_3OH$), $[\alpha]_D^{21}$ + 52,6° (c = 0,679 in Aceton). b) *3β,20β-Diacetoxy-17α-oxy-5-allopregnan* (IVa), (*Substanz J-Diacetat*), $C_{25}H_{40}O_5$, F. 154—154,5° (A.-W.), $[\alpha]_D^{21}$ + 29,8° (c = 0,772 in Aceton). Daraus durch Verseifung mit methanol. KOH IV. c) *3β,20α-Diacetoxy-17α-oxy-5-allopregnan* (IIIa) (*Substanz O-Diacetat*), $C_{25}H_{40}O_5$, F. 243—244°, $[\alpha]_D^{21}$ — 30,9° (c = 0,377 in Aceton). — Red. von IIa mit $LiAlH_4$ (Ae., nach Beendigung der Rk. 45 Min. kochen): Acetylierung des Prod. u. Chromatographie an $Al_2O_3$ gab IVa (F. 147—149°). (Helv. chim. Acta 31. 2210—14. 1/12. 1948.) HECKER. 3700

## $D_2$. Naturstoffe: Hormone.

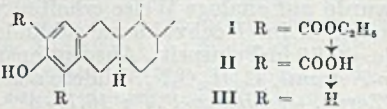
**H. Heusser, A. Segre** und **Pl. A. Plattner**, *Über Steroide und Sexualhormone.* 152. Mitt. *Über die Aufspaltung des Ringes B im 7-Keto-cholestanol durch Oxydation mit Benzopersäure.* (151. vgl. STOLL u. Mitarbeiter, C. 1948. E. 1866.) 7-Keto-cholestanol (I) sowie verschied. seiner Ester wurden durch Oxydation mit Benzopersäure in *3β,8-Dioxy7,8-secocholestan-7-säurelacton-(7 → 8)* (II) bzw. dessen Ester (IIa—IIc) übergeführt. Eine direkte Isomerisierung von II in das *8-Oxy-(7 → 3)-lacton* (III) gelang nicht; ebensowenig war es möglich IIa—IIc in das *8-Keto-(7 → 3)-lacton* überzuführen. — Vff. wollten mit der Bldg. von III die ster. Stellung der 3-Oxygruppe im Cholesterin eindeutig beweisen.



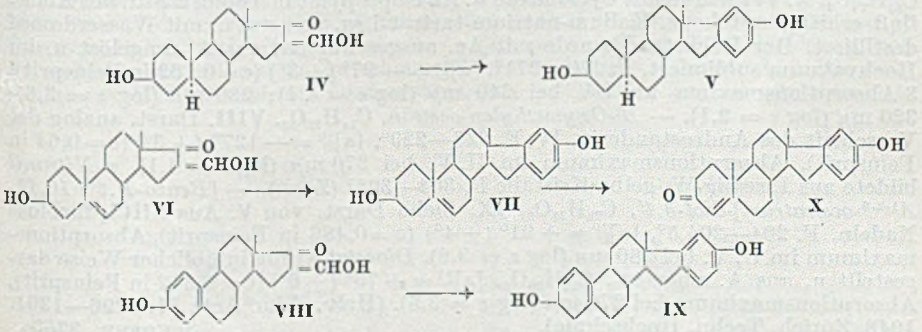

*Versuche*: (FF. korr. u. in evakuierten Röhrchen bestimmt): *3β,8-Dioxy-7,8-secocholestan-7-säurelacton-(7→8)* (II), $C_{27}H_{46}O_3$, durch 24 std. Stehenlassen von I (250 mg) mit Benzopersäure (1,3 Mol aktiver „O") in Chlf. bei Raumtemp. in der Dunkelheit; nach Aufarbeitung wurde das krist. Rohprod. (225 mg) aus Aceton-Hexan umkrist., feine Nadeln, F. 184—185°, $[\alpha]_D^{18}$ —11,2° (c = 0,784 in Chlf.). — *3-*

*Monoacetat* (**II a**), $C_{29}H_{48}O_4$, durch gleiche Behandlung von I-Acetat (1 g); 1,05 g Rohprod., aus Methanol feine Nadeln, F. 148—149°, $[\alpha]_D$ —14,6° (c = 0,818 in Chlf.). — *3-Monobenzoat* (**II b**), $C_{34}H_{50}O_4$, durch Behandlung von I-Benzoat (520 mg) wie oben; 460 mg Rohprod., aus Aceton Würfel, F. 160—161°, $[\alpha]_D^{20}$ —5,2° (c = 0,727 in Chlf.). — *7-Ketocholestanolpivalat*, $C_{32}H_{54}O_3$, durch Umsetzung von I mit Pivalinsäure (= Trimethylessigsäure)-chlorid in Pyridin bei Raumtemp. (22 Std.); aus Ae. Platten, F. 179—180°, $[\alpha]_D^{21}$ —21,3° (c = 0,593 in Chlf.). — *3β-Pivaloxy-8-oxy-7,8-secocholestan-7-säureaceton-(7 → 8)* (**II c**), $C_{32}H_{54}O_4$, durch Behandeln des vorigen Prod. (1,3 g) wie unter II angegeben; 1,42 g Rohprod., nach $Al_2O_3$-Chromatographie (mit PAe.-Bzl. 4 : 1 eluiert) aus Aceton (1 g), F. 188—190°, $[\alpha]_D^{21}$ —12,1° (c = 1,155 in Chlf.). — *3β,8-Dioxy-7,8-secocholestan-7-säure* (**IV**), durch $1^2/_2$-std. Kochen von **II a** (610 mg) mit 10%ig. methanol. KOH; die sauren Bestandteile (600 mg) wurden nach Aufarbeitung aus Aceton-W. umkrist., F. 160—163°, beim Trocknen im Hochvakuum bei 100° trat den Analysenresultaten nach Relactonisierung ein. — Bei vorsichtiger Verseifung der Ester **II a**—**II c** gelang es nie, den Lactonring zu öffnen, ohne die Estergruppierung zu verseifen. Durch vorsichtiges Zutropfen von 0,1 n NaOH zu einer Lsg. von **II a** oder **II b** in Dioxan bei 50° (Lsg. stets nur schwach alkal. gegen Phenolphthalein) wurde II erhalten. Beim gleichen Vers. mit **II c** (508 mg) konnten 300 mg **IV** neben 130 mg unverändertem **II c** isoliert werden. — *3,8-Diketo-7,8-secocholestan-7-säuremethylester*, $C_{28}H_{46}O_4$, durch Methylierung von **IV** (400 mg) mit $CH_2N_2$ in Ac. u. $CrO_3$-Oxydation in Eisessig; nach Aufarbeitung 390 mg Neutralanteile, F. 114°, $[\alpha]_D^{17}$ + 16,7° (c = 0,893 in Chlf.). — (Helv. chim. Acta **31**. 1183—88. 15/6. 1948. Zürich, E. T. H., Organ.-chem. Labor. FRUHSTORFER. 3750

**L. Ruzicka, V. Prelog** und **J. Battegay**, *Steroide und Sexualhormone*. 153. Mitt. *Über einige Benzo-perhydro-cyclopenteno-phenanthren-Derivate*. (152. vgl. vorst. Ref.) α-Oxymethylen-Derivate der Steroidketone lassen sich mit Aceton-dicarbonsäureester zu substituierten Phenol-o, o'-dicarbonsäuren kondensieren, die durch Decarboxylierung in die entsprechenden Phenole übergehen. Dem Steroidgerüst wird also ein zusätzlicher Benzolring angegliedert. α-Oxymethylen-cholestanon gab durch Kondensation mit Aceton-dicarbonsäureester den *Diäthylester* der [*Benzo-1', 2' : 2,3-cholestan*]-*ol*-(*4'*)-*dicarbonsäure-3',5'* (**I**), der zu **II** verseift u. zu **III** decarboxyliert wird.




Androstanol-(3β)-on-17-, $\Delta^{5,6}$-Androstenol-(3β)-on-17 u. Oestron reagierten mit Äthylformiat u. Na-Methylat zu den 16-Oxymethylen-Derivv. **IV**, **VI** u. **VIII**; durch Kondensation mit Aceton-dicarbonsäureester wurden daraus die Phenole **V**, **VII** u. **IX** hergestellt. Durch OPPENAUER-Oxydation ging **VII** in **X** über.




*Versuche*: *α-Oxymethylen-cholestanon-3*. Zu einer Suspension von Na-Methylat in Bzl. u. Äthylformiat gab man eine Lsg. von Cholestanon in Bzl. u. erhitzte das Gemisch 15 Min. unter Rückfluß, zersetzte mit Eis u. verd. HCl u. schüttelte mit Ae. aus. Aus $CHCl_3$-A. F. 179—180°. — [*Benzo-1',2', 2,3-cholestan-*]-*ol*-(*4*)-*dicarbonsäure*-(*3,5*). a) *Diäthylester* **I**, $C_{37}H_{56}O_5$. Ein Gemisch von Na in absol. A., Aceton-dicarbonsäure-diäthylester u. α-Oxymethylen-cholestanon-3 wurde 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das krist. Prod. wurde aus A. unter Zugabe von etwas Eisessig umkrist.; gelbliche Nadeln F. 120—121°, $[\alpha]_D^{23}$ = + 57° (± 3°) (c = 0,78 in $CHCl_3$). Absorptionsmaximum (im U. V.) bei 320 mμ (log ε = 3,8). — b) *Freie*

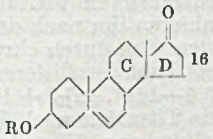
*Säure* II, $C_{33}H_{48}O_5$. I wurde mit methanol. KOH am Rückfluß verseift, mit verd. HCl angesäuert u. die ausgefallene Säure aus Aceton umkrist., F. 250—251°, $[\alpha]_D^{25}$ = +69° (± 3°) (c = 0,70 in $CHCl_3$), Absorptionsmaximum bei 320 mμ (log ε = 3,75). — [*Benzo-1',2'* : *2,3-cholelestan*]-*ol-4'*, $C_{31}H_{48}O$, III. II wurde mit Chinolin 30 Min. auf 210—235° erhitzt, mit HCl versetzt u. mit Ae. ausgeschüttelt, Rückstand im Hochvakuum sublimiert, das Sublimat in $CHCl_3$ gelöst u. über $Al_2O_3$ chromatographiert. Die erste Fraktion gab braunes Öl; die letzteren kristallinen wurden aus Aceton umkrist. u. sublimiert F. 191—192°, $[\alpha]_D^{23}$ = +65° (± 3°) (c = 0,60 in $CHCl_3$), Absorptionsmaximum bei 285 mμ (log ε = 3,5). — *16-Oxymethylen-androstanol-(3β)-on-17*, $C_{20}H_{30}O_3$ (IV). Eine Mischung von Na-Methylat in Bzl., Äthylformiat u. Androstanol-(3β)-on-17 wurde 1½ Std. stehen gelassen u. eine Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zers. mit Eis u. Schütteln mit Ae. wurde die wss. Lsg. mit konz. HCl angesäuert, das Prod. in 5%ig. KOH gelöst u. mit HCl gefällt; Aus A. umkrist. u. im Hochvakuum sublimiert. F. 223,5—225,5° (Zers.), $[\alpha]_D^{25}$ = +15° (± 8°) (c = 0,265 in Feinsprit), Absorptionsmaximum (im U. V.) bei 270 mμ (log ε = 3,9). — *p-Nitranil*, $C_{26}H_{34}N_3$ p-Nitranilin u. IV in Eisessig kurz erwärmt, u. das Deriv. aus Eisessig-W. umkrist. F. 275° (Zers.). — [*Benzo-1',2'* : *16,17-androstan*]-*diol-3β,4'*, $C_{23}H_{32}O_2$, V. IV wurde mit Aceton-dicarbonsäurediäthylester u. einer Lsg. von K in A. 6 Std. unter Rückfluß gekocht, mit W. u. verd. HCl versetzt u. mit Ae. ausgeschüttelt; nach Verdampfen des Ae. der Rückstand in $CHCl_3$ gelöst u. über $Al_2O_3$ filtriert. Da der mit $CHCl_3$ u. $CHCl_3$—$CH_3OH$ eluierte Sirup nicht kristallisierte, wurde er 35 Std. mit 10%ig. methanol. KOH verseift u. die so erhaltene Säure mit Chinolin 20 Min. auf 220° erhitzt, in Ae. aufgenommen, der Ae.Rückstand in $CHCl_3$ gelöst u. über $Al_2O_3$ chromatographiert. Nach Eindampfen der $CHCl_3$ u. $CHCl_3$—$CH_3OH$-Eluate wurde das gelbliche Prod. subl. u. aus Aceton umkrist., F. 232—233°, $[\alpha]_D^{17}$ = +27° (± 4°) (c = 0,452 in Feinsprit), Absorptionsmaximum (im U. V.) bei 280 mμ (log ε = 3,5). — Das *Diacetat von* V, $C_{27}H_{36}O_4$, wurde aus Acetanhydrid u. Pyridin bei Zimmertemp. dargestellt, aus A. umkrist. u. sublimiert, F. 156—156,5°, Absorptionsmaximum im U. V. bei 270 mμ (log ε = 3,3). — *16-Oxymethylen-Δ5·6-androstenol-(3β)-on-17*, $C_{20}H_{28}O_3$. VI wurde auf analoge Weise erhalten wie die entsprechende gesätt. Verb. aus A. umkrist. u. im Hochvakuum sublimiert, F. 238—239° (zers.), $[\alpha]_D^{17}$ = —58° (± 3°) (c = 0,75 in Feinsprit), Absorptionsmaximum im U. V. bei 265 mμ (log ε = 3,9). — *p-Nitranil*, $C_{26}H_{32}O_4N_2$, bildete aus Eisessig-W. orangefarbene Nädelchen, F. 264° (Zers.). — [*Benzo-1',2'* : *16,17-Δ5·6-androsten*]-*diol-3β, 4'*, $C_{23}H_{30}O_2$, VII. Darst. wie bei der entsprechenden gesätt. Verb. (siehe Darst. von V). VII kristallisierte aus Aceton in farblosen, glänzenden Nadeln; F. 246—247°, $[\alpha]_D^{18}$ = —54,5° (± 3°) (c = 0,596 in Feinsprit), Absorptionsmaximum im U. V. bei 280 mμ (log ε = 3,6). *Diacetat*, $C_{27}H_{34}O_4$, aus A., sublimiert im Hochvakuum; Absorptionsmaximum im U. V. bei 270 mμ (log ε = 3,3). — [*Benzo-1',2'* : *16,17-Δ4·5-androsten*]-*ol-(4')-on-3*, $C_{23}H_{28}O_2$, X. VII wurde mit Cyclohexan u. Al-Isopropylat in Toluol 2 Std. am Rückfluß erhitzt, mit konz. Kalium-natrium-tartrat-Lsg. versetzt u. mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde mit Ae. ausgeschüttelt, aus A. umgelöst u. im Hochvakuum sublimiert, F. 270—271°, $[\alpha]_D^{20}$ = —97° (± 3°) (c = 0,762 in Feinsprit), 3 Absorptionsmaxima im UV bei 240 mμ (log ε = 4,4); 280 mμ (log ε = 3,6); 320 mμ (log ε = 2,1). — *16-Oxymethylen-oestron*, $C_{19}H_{22}O_3$, VIII. Darst. analog der Vorschrift des Androstanderiv. IV, F. 228—229°, $[\alpha]_D^{20}$ = —127° (± 3°) (c = 0,64 in Feinsprit), Absorptionsmaximum im U. V. bei 270 mμ (log ε = 4,1), *p-Nitranil* bildete aus Eisessig-W. gelbe Kristalle F. 304—305° (Zers.). — [*Benzo-1',2'* : *16,17-Δ1,3,5-oestratrien*]-*diol-3,4'*, $C_{22}H_{24}O_2$, IX. Siehe Darst. von V. Aus $CHCl_3$ farblose Nadeln, F. 204—204,5°, $[\alpha]_D^{20}$ = +91° (± 4°) (c = 0,486 in Feinsprit), Absorptionsmaximum im U. V. bei 280 mμ (log ε = 3,8), *Diacetat* wurde in üblicher Weise dargestellt u. aus A. umgelöst, $C_{26}H_{28}O_4$, $[\alpha]_D^{21}$ = +75° (± 6°) (c = 0,342 in Feinsprit), Absorptionsmaximum bei 270 mμ (log ε = 3,5). (Helv. chim. Acta 31. 1296—1301. 1948. Zürich, Techn. Hochschule). SCHORRE. 3750

**E. B. Hershberg**, *Regeneration von Steroidketonen aus ihren Semicarbazonen mit Brenztraubensäure.* Vf. beschreibt eine neue Meth., nach der durch Brenztraubensäure (= B. T. S.) in essigsaurer Lsg. aus den Semicarbazonen die Ketone wiedergewonnen werden.

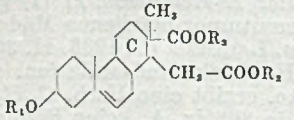
*Versuche*: (Alle F. F. korr.). *Dehydroisoandrosteron-acetat* (I); *Austausch des Semicarbazons mit Na-Salz der Brenztraubensäure.* 10 g des Semicarbazons von I in 30 cm³ Eisessig wurden auf 110° erwärmt u. mit einer Lsg. von 32 g wasserfreien Na-Acetat u. 7 g 50%ig. wss. B. T. S. in 15 cm³ heißer Essigsäure versetzt. In 35 Min. wurde in die am Rückfluß (105—110°) kochende Lsg. 100 cm³ W. zuge-

tropft u. auf 0° abgekühlt, F .170,2—170,9°. Ausbeute 8,28 g (97,2%); *Austausch des Semicarbazons mit B. T. S.* Zu einer Suspension von 10 g des Semicarbazons von I in 50 cm³ heißer Essigsäure u. 25 cm³ heißen W. wurden 7 g 50%ig. B. T. S. zugegeben u. am Rückfluß erhitzt. Nach 15 Min. wurde in 10 Min. 75 cm³ W. zugetropft u. die Lsg. auf 0° abgekühlt, F. 170,0—170,7°, Ausbeute 7,90 g (92,5%). *Isoandrosteron* (II). Eine Suspension von 1 g II-Semicarbazon in 15 cm³ Essigsäure, 15 cm³ W., 0,78 g 50%ig. B. T. S. u. 0,37 g Na-Acetat wurde eine Std. am Rückfluß erhitzt u. 20 cm³ W. zugesetzt u. abgekühlt, F. 170—172,5°, Ausbeute 0,65 g. *Dihydrotestosteron* (III). Zu einer Lsg. von 0,75 g des Semicarbazons von III in 5 cm³ Essigsäure wurden 0,59 g 50%ig. B. T. S. u. 0,28 g Na-Acetat zugegeben u. eine Std. am Rückfluß gekocht. Beim Verdünnen mit W. wurden 0,59 g (94%) III gewonnen. Aus Aceton-Ligroin F. 180—181,5° (83%). *$\Delta^5$-Pregnen-3-ol-20-onacetat* (IV). 2 g des Semicarbazons von IV in 10 cm³ Essigsäure wurden mit 1,4 g 50%ig. B. T. S. u. 0,64 g Na-Acetat versetzt u. am Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von W. erhielt man 1,70 g (100%) IV. Aus Methanol glänzende Blättchen vom F. 147—149° (88%). *$\Delta^5$-Norcholesten-3-ol-25-on-acetat* (V). 2 g des Semicarbazons von V wurden 10 Min. in einer Lsg. aus 12 cm³ Essigsäure, 3 cm³ W., 1,14 g B. T. S. u. 0,52 g Na-Acetat erhitzt; es wurde dann W. zugetropft u. weitere 30 Min. am Rückfluß gekocht. Durch Zugabe von 17 cm³ W. wurden 1,76 g (99%) V erhalten. Aus verd. Essigsäure, weiße, glänzende Blättchen vom F. 139,5—141° (96%). *$\Delta^4$-Cholesten-3-on* (VI). 5 g des Semicarbazons von VI wurden in einer Lsg. aus 25 cm³ Essigsäure, 3,1 g 50%ig. B. T. S., 5 cm³ W. suspendiert u. nach 10 Min. Kochen am Rückfluß mit 25 cm³ W. versetzt u. abgekühlt. Das Öl wurde in 50 cm³ W. gelöst u. aufgekocht. Ausbeute 4,25 g (97%). Aus Aceton-Methanol Prismen vom F. 79—80°. *$\Delta^4$-Androsten-3,17-dion-disemicarbazon* (VII), $C_{21}H_{32}N_6O_2 \cdot CH_3COOH$. Aus Androstendien (VIII) in Essigsäure mit Semicarbazidhydrochlorid. Ausbeute 91%. Kein definierter F. *Androstendiondioxim* (IX), $C_{19}H_{28}N_2O_2$. Aus VIII mit Hydroxylamin. Ausbeute: 95%. Aus 50%ig. A. u. Methanol, F. 229—230°. Mit B. T. S. wurde aus IX in 78%ig. Ausbeute VIII wiedergewonnen. *Progesterondioxim* (X), $C_{21}H_{32}N_2O_2$. Aus A. F. 247—256°. Mit B. T. S. in 77%ig. Ausbeute *Progesteron* vom F. 126—128,5°. *Oxim des Dehydroisoandrosteronacetats* (XI), $C_{21}H_{21}NO_3$. In 75%ig. Ausbeute wurde aus XI mit B. T. S. Dehydroisoandrosteronacetat wiedergewonnen. (J. org. Chemistry 13. 542—46. Juli 1948.) SCHORRE. 3750

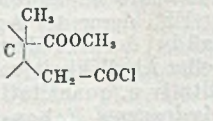
**E. B. Hershberg, Erwin Schwenk** und **Elsie Stahl**, *16-$^{13}$C-Dehydroisoandrosteronacetat.* Vff. beschreiben eine Synth. von *Dehydroisoandrosteron* (I), die zum Einbau von isotopem C (verwendet wurde $^{13}$C) am $C_{(16)}$ geeignet ist. — Ausgehend von n. *Dehydroisoandrosteronacetat* (Ia) wurde mittels KOJ-Oxydation *3β-Oxyätiobiliensäure* (II) dargestellt, die durch Veresterung mit Diazomethan, Partialhydrolyse u. Umsetzung mit $SOCl_2$ in den *3-Acetoxyätiobiliensäure-16-chlorid-17-methylester* (III) übergeführt wurde. Durch Umsetzung von III mit $^{13}$C-markiertem Diazomethan nach ARNDT-EISTERT wurde der *3-Acetoxyätiobilien-16-homosäureamid-17-methylester* (IV), erhalten, der nach Verseifung, Reacetylierung u. Pyrolyse 16-$^{13}$C-markiertes Ia lieferte. — Ein neues, bei der KOJ-Oxydation von Ia auftretendes jodhaltiges Zwischenprod. wurde isoliert u. untersucht. Die Darstellung von $^{13}$C-markiertem Diazomethan aus $K^{13}CN$ oder $Na^{13}CN$ wird beschrieben.



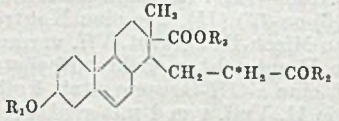
I R = H
Ia R = Ac



| | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ |
|---|---|---|---|
| II | -H | -H | -H |
| IIa | -H | $-CH_3$ | $-CH_3$ |
| IIb | -H | -H | $-CH_3$ |
| IIc | -Ac | -H | $-CH_3$ |



III



| | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ |
|---|---|---|---|
| IV | -H | -OH | -H |
| IVa | -Ac | $-NH_3$ | $-CH_3$ |

*Versuche* (FF. korr.): *3β-Oxyätiobiliensäure* (II), F. 250—252° (Zers.) durch Oxydation von Ia mit KOJ in $CH_3OH$ bei 8—12°; der nach dem Ansäuern mit HCl erhaltene Nd. wurde mit methanol. KOH verseift, das in $CH_3OH$ schwer lösl. K-Salz nach Erkalten abgesaugt. Nach Ansäuern mit HCl freie Säure; aus verd. Methanol Prismen. Bei der Oxydation fiel, bes. bei raschem Zusatz der Jodlsg., ein hellgelber Nd. aus $C_{21}H_{23}O_3J_2$ (Rohprod.), F. 172—173° (Zers.), 50% (Ausbeute); Umkrist. aus Methanol erniedrigt den Jodgeh. u. den F. (164—166°, Zers.). Behandlung mit Zn-Staub in Eisessig lieferte Ia, F. u. Misch-F. 168—170°. *Dimethylester* (IIa), aus II mit Diazomethan in Methylenchlorid. *17-Halbester* (IIb), F. 180—190°, aus IIa durch 1std. Kochen mit wss.-methanol. $K_2CO_3$-Lsg., Abdest. des $CH_3OH$, Verdünnen mit W., Weiterkochen (24 Std.), bis das Verseifungsprod. in W. lösl. war u. Ansäuern mit HCl. *17-Halbester-3-acetat* (IIc), F. 170—171,5°, aus IIb mit Acetanhydrid in Eisessig bei 96°; aus verd. Aceton. — *3-Acetoxyätiobiliensäure-16-chlorid-17-methylester* (III), F. 136—137°, aus IIc mit $SOCl_2$ bei Raumtemp.; aus Hexan Kristalle. — *3-Oxyätiobiliensäure-16-methylester*, F. 183—184°, aus 3-Oxyätiobiliensäure u. $CH_3OH$ unter Zusatz von wenig Acetylchlorid; bei Raumtemp. (24 Std.); aus Aceton-Bzl. $[\alpha]_D$ — 57,3° (absol. A.). *3-Oxyätiobilien-17-säure-16-carbinol* $C_{19}H_{28}O_3$ aus dem vorigen durch Red. mit Na in n-Butanol; aus verd. Aceton oder Essigester F. 207—209,5°. *3-Acetoxyätiobilien-17-säure-16-carbinol-lacton*, $C_{21}H_{30}O_4$ durch 1 std. Kochen des vorigen mit Acetanhydrid; aus Aceton-Ligroin F. 186—188°, $[\alpha]_D^{25}$ —65,1° (Dioxan). Die Verb. ist ein Isomeres des Dehydroisoandrololactonacetats von LEVY u. JACOBSEN (J. biol. Chemistry 171. [1947.] 71 der Misch-F ergibt eine starke Depression. *3-Acetoxyätiobilien-16-homosäureamid-17-methylester* (IVa) durch Umsetzung von III mit $^{13}C$-maskiertem Diazomethan (s. u.) in Ae. (über Nacht bei —5°), Abdest. des Lösungsm., Aufnehmen in A. u. Kochen mit einer $AgNO_3$-Lsg. in konz. Ammoniak ($1^1/_2$ Std.); Aufarbeitung lieferte IVa, F. 161—163,5° in 83% Ausbeute. (In größeren Ansätzen erniedrigt sich die Ausbeute). *16-$^{13}C$-Dehydroisoandrosteronacetat* (Ia) durch Verseifen von IVa mit 10% methanol. KOH (1std. Kochen) zur freien *16-Homosäure* (IV) (aus Methanol F. 248—249,5°), Überführen von IV in das acetylierte Anhydrid durch 10std. Kochen in Acetanhydrid-Eisessig 1 : 15 u. anschließender Pyrolyse bei 250—265° (15 Min., 15 mm Hg); das Prod. wurde bei 0,5—2 μ dest. u. Ia als Semicarbazon isoliert. (18—32% Ausbeute). Nach Hydrolyse des Semicarbazons F. 168—169,5°. $^{13}C$-markiertes Diazomethan wurde in folgender Weise dargestellt: $Na^{13}ClN$ oder $K^{13}CN$ wurde mit Chrom-II-salz in wss. Lsg. unter $H_2$-Atmosphäre zu Methylamin red., dieses in das Chlorhydrat übergeführt u. aus n-Butanol umkristallisiert. Unter Verwendung von $^{13}C$-markiertem Methylaminchlorhydrat wurde in üblicher Weise zu Nitrosomethylharnstoff u. daraus zu Diazomethan dargestellt; Ausbeute 30% bezogen auf NaCN. (Arch. Biochemistry 19. 300—10. Nov. 1948. Bloomfield, N. J., Schering Corp., Chem. Res. Div.)

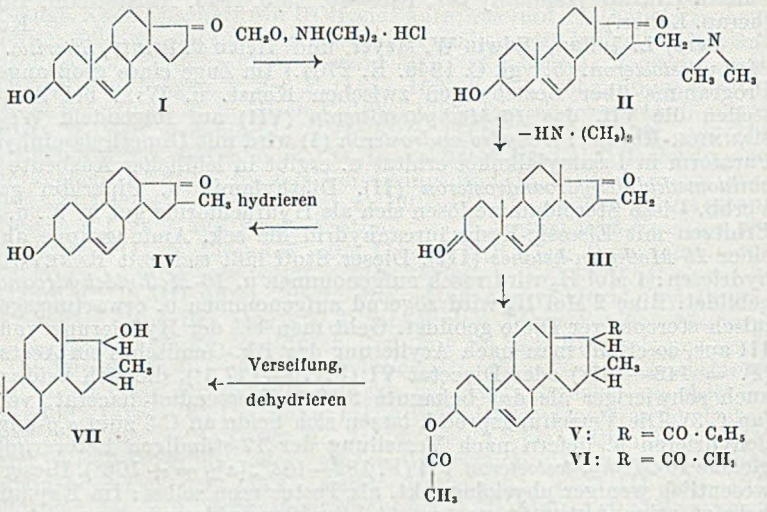
FRUHSTORFER. 3750

**Elizabeth Dingemanse, Leonora G. Huis in't Veld** und **S. Lore Hartogh-Katz,** *Isolierung eines neuen Androstenol-3(α)-on-17 aus dem Urin eines Patienten mit Nebennierencarcinom.* Zur Isolierung des von DINGEMANSE u. Mitarbeiter (J. clin. Endocrinol. *6.* [1946] 535) im Urin eines Patienten mit Nebennierencarcinom entdeckten 17-Ketosteroid, hier *17-Ketosteroid II* (I) genannt, neutralisieren Vff. 2 l Urin eines von einem Nierentumor befallenen Mädchens, extrahieren ihn nach der Meth. von DINGEMANSE u. LAQUEUR (C. 1938. II. 3560) u. reinigen ihn durch chromatograph. Analyse u. Hochvakuumdestillation. Mehrfaches Umkristallisieren aus wss. $CH_3OH$ u. PAe. ergibt eine Verb. $C_{19}H_{28}O_2$, F. 140,5—141°, $[\alpha]_D$ + 121 ± 3°, die mit Digitonin in 80%ig. A. keine Fällung zeigt. Die Titration nach ROSENMUND-KUHNHENN beweist die Anwesenheit einer Doppelbindung. Einw. von $NH_2OH$ ergibt ein *Monoxim* vom F. 109—113°. Ein Acetat konnte in reiner Form nicht isoliert werden. Wird I bei Raumtemp. mit HCl behandelt, so erhält man nach Trennung durch chromatograph. Analyse eine Verb. $C_{19}H_{28}OCl$, F. 151—152° u. eine andere vom F. 140—141°. Letztere erweist sich als *Dehydro-iso-androsteron* (= *$\Delta^5$-Androstenol-3(β)-on-17*) (II), wie eine Kontrolle der FF., derer der Acetate u. der entsprechenden Misch-FF. ergibt. Vff. vermuten, daß bei der HCl-Einw. auf I über ein Chlorketon II entsteht, u. nehmen bei struktureller Ähnlichkeit von I u. II an, daß in I am $C_3$ eine α-OH-Gruppe sitzt. I gibt qualitativ u. quantitativ die gleiche PINCUS-Rk. wie II. Vgll. von I mit synthet. *Δ5,6-Androstenol-3(α)-on-17* sowie mit *Δ4,5-Androstendion* (nach Anwendung der OPPENAUERschen Oxydationsmeth. auf I), um die Lage der Doppelbindung in I sicherzustellen, verliefen negativ. Vff. schließen daraus, daß I ein Iso-Steroid ist, wenn I auch bei der Titration nach

ROSENMUND-KUHNHENN nur 2 Äquivalente $Br_2$ addiert, während die bisher nur als synthet. Prodd. bekannten Iso-Steroide bei der $Br_2$-Addition Tribromide geben sollten. (Nature [London] 161. 848—49. 29/5. 1948. Amsterdam, Univ., Pharm.-therap. Labor.) KOTHE. 3750

**Percy L. Julian, Edwin W. Meyer** und **Helen C. Printy**, *Sterine.* 6. Mitt. *16-Methyltestosteron.* (5. vgl. C. 1948. E. 2704.) Im Zuge eines groß angelegten Vers.-Programms über Beziehungen zwischen Konst. u. Wrk. bei Steroidhormonen stellen die Vff. das *16-Methyltestosteron* (VII) auf folgendem Wege über eine MANNICH-Rk. her: *Dehydro-androsteron* (I) wird mit Dimethylaminhydrochlorid u. Paraform in Isoamylalkohol erhitzt u. ergibt in leidlicher Ausbeute *16-Dimethylaminomethyl-dehydroandrosteron* (II). Diäthylamin u. Piperidin geben analoge Verbb. Diese Steroidamine lösen sich als Hydrochloride gut in W. u. spalten beim Erhitzen mit Eisessig-Essigsäureanhydrid die sek. Aminogruppe ab unter Bldg. einer *16-Methylen-ketones* (III). Dieser Stoff läßt sich mit RANEY-Ni stufenweise hydrieren: 1 Mol $H_2$ wird rasch aufgenommen u. *16-Methyldehydroandrosteron* (IV) gebildet. Eine 2 Mol $H_2$ wird zögernd aufgenommen u. erwartungsgemäß ein Gemisch stereomerer Diole gebildet. Geht man bei der Hydrierung vom Acetat von III aus, so erhält man nach Acylierung des Rk.-Gemisches ein Acetat-Benzoat II (F. = 148—151°) oder Diacetat VI (F. 175—177,5°), die sich beide partiell, wenn auch schwieriger als das bekannte 3,17-Androstendiol-diacetat, verseifen lassen (an C 3). Die Verseifungsprodd. lassen sich beide an C 3 zum $\alpha,\beta$-ungesätt. Keton dehydrieren u. liefern nach Verseifung der 17-ständigen Estergruppe beide das gleiche *16-Methyl-testosteron* VII (F. 182—184°, $[\alpha]_D = +106°$). Dieser Stoff ist nun wesentlich weniger physiolog. akt. als Testosteron selbst: Im Kapaunenkammtest beträgt seine Aktivität nur ca. $^1/_{10}$, im Samenblasentest nur etwa $^1/_9$—$^1/_{10}$ der letzteren. — Eine ausführlichere Unters. der ster. Verhältnisse der neuen Stoffgruppe u. eine Ausdehnung der MANNICH-Rk. auf weitere Steroidketone u. weitere Umsetzungen der Rk.-Prodd. mit akt. Methylenverbb. behalten sich die Vff. vor. *Verss.*: II; I, Paraformaldehyd, Dimethylaminhydrochlorid werden in Isoamylalkohol unter Rückfluß gekocht. Rasche Auflsg., alsbaldige Abscheidung von krist. Stoffen, die durch Stehen bei +5° begünstigt wird. Der Nd. wird in verd. HCl gelöst, mit Ae. von Neutralteilen befreit, die Lsg. dann alkal. gemacht u. ausgeäthert. Aus dem gewaschenen, konz u. mit PAe. versetzten Ae.-Extrakt krist. rohes II F. aus Ae./PAe. 173—174,5°, $[\alpha]_D^{27}$ —62,3°, $C_{22}H_{35}O_2N$-Hydrochlorid: 242—243,5°, $[\alpha]_D^{27}$ +15,1° (Wasser), $C_{22}H_{36}O_2NCl$. — Analog zu II entsteht aus I mit Diäthylaminhydrochlorid *16-Diäthylaminomethyl-dehydroandrosteron*, (IIa), $C_{24}H_{39}O_2N$, F. 142°, u. mit Piperidinhydrochlorid *16-Piperidylmethyldehydroandrosteron* (IIb), $C_{25}H_{39}O_2N$, F. 175,5—177,5°. — *16-Methylen-dehydroandrosteron* (III): rohes II wird mit Eisessig u. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt. Einengen im Vakuum, Versetzen mit W. u. Extraktion mit Ae., der mit 10%ig. NaOH u. W. gewaschen wird. Aus dem getrockneten u. konz. Ae. kristallisiert bei PAe.-Zugabe rohes III aus, F. aus Ae./PAe. 160—165°, $C_{22}H_{30}O_3$ (3-Acetat!), $[\alpha]_D^{27}$ —57,5° (Chlf.), Absorptionsmaximum bei 228 m$\mu$ ($\log \varepsilon = 3,9$). — *Acetat von* IV: Acetat von III, F. 160—165°, wird in A. mit RANEY-Ni bei n. Druck u. 30° hydriert, bis 1 Mol $H_2$ aufgenommen sind. Nach Abzentrifugieren des Ni-Nd. u. Abdest. des A. unter Vakuum Rückstand, aus Ae./PAe., F. 137—143°, öfteres Umkristallisieren aus Methanol schwere Nadeln, F. 144—146°, $[\alpha]_D^{27}$ 1° (Chlf.), $C_{22}H_{32}O_3$. Semicarbazon: F. 243—245°, $C_{23}H_{35}O_3N_3$. — *3$\beta$-Acetoxy-17-benzoyloxy-16-methyl-$\Delta^5$-androsten*: III-Acetat wird in A. mit frischem RANEY-Ni bei 4 at $H_2$-Druck u. 25—30° reduziert. Die vom Katalysator befreite Lsg. wird mit der gleichen Lsg. eines Parallelvers. vereinigt, der A. im Vakuum bei Wasserbad-Temp. abgedampft u. die letzten Spuren A. durch Abdest. mit Bzl. im Vakuum entfernt. Rückstand wird in Bzl. gelöst. mit 30 cm³ Pyridin u. einer Lsg. von Benzoylchlorid in Bzl. versetzt u. über Nacht weggestellt. Nach dem Verdünnen mit W. wird mit Ae. ausgeschüttelt, der mit W., verd. HCl u. W. gewaschen u. abdest. wird. Rückstand wird mit Dampf dest., in Ae. aufgenommen, mit verd. NaOH u. W. gewaschen, Ae. aus Extrakt abgedampft, Rückstand aus Methanol krist., V, F. 125—147°, gereinigt 148—151°, glitzernde weiße Plättchen, $[\alpha]_D^{27}$ +11,1° (Chlf.), $C_{29}H_{38}O_4$. — *Diacetat* (VI): Das wie bei V isolierte rohe Hydrierungsprod. wird mit Pyridin-Essigsäureanhydrid acetyliert, Rohprodukt F. 165—175°, aus Ae./PAe. F. 175—177,5°, $[\alpha]_D^{27}$ —39,9°, $C_{24}H_{36}O_4$. — *17-Benzoat von* VII: V wird in Methanol gelöst u. mit methanol. KOH versetzt, 25 Min. unter Rückfluß sd., einengen unter Vakuum, glitzernde weiße Plättchen, F. 152—154°, $[\alpha]_D^{27}$ 13,4°, $C_{27}H_{36}O_3$ = *3$\beta$-Oxy-17-benzoyloxy-16-methyl-$\Delta^5$-androsten*, daraus VII-*Benzoat*, weiße Prismen, F. 223—225,5°, $[\alpha]_D^{27}$ +150,6°, $C_{27}H_{34}O_3$. —

*16-Methyltestosteron*, VII: VII-Benzoat mit methanol. KOH verseifen, Rohprod. F. 175—182°, aus Aceton Prismen vom F. 182—184°, $[\alpha]_D^{27}$ + 106° (Chlf.), $C_{20}H_{30}O_2$.




*Propionat*, durch Erhitzen mit Propionsäureanhydrid auf dem Wasserbad, F. 138 bis 140,5°, $C_{23}H_{34}O_3$. — *3β-Oxy-17-acetoxy-16-methyl-Δ⁵-androsten*: Diacetat VI wird mit methanol. KOH partiell verseift. Aus Methanol glitzernde Plättchen, F. 164,5 bis 168,5°, die unter Vakuum gebundenes Lösungsm. abgeben, $[\alpha]_D^{27}$ —36,7° (Chlf.), $C_{22}H_{34}O_3$. — *Acetat von* VII: aus obigem Monacetat F. 150—160°, aus Ae./PAe. kein scharfer F., offenbar Isomerengemisch. Die Analyse stimmt auf $C_{22}H_{32}O_3$. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3872—75. Nov. 1948. Chicago, Illinois; Research Laboratories of the Glidden Company, Soya Products Division.) DANNENBAUM. 3750

**L. Wilds** und **William B. McCormack**, *Die Hexahydroderivate des meso-Hexöstrols*. (Vgl. C. 1949. II. 663.) Da die wirksamen Formen der synthet. Östrogene, das *trans-Diäthylstilböstrol* u. *meso-Hexöstrol* (I) der Konfiguration des Östradiols entsprechen, ist das noch ähnlichere *Hexahydrohexöstrol* (II) von Interesse. Die Hydrierung des I-monobenzoats liefert keine teilhydrierte Verbindung. Nach der Meth. von MUSSER u. ADKINS (C. 1938. II. 307), nach der Phenole, nicht aber Phenoläther mit Cu-Chromit hydriert werden, gelingt die Hydrierung von I-monomethyläther u. das Rohhydrierungsprod. gibt oxydiert in bis zu 62% Ausbeute das erwartete Methoxyketon (IV), das sich mittels $CH_3MgJ$ entmethylieren läßt. Entmethyliert man auf dieselbe Weise das Rohhydrierungsprod, so erhält man *cis* u. *trans-dl-m-3-[p-Oxyphenyl]-4-[4'-oxycyclclohexyl]-hexan* (II), durch Ausschütteln mit CLAISEN-Alkali u. durch Krist. getrennt. Die cis-trans-Zuordnung auf Grund der Weiterhydrierung zum Dodekahydrohexöstrol ist nicht möglich, da dabei ein Gleichgewicht zwischen den Isomeren besteht. Die trans-Form erhält man bei Hydrierung von IV unter neutralen Bedingungen, im sauren Medium an $PtO_2$ hauptsächlich die cis-Form. Durch Oxydation des Phenolalkohols (II) als Monobenzoat erhält man nach vorsichtiger alkalischer Verseifung das Phenolketon (VI), das zur Selbstkondensation neigt. Östrogen an Ratten wirkt trans-II mit 10 γ-gegenüber I mit 1 γ-, cis-II ist mit 200 γ unwirksam. Einige Stufen einer nicht zu Ende geführten II-Synthese aus α-(4-Oxycyclohexyl)-buttersäure u. Anisol werden beschrieben.

Versuche: *meso-Hexöstrolmonomethyläther* (III), Darst. nach BRETSCHNEIDER u. Mitarbeitern, (C. 1942. I. 2779) (72%), $Kp._{0,7}$ 200—210°, F. 119—120°; Benzoylderiv., $C_{26}H_{28}O_3$, nach SCHOTTEN-BAUMANN in Dioxan, Nadeln aus A.-Bzl. (4:1), F. 145 bis 146°. — *dl-m-3-[p-Methoxyphenyl]-4-[4'ketocyclohexyl]-hexan* (IV), $C_{19}H_{28}O_2$ (m wird hier im Namen gebraucht, um zu zeigen, daß sich die Verb. vom *meso-Hexöstrol* ableitet). III in Methanol mit RANEY-Ni gekocht, Methanol entfernt, getrocknet, in gereinigtem Dioxan mit Cu-Chromat, 280—300 at $H_2$ (bei 200 at Anfangsdruck schlechte Ausbeute), auf 240°/420—490 at, nach 1—6 Std. u. 100—140% der theor. $H_2$-Aufnahme durch Vakuum-Dest. aufgearbeitet, Öl in Eisessig mit $CrO_3$ 30 Min. bei 15—20° behandelt, Methanol zu, Lösungsm. im Vakuum abdest., mit warmem

W. gewaschen u. in verd. HCl u. Ae. aufgenommen, Ae.-Rückstand mit Semicarbazid u. Pyridin in A. 20 Min. erhitzt, nach Verd. mit W. *Semicarbazon*, $C_{20}H_{31}O_2N_3$ [40—52%], gereinigt durch sd. W. u. Umkrist. aus viel A., Blättchen, F. 208—209° (Zers.); 1 g Semicarbazon mit wss. Oxalsäure 5 Std. am Rückfluß gespalten, ausgeäthert, [97%] **IV**, aus PAe. (40—60°) F. 62—63,5°, Kp.$_1$ 182 bis 190°; ohne Semicarbazonherst. kann **IV** durch Dest., Kp.$_{0,4}$ 140—160°, rein gewonnen werden [53%]. — *Entmethylierungsversuche.* **III** mit Pyridinhydrochlorid 40 Min. auf 210° gibt quantitativ **I**, F. 180—184°. — **III** mit $CH_3MgJ$ in Ae. 1½ Std. auf 170—180° gibt [87%] **I**, F. 179,5—181,5°. — **IV** mit Pyridinhydrochlorid bei 200—215° zu 80—90% entmethyliert, krist. nicht, auch nicht als Benzoat oder Dinitrobenzoat. — *dl-m-3-[p-Oxyphenyl]-4-[4'-oxycyclohexyl]-hexan* (**II**), $C_{18}H_{29}O_2$, aus **III** durch Red. wie oben, Dest. des Lösungsm., $CH_3MgJ$ in Ae. zu, Ae. bei 115° vertrieben u. 2½ Std. auf 185—195° (85% der theor. Gasmenge aufgefangen), zers. mit Eis u. verd. HCl, ausgeäthert, Ae. mit 5%ig. KOH gewaschen (es löst sich **II** neben wenig **I** u. kann über die Benzoate gewonnen werden), dann 8—10mal mit CLAISON-Alkali (40%ig. KOH u. Methanol, 1:1) extrahiert, nach Ansäuern aus Bzl. cis-**II** [6%] aus Bzl. bzw. 50%ig. A. Blättchen F. 183—184°, aus der Bzl.-Lsg. rohes trans-**II**, Monobenzoat-Herst. u. Wiederverseifung, Nadeln aus Bzl., F. (nach Trocknen bei 90° zur Entfernung des Krist.-Bzl.) 134—135°; existiert mindestens in 2 polymorphen Formen, durch Aufbewahren Übergang in F. 143—147°, durch Vakuumsublimation F. 128—129,5°, verfestigt, wieder schm. bei 132—134°. Misch-F. mit der Verb. von UNGNADE u. TUCKER (C. **1948**. E. 2716) 130—133°. UV-Spektrum in 95%ig. A., Maxima 224,5 m$\mu$ ($\log E = 3{,}95$) u. 279 m$\mu$ (3,24), Minimum 245 m$\mu$ (2,12). *cis-II-monobenzoat*, $C_{25}H_{32}O_3$, aus PAe. F. 68,5—70° (einmal F. 103,5—105°); *trans-II-monobenzoat*, aus PAe.-Bzl. (4:1) F. 129,5—130,5°, nach Chromatographie an $Al_2O_3$ F. 130,5—131,5°; UV-Spektrum (95%ig. A.) Maximum 232 m$\mu$ ($\log E = 4{,}28$). *cis-II-Dibenzoat*, $C_{32}H_{36}O_4$, mit Benzoylchlorid in Pyridin bei 90°, Pulver aus Methanol F. 134,5—135,5° (polymorphe Form, F. 121,5—123°); *trans-II-dibenzoat*, $C_{32}H_{36}O_4$, aus A. F. 142—143°. — **II** aus **IV**: **IV** in A. mit Pd-Kohle, darauf ADAMS-$PtO_2$ hydriert, Öl mit $CH_3MgJ$ 2 Std. auf 170—180°, Extraktion mit CLAISEN-Alkali, F. 122—124°, über das Benzoat gereinigt, F. 129—129,5°. — **IV** in Eisessig mit etwas HCl an $PtO_2$ hydriert, Öl entmethyliert, aus Bzl. F. 182—184°. — *Perhydro-meso-hexöstrol*: aus cis- oder trans-**II** mit RANEY-Ni in A. bei 210°/360 at, jeweils aus Ae. Krist., umkrist. aus A. oder Essigester F. 169° (trans-trans?) u. aus den Mutterlaugen mit Bzl.-PAe. das andere Perhydro-**I**, aus Bzl. F. 123—124°. — **IV**-*Benzoat* (**V**), $C_{25}H_{30}O_3$, das Gemisch von cis u. trans-**II**-monobenzoat mit $CrO_3$ in Eisessig wie oben oxydiert, nach Abdest. des Lösungsm. mit Ae. u. verd. Säure extrahiert, aus Bzl.-PAe. bzw. Methanol F. 112,5—133,5°; UV-Spektrum (95%ig. A.) Maximum 231 m$\mu$ (4,28). — *dl-m-3-[p-Oxyphenyl]-4-[4'-ketocyclohexyl]-hexan* (**VI**), $C_{18}H_{26}O_2$, aus **V** mit 5%ig. methanol. KOH, nach 15 Min. Stehen bei Zimmertemp. ist alles gelöst, neutralisiert, ausgeäthert, Kp.$_{0,2}$ 170—180° [87%], aus Bzl.-PAe. F. 104—105°; UV-Spektrum (95%ig. A.) Maximum 248 m$\mu$ (2,5). — *α-[4-Oxycyclohexyl]-buttersäure* (**VII**), $C_{10}H_{18}O_3$ aus α-[p-Oxyphenyl]-buttersäureäthylester mit RANEY-Ni in abs. A. bei 180—185° u. 320—350 at. Nach Verseifung 35% aus Bzl.-A. F. 122—124° u. 62% eines Gmisches, F. 88—105°. — *α-[4-Oxycyclohexyl]-p-methoxybutyrophenonbenzoat* (**VIII**), $C_{24}H_{28}O_4$, aus **VII** (F. 120—122°) in Eisessig u. Pyridin mit Acetylchlorid, das rohe Acetoxyderiv. mit $SOCl_2$ in Bzl. in das Säurechlorid überführt u. dies mit Anisol u. $SnCl_4$ in Bzl. bei Zimmertemp. kondensiert, das rohe Acetoxyderiv. verseift u. benzoyliert, nach Extraktion mit Essigester Nadeln oder Blättchen aus Methanol, F. 84—88° [52%]. — *3-[p-Anisyl]-4-[4'-oxycyclohexyl]-hexanol-(3)*, $C_{19}H_{30}O_3$: **VII** verseift, in Bzl. getrocknet u. in Bzl. mit $C_2H_5MgBr$ 5 Std. gekocht; nach 6 Monaten Krist. aus Bzl. [65%], aus Bzl.-PAe. F. 110—111°. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 4127—32. Dez. 1948. Wisconsin, Univ. Lab. of Organ. Chem.) W. WUNDERLICH. 3750

**W. Klyne, B. Schachter** und **G. F. Marrian**, *Die Steroide im Harn trächtiger Stuten.* 1. Mitt. *Eine Methode zur Extraktion von Steroidsulfaten und die Isolierung von $\Delta^{16}$-(Allopregnenol-3β-on-(20)-sulfat.* (Vgl. auch C. **1949**. I. 207.) Vff. beschreiben ein verbessertes Verf. zur Isolierung von Steroidsulfaten aus Harn, basierend auf der früher von SCHACHTER u. MARRIAN (vgl. C. **1939**. II. 2938) mitgeteilten Methode. Es konnte *$\Delta^{16}$-Allopregnenol-3β-on-(20)* isoliert u. als *p-Toluidin-* sowie *K-Salz* identifiziert werden.

Versuche (FF. korr.): Das Rohprod. (12,3 g aus 22,2 l Urin), erhalten nach SCHACHTER u. MARRIAN (*l. c.*), wurde in 90 cm³ sd. W. gelöst u. mit 90 cm³ gesätt.

K-Acetatlsg. versetzt. Der Nd. wurde nach Erkalten abzentrifugiert, mit K-Acetatlösung gewaschen u. in Butanol gelöst; der nach Waschen mit W. u. Eindampfen verbleibende Rückstand wurde in 140 cm³ sd. W. gelöst, die Lsg. wurde auf 0° abgekühlt u. der hierbei erhaltene Nd. wurde mehrmals mit sd. Aceton extrahiert. Die Acetonextrakte gaben nach Einengen u. Kühlen auf 0° einen Rückstand (I). — *$\Delta^{16}$-Allopregnenol-3β-on-(20)* (II)-*sulfat, p-Toluidinsalz*, aus I durch Kochen mit p-Toluidinhydrochlorid in wss. Lsg.; aus W. F. 195—197°; $[\alpha]_D^{19}$ + 31,7° (c = 3; Chlf.). — II-Sulfat, K-Salz, $C_{21}H_{31}O_5SK$, aus vorst. p-Toluidinsalz nach Behandlung mit KOH; aus W. u. A. F. 244—245° (Zers.). — II, $C_{21}H_{32}O_2$, durch Erhitzen von I mit 2 n HCl auf dem Wasserbad. Nach Extraktion mit Ae. aus A. F. 205—207°; $[\alpha]_D^{17}$ + 50,2 ± 4,2° (c = 1,4; A.). *Acetat*, $C_{23}H_{34}O_3$, aus vorst. Verb. durch Erhitzen mit Acetanhydrid in Pyridin; aus ca. 50% A. F. 165—166,5°; $[\alpha]_D^{22}$ + 33,9° (c = 1,4; Chlf.); UV-Maxima (in A., etwas Ae. enthaltend) bei 240 mμ (log ε = 3,95) u. 320 mμ (log ε = 1,78). — II-*Acetat-16,17-epoxyd*, aus vorst. Verb. durch Behandlung mit Perbenzoesäure, F. 185—187°. (Biochemic. J. 43. 231—34. 1948. Dep. of Biochem., Univv. of Toronto and Edinburgh.) FRUHSTORFER. 3750

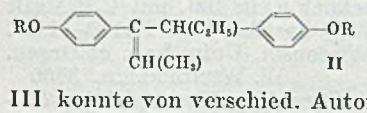
**W. Klyne**, *Die Steroide im Harn trächtiger Stuten.* 2. Mitt. *Isolierung von Urandiolsulfat.* (1. vgl. vorst. Ref.) Aus dem Rückstand der im vorst. Ref. beschriebenen Acetonextrakte wurde eine *Verb.* isoliert, die wahrscheinlich mit *Urandiol* ident. ist; ein direkter Vgl. konnte nicht durchgeführt werden.

Versuche (FF. korr. u. im Koflerblock; ± 2°): *p-Toluidin-Y-sulfat*, Darst. wie *p-Toluidin-Z-sulfat* (*l. c.*), aus W. Nadeln, F. 181—183° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$ + 16,1° (c = 3,0 in A.). — *Substanz Y*, Darst. vgl. *Substanz Z* (*l. c.*) aus verd. A. Nadeln F. 211—213°, sublimiert bei 180°/0,06—0,1 mm, $[\alpha]_D^{17}$ + 3,7° (c = 1,8 in A.). — *Y-Diacetat* aus dem vorigen durch Acetylierung in Pyridin-Acetanhydrid; aus wss. Methanol Blättchen, F. 159,5—160,5°, $[\alpha]_D^{20}$ —30,4° (c = 1,4 in Chloroform); sublimiert bei 190°/0,1 mm. — *Y-Keton* aus verd. A. Blättchen, F. 171—173°, sublimiert bei 130°/2 · $10^{-4}$ mm. — *Semicarbazon* aus A., F. 217—221° (Zers.). Weitere Angaben vgl. C. 1949. I. 207. (Biochemic. J. 43. 611—14. 1948. Dep. of Biochem., Univ. of Edinburgh.) FRUHSTORFER. 3750

**J. Y. F. Paterson** und **W. Klyne**, *Die Steroide im Harn trächtiger Stuten.* 3. Mitt. *Isolierung von Allo-pregnanol-(3β)-on-(20)-sulfat.* (2. vgl. vorst. Ref.) Experimentelle Angaben zu der C. 1949. I. 207 referierten vorläufigen Mitt., sonst inhaltlich identisch. (Biochem. J. 43. 614—16. 1948.) FRUHSTORFER. 3750

**W. Hausmann** und **A. E. Wilder Smith**, *Isomerisierung von Dienöstrol.* (Vgl. C. 1950. I. 877.) Wird *Dienöstrol* (I) enthaltender Harn mit n. HCl hydrolysiert, so wird ein 90%ig. Verlust der ursprünglichen östrogenen Wrkg. festgestellt. Wird I, F. 232°, 1 Std. am Rückfluß mit n. HCl unter $N_2$ gekocht, so wird ein I-Isomeres (II), F. 175—176°, nicht ident. mit Isodienöstrol, F. 189°, erhalten. Das II-*Acetat*, *-Benzoat* u. *-p-Nitrobenzoat* waren mit den entsprechenden I-Deriv. isomer, jedoch nicht identisch. Wahrscheinlich ist II ident. mit dem von ADLER u. HÄGGLUND (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A [1945.] 1) aus I durch Einw. von $BCl_3$ erhaltenen *1-Methyl-2-[p-oxyphenyl]-3-äthyl-6-oxyinden* (*Indenöstrol A*) (III), zumal III ebenfalls nur $^1/_{10}$ der östrogenen Wrkg. von I zeigt. n. $H_2SO_4$ u. n. $H_3PO_4$ geben die gleiche Cyclisierung von I; auch wenig HCl oder $H_2SO_4$ zu I in Eisessig führt zur Bldg. von II. (Nature [London] 161. 892—93. 5/6. 1948 London, Middlesex Hosp. Courtauld Inst. of Biochem.) H. P. FIEDLER. 3750

**F. Wessely, A. Bauer, Ch. Chwala, I. Plaichinger** und **R. Schönbeck**, *Über körperfremde synthetische Östrogene.* 3. Mitt. (2. vgl. C. 1941. II. 2565.) Unterss. (4 Dissertationen 1942—1945) zur Feststellung des räumlichen Baues der körperfremden synthet. Östrogene *trans-4,3-Di-(p-oxyphenyl)-n-hexen-(3)*, „*(Stilböstrol*“) (I), dessen entsprechender *cis-Verb.* (III), die bisher unbekannt war, sowie der mit I isomeren Verb. II.



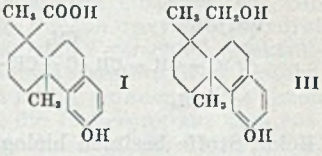
II

III konnte von verschied. Autoren bisher als *Dipropionsäureester* (IV) (PÉTERI, C. 1943. I. 399; WESSELY u. Mitarbeiter, Naturwissenschaften 31. [1943.] 417; WALTON u. BROWNLEE, Nature [London] 151. [1943.] 305) vom F. 79° erhalten werden. Im Gegensatz zu PÉTERI wie auch WALTON u. BROWNLEE, die nur I erhielten, führt die milde Verseifung von Vff. zu einem Präp., das zum großen Teil III darstellt. Widerlegt wird die Ansicht von WALTON u. BROWNLEE, die eine als *ψ-Stilböstrol* bezeichnete Verb. vom F. 151°, die ein öliges Dipropionat liefert, für III ansehen. Diese Verb. ist mit der von Vf. früher (Mh. Chem. 73. [1941.] 127) beschriebenen Verb. IIA mit dem F. 153° ident.; das *geometr. Isomere B* dazu schmilzt bei 143°. *Dimethyläther*

*von B*, F. 50°; *Dipropionate von A u. B* ölig. Verglichen damit besitzt I F. 171°; III F. um 110°; *Dimethyläther von* I F. 124°; *von* II unbekannt; *Dipropionat von* I, F. 107°; von II F. 79°. — Darst. verschied. Verbb. in dieser Richtung mit Nachw. ihrer Konst.; außerdem werden in 5 Diagrammen die UV-Absorptionen in Cyclohexan oder reinstem A. wiedergegeben.

Versuche: *2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-buten-(2)*, $C_{18}H_{20}O_2$: durch Wasserabspaltung aus *2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-butanol-(2)*, F. 87—89° (DODDS u. Mitarbeiter, C. 1939. II. 646), mit $PBr_3$ in $CHCl_3$. Aus A. das *trans-Isomere*, F. 131°; durch fraktionierte Kristallisation aus A., Ae. u. PAe. das *cis-Isomere*, F. 50°. *Ozonisierung* des letzteren mit 4%ig. $O_3$ führt zu *p-Methoxypropiophenon*, dessen *Semicarbazon* F. 196°. *Hydrierung* des cis-Isomeren mit Pd gibt das *mesoide 2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-butan*, F. 136°. Die trans-Form gibt das *racemoide Deriv.*, F. 88°. Umlagerung mit J gelingt nicht. — *2,3-Di-(p-oxyphenyl)-butan* durch Entmethylierung mit GRIGNARD-Reagens; die freien Phenole besitzen FF. 233° u. 139°. — Verss. über Einw. von Propionsäureanhydrid auf I unter 12 verschied. Bedingungen ergaben Mischungen mit 70—100% *trans-Dipropionat* (V). Therm. Analyse nach RHEINBOLDT u. F.-Diagramm. Zur Reindarst. von V genügt Umkristallisation aus Methanol u. A., während IV durch mechan. Auslesen der verschied. ausgebildeten Kristalle (IV prismat., V dünne Blättchen) gewonnen werden. *Umlagerung* von IV mit J in Nitrobenzol gelingt nur in sehr geringem Umfang. *Ozonisierung* gibt das *Propionat des p-Oxypropiophenons*, F. 63°. *Hydrierung* führt mit Verseifung zu *meso-3,4-Di-p-oxyphenyl-n-hexan* (*Hexöstrol*). *Verseifung* von IV u. V mit alkohol. $NH_3$ in der Wärme gibt ausschließlich I; bei Zimmertemp. wird jedoch ein Rohprod. erhalten, das bei 116° schmilzt, aus der Schmelze wachsen zwischen 120 u. 130° Kristalle, F. 171°. Reindarst. von III gelang nicht. — *3,4-Di-(m-oxyphenyl)-n-hexen-(3)* (VI): aus m-Nitropropionphenon durch Red. mit Ni in Bzl. u. Einleiten von HCl-Gas *Hydrochlorid des m-Aminopropiophenons*, $C_9H_{12}ONCl$, Sublimation bei 155°, Zers. 175°, im Gegensatz zu HARTUNG u. MUNCH (J. Amer. chem. Soc. 51. [1929.] 2571; 53. [1931.] 4149), die einen F. 202° angeben. *Reines Amin* aus Ae.-PAe. F. 71°. Daraus durch Eintragen in 25%ig. $H_2SO_4$ u. Zugabe von $NaNO_2$ *m-Oxypropionphenon*, $C_9H_{10}O_2$, aus W. F. 78°. Hieraus wird nach BERNSTEIN u. WALLIS (C. 1942. I. 878) m-Methoxypropiophenon, dann dessen Hydrazon u. daraus durch Oxydation mit HgO das *3,4-Di-(m-methoxy-phenyl)-n-hexen-(3)*, $C_{20}H_{24}O_2$, F. 79—80° (vermutlich *trans-Form*) hergestellt. Entmethylierung mit $CH_3MgJ$ gibt VI, $C_{18}H_{20}O_2$, aus Eisessig-W. u. Bzl. F. 188°; *Diacetat* F. 85,5°. — *3,4-Di-(o-oxyphenyl)-n-hexen-(3)*: aus o-Oxypropiophenon wie bei der m-Verb. entsteht ein *Stilben*, F. 115°. Die Entmethylierung führt zu dem gewünschten Prod., aus A.-W. Vakuum-F. 159—160°. — *o,o'-Dimethoxystilben*: aus o-Methoxybenzaldehyd über Hydrazon, Azin, Sulfon. F. 137°. (Mh. Chem. 79. 596—614. Dez. 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb. 157. 596—614. 1948. Wien, Univ., II. Chem. Inst.) ROTTER. 3750

**C. W. Brandt** und **D. J. Ross**, *Podocarpsäure, eine Quelle östrogener Hormone.* FIESER u. CAMPBELL stellten früher (vgl. C. 1939. II. 3434) fest, daß *6-Oxydehydroabietinol* (II) östrogene Eigg. besitzt. Da *Podocarpinol* (III) sich von II nur in der Konfiguration am $C_1$ u. durch Anwesenheit einer Isopropylgruppe am $C_7$ unterscheidet, wurde III durch Acetylierung von *Podocarpsäure* (I), ROSENMUND-Red. des Säurechlorids u. $H_2$-Cu-Chromit-Red. dargestellt u. auf seine physiolog. Wrkg. untersucht. Der physiolog. Test zeigt, daß III östrogene Wrkg. besitzt. Einzelheiten der Darst. von III u. einigen Derivv. werden später veröffentlicht. (Nature [London] 161. 892. 5/6. 1948. Wellington, New Zealand, Dep. of Sci. and Ind. Res., Dominion Labor.) H. P. FIEDLER. 3750



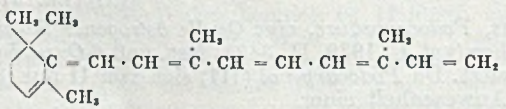

## $D_2$. Naturstoffe: Vitamine.

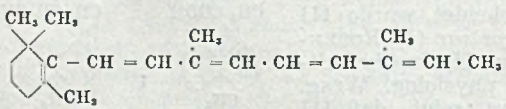
**J. F. Arens** und **D. A. Van Dorp**, *Eine neue Methode für die Synthese α,β-ungesättigter Aldehyde. Darstellung von β-Methylzimtaldehyd, Citral und β-Jonylidenacetaldehyd.* Im Zusammenhang mit Unterss. über die *Vitamin-A-Synth.* fanden Vff., daß Äthoxyacetylencarbinole bei partieller Hydrierung in die entsprechenden Äthylencarbinole übergehen, welche bei Hydrolyse mit verd. Säure α,β-ungesätt. Aldehyde lieferten. Ausgehend von Acetophenon, Methylheptenon bzw. β-Ionon

erhielten Vff. nach Rk. mit Äthoxyacetylenmagnesiumbromid über die entsprechenden Äthoxyacetylencarbinole *β-Methylzimtaldehyd, Citral* bzw. *β-Jonylidenacetaldehyd.*

Versuche: *2-Phenyl-2-oxy-4-äthoxybutin*, $Kp._{0,1}$ 98—100°, durch Zugabe von Acetophenon in absol. Ae. bei einer aus Äthylmagnesiumbromid u. Äthoxyacetylen in Ae. hergestellten Lsg. unter Eiskühlung u. Zers. des Rk.-Prod. mit 10%ig. wss. $NH_4Cl$-Lsg. — *2-Phenyl-2-oxy-4-äthoxybuten*, $C_{12}H_{16}O_2$, $Kp._{0,1}$ 74,5—78°, aus vorigem durch Hydrierung in Essigester in Ggw. von 2,5%ig. $PdBaSO_4$. — *β-Acethylzimtaldehyd*, durch Schütteln einer äther. Lsg. des vorigen mit verd. Säuren in fast quantitativer Ausbeute oder Erhitzen des vorigen mit 0,1 n HCl; *Semicarbazon*, Kristalle aus A., F. 205,5—206,5° (vgl. ARENS u. VAN DORP, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. [1948.] 459). — *2-Methylhepten-(2)-on-(6)*, Kp. 170—171°, durch Acetessigester-Synth. aus Isoprenhydrobromid (vgl. RUZICKA u. SCHINZ, C. 1940. II. 2312) in 51%ig. Ausbeute (durch Bldg. von Peroxyden können bei Dest. älterer Prodd. heftige Explosionen auftreten); *Semicarbazon*, $C_9H_{17}ON_3$, F. 135—136° (korr.), Kristalle aus verd. Methanol. — *2,6-Dimethyl-6-oxy-8-äthoxyocten-(2)-in-(7)*, $Kp._{0,1}$ 78—82°, aus dem Methylheptenon u. Äthoxyacetylenmagnesiumbromid in absol. Ae. unter Eiskühlung u. Zers. mit $NH_4Cl$-Lsg. in 73%ig. Ausbeute. Nach Hydrierung des vorigen wurde durch Hydrolyse des *2,6-Dimethyl-6-oxy-8-äthoxyoctadien-(2,7)* mit 0,2 n HCl *Citral*, $Kp._{18}$ 115—123°, erhalten, 68%ig. Ausbeute (berechnet auf Methylheptenon), typ. Geruch; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}ON_3$, F. 130 bis 135°, cis-trans-Isomeren-Gemisch, nebeneinander klare pfeilartige Kristalle u. undurchsichtige Büschel aus Methanol. — Aus Äthoxyacetylenmagnesiumbromid u. β-Ionon in absol. Ae. wurde ein entsprechendes *Äthoxyacetylencarbinol* erhalten, das nach chromatograph. Reinigung, Hydrierung in Ae. u. Hydrolyse mit 0,2 n HCl *β-Jonylidenacetyldehyd*, VI (2,2,6-Trimethyl-cyclohexen-(6)-yl-(1)-3-methylpentadien-(2,4)-al-(5)), $Kp._{0,01}$ 118—122°, gab; gelbes Öl; *Semicarbazon*, $C_{16}H_{25}ON_3$, F. 194,5—196° (korr.), Kristalle aus Methanol. VI gab mit β-Methylcrotonaldehyd ein Prod. mit deutlicher *Vitamin A-Aktivität*, das nach chromatograph. Reinigung eine Mischung von Semicarbazonen gab, aus welcher das *Semicarbazon des Vit. A.-Aldehyds* isoliert werden konnte. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 973—79. Dezember 1948. Oss, Labor. of N. V. Organon.) LINDENBERG. 3800

**Paul Meunier**, *Über die wirkliche Formel von Axerophthen.* Die Behandlung von *Vitamin A* (*Axerophthol*) (II) mit Säuren, die lange Zeit fälschlich als Cyclisierung bezeichnet wurde, führt durch Dehydration zu einem KW-Stoff $C_{20}H_{28}$ (I), den Vf. u. Mitarbeiter (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 211. [1943.] 907) *Axerophthen* nannten, während er von SHANTZ u. Mitarbeitern, (C. 1945. II. 503) als *Anhydro-Vitamin A* bezeichnet wurde; diese Autoren nahmen auch eine andere Verteilung der Doppelbindungen an. KARRER u. SCHWYZER (C. 1948. E. 1081) bezeichneten dagegen mit Axerophthen ein Dihydro-anhydro-Vitamin A.


Axerophthen nach MEUNIER


Axerophthen nach KARRER

Beide Stoffe besitzen biolog. Aktivität. Vf. stellte I auch ohne Säurebehandlung durch Bromierung, Ersatz von Br durch J u. Abspaltung von J her. Das nach dem Verf. von KARRER neben I erhaltene Carotinoid ist nach Meinung von Vf. nicht ident. mit *β-Carotin*, sondern stellt den *Diaxerophthyläther* dar u. ist ident. mit dem Prod., das ENDER (Biochem. J. 26. [1932.] 1118) durch Behandlung von II mit $SbCl_3$ erhielt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 206—07. 19/7. 1948.)

SPAETH. 3800

**Yoshikazu Sahashi, Akihiko Nakayama, Sumie Akamatsu, Hideyo Suzuki** und **Hisako Mizuno**, *Weitere Untersuchungen an Vitamin $B_1$ und verwandten Verbindungen.* 1. Mitt. *Eine einfache Methode zur Darstellung von Vitamin $B_1$-Chloridhydrochlorid.* Das Verf. gestattet eine einfache, auch im großen Maßstabe durchzuführende Darst. von *Vitamin $B_1$-Chloridhydrochlorid* aus seinem Bromidhydrobromid. Dieses wird in W. gelöst u. bei 8—10° wird reines $Cl_2$-Gas eingeleitet. Geringe

Mengen freien Broms werden durch Einleiten von Luft oder Erwärmen auf 20 bis 25° entfernt. Beim Eindampfen krist. *Vitamin $B_1$-Chloridhydrochlorid* aus, F. 242°, Ausbeute 94%. (J. sci. Res. Inst. [Tokyo] 43. 22—23. 1/11. 1948. Tokio, Inst. of Phys. u. Chem. Res.) BRÜCKNER. 3800

**Yoshikazu Sahashi, Akihiko Nakayama, Minouru Uchida, Junichi Inoue** und **Hisako Mizuno**, *Weitere Untersuchungen an Vitamin $B_1$ und verwandten Verbindungen.* 2. Mitt. *Ein fördernder Einfluß von 4-Methylthiazol-5-acetamid auf die Pflanzenkeimung.* (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen den fördernden Einfl. von Oxydationsprodd. des Thiazolkerns im Vitamin $B_1$-Mol. u. von 4-Methylthiazol-5-acetamid auf die Pflanzenkeimung.

Versuche: Die Standardlsg. des Oxydationsprod. von *4-Methylthiazol-5-äthylalkohol* wird gewonnen durch Zugabe der Substanz zu einer Lsg. von $CrO_3$ in Eisessig. Nach Stehen über Nacht wird mit W. verd., mit Soda neutralisiert u. dann nochmals mit viel W. verd., so daß die Konz. von $Cr^{+++}$ unterhalb der toxischen Grenze liegt. — *4-Methylthiazol-5-acetamid*, $C_6H_8ON_2S$, Lävulinsäure wird bromiert u. verestert, dann mit Thioformamid kondensiert zu Äthyl-4-Methylthiazol-5-acetathydrobromid, dies gelöst in konz. $NH_4OH$ u. verdampft; farblose Krist., F. 135°. Die Keimungsverss. zeigen, daß in beiden Fällen bei tiefer Temp. und Anwendung von verd. Lsgg. ein fördernder Einfluß bei Gerste, Weizen, Hirse u. Bohne eintritt. Verss. mit konz. Lsgg. oder bei höherer Temp. geben negative Ergebnisse. Grünes Malz, das durch diese Behandlung gewonnen wird, zeigt dieselbe enzymatische Aktivität wie gewöhnliches Malz. Auch die Bodenbehandlung von Reiskulturen mit 4-Methylthiazol-5-acetamid in verd. Lsg. ist erfolgreich. Die Verb. ist wirksam auf die Zellverlängerung der Hauptwurzeln, hat aber keinen Einfl. auf die Neubldg. von Wurzeln. Unterss. über die Zellbldg. u. Zellteilung stehen noch aus. (J. sci. Res. Inst. [Tokyo] 43. 24—28. 1/11. 1948.)
BRÜCKNER. 3800

**Augusto Banchetti**, *Die Photochemie des Cholesterins.* 2. Mitt. *Photosynthese des Vitamins $D_3$ aus Cholesterin.* (1. vgl. C. 1941. I. 1039.) Sechs Lsgg., die je 0,02 Mol Sterin bzw. 0,04 Mol Keton in 100 cm³ Bzl. enthielten, werden dem Sonnenlicht ausgesetzt oder mit U.V.-Licht bestrahlt. Durch Zugabe von Vanillin-$HClO_4$ sowie durch colorimetr. Methoden werden dann *Vitamin $D_3$* (I) u. *7-Dehydrocholesterin* (II) bestimmt. Dabei zeigten sich die Lsgg. von *Cholesterin* (III) *u. Acetylcholesterin* (IV) nach der Bestrahlung frei von I u. II. Die Lsg. von III + Benzophenon enthielt nach 1 Monat am Sonnenlicht 3% I, die Lsg. von III + Benzophenon nach 3 Monaten am Sonnenlicht 6,5% I. Bei U.V.-Bestrahlung kann I schon nach 30 Min. nachgewiesen werden. In den Lsgg. aus III + Acetophenon u. IV + Acetophenon finden bei der Bestrahlung photochem. Rkk. zwischen dem Sterin u. dem Keton statt, ohne daß sich dabei I bildet. (Gazz. chim. ital. 78. 404—14. Juni/Juli 1948.) Pisa, Univ., Ist. di Chim. farm.) WALTER SIMON. 3800

## $D_2$. Naturstoffe: Enzyme.

**Henry Roux, Yvonne Teysseire** und **Guy Duchesne**, *Über die Darstellung von Polyphosphorsäurecestern des Aneurins.* Vff. beschreiben kurz ein Verf. zur Gewinnung eines derartigen Ester-Präp., ausgehend von Phosphoroxychloridhydrat u. Aneurin (I), das nach den Ergebnissen der Unterss. (mit 2 verschied. spektralanalyt. Methoden) aus einem Gemisch von Polyphosphorsäurecestern des I besteht, die je I-Mol. 2 P-Atome in chem. Bindung neben 2—4 labil gebundenen P-Atomen enthalten. Die einzelnen Stufen der Estersynthese u. die Isolierung aus dem entstandenen Stoffgemisch werden im einzelnen gekennzeichnet. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 368—69. März 1948. Marseille, Fac. de méd. et de pharmacie, Labor. de physique.) SCHWAIBOLD. 3850

**Henry Roux, Yvonne Teysseire** und **Guy Duchesne**, *Über die Kennzeichnung der Polyphosphorsäureester des Aneurins.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. führten eine Fraktionierung der nach ihrer Meth. gewonnenen Stoffe durch wiederholte Kristallisation mittels Zusatz von z. B. 40% Aceton zu der wss. Lsg., wobei nach der 2. Kristallisation konstante Werte des hydrolysierbaren u. gesamten P sowie des N erhalten wurden. Die Werte für P entsprachen einer bestimmten Anzahl von Atomen je Mol., z. B. 5 leicht hydrolysierbare u. insgesamt 7 P-Atome bei einem der erhaltenen Präpp., das 4 N-Atome enthielt. Es wurden Präpp. erhalten, die bis zu 9 bzw. 11 dieser P-Atome enthielten. Bei Behandlung solcher Lsgg. mit 90%ig. Aceton wurde ein Stoff mit 1 bzw. 2 dieser P-Atome erhalten, der als *Cocarboxylase* angesehen wird.

Auf Grund dieser u. weiterer Ergebnisse ist die Synth. von Polyphosphorsäureestern des Aneurins als gelungen anzusehen. Die nach den Befunden anzunehmende Art der P-Bindung wird gekennzeichnet. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 370—71. März 1948.) SCHWAIBOLD. 3850

## $D_2$. Naturstoffe: Andere Naturstoffe.

**David Wasserman** und **Charles R. Dawson**, *Die Acajounußschalenflüssigkeit.* 3. Mitt. *Die Cardolkomponente der indischen Acajounußschalenflüssigkeit in bezug auf die blasenbildende Wirkung der Flüssigkeit.* (2. vgl. SLETZINGER u. DAWSON, C. 1947. 1766.) Die beiden hauptsächlichen Bestandteile der Acajounußschalenfl. sind die *Anacardsäure* (*2-Carboxy-3-pentadecadienylphenol* (I) u. *Cardol* (*5-Pentadecadienylresorcin*) (II). Da I leicht einer Decarboxylierung unterliegt, besteht die handelsübliche Fl., die durch Extraktion mit heißem Öl gewonnen wird, aus einem phenol. Gemisch. Dieses ist durch Vakuumdest. nicht zu trennen, da II polymerisiert. Die Gewinnung von II gelingt dagegen leicht durch Abtrennung von I als Pb-Salz aus einem Lösungsmittelextrakt. Das durch Synth. dargestellte II erwies sich als ebenso tox. wie das Extraktionsprod. u. muß für die blasenbildende Wrkg. der Fl. verantwortlich gemacht werden. Die gleiche Wrkg. auf die Haut übt auch *Tetrahydrocardol* aus, das sowohl durch Synth. wie durch Hydrierung von II erhalten wurde.

Versuche (FF. korr.): *Anacardsäure* (I), $C_{22}H_{32}O_3$, wurde durch Ätherextraktion von Nußschalen nach BACKER u. HAACK (Rev. trav. chim. 60. [1941.] 611), Lösen der erhaltenen öligen Fl. in 95% A. u. Zugabe von $Pb(OH)_2$ als Pb-Salz isoliert. Nach Filtration wurde das Rohprod. in W. suspendiert u. durch 1std. Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure auf 100° zerlegt. Das Öl wurde mit Ae. aufgenommen, noch einmal über das Pb-Salz gereinigt, in PAe. aufgenommen, mit Darcokohle behandelt u. auf 0° gekühlt; gelbe Nadeln aus PAe., Ausbeute 18 g. — *Cardol* (II), $C_{21}H_{32}O_2$, wurde aus dem alkoh. Filtrat des I-Pb-Salzes gewonnen. Dieses wurde eingeengt, filtriert, mit W. verd., mit PAe. extrahiert, eingeengt u. dest.; blaßgelbe sehr viscose Fl., $Kp._{1,5}$ 211—212°. — *Tetrahydroanacardsäure*, $C_{22}H_{36}O_3$, durch katalyt. Hydrierung von 5,771 g I in 75 cm³ Essigester mit $PdO_2$ bei 25° u. 762 mm unter Aufnahme von 866 cm³ $H_2$ (ber. 818 cm³). Reinigung durch Aufnehmen in PAe., Absorbieren an Darcokohle G-60 u. Auswaschen mit Bzl. oder durch Umkristallisieren aus PAe., Nadeln, F. 89,5—90,0°. — *Tetrahydrocardol* (III), $C_{21}H_{36}O_2$, durch katalyt. Hydrierung von 2,255 g II in 95%ig. A. mit $PdO_2$ bei 27,8° u. 757 mm unter Aufnahme von 441,4 cm³ $H_2$ (ber. 351,5 cm³) u. Umkristallisieren aus Benzol. *Dimethyläther* (IV), $C_{23}H_{40}O_2$, durch Umsetzung von III mit KOH u. Dimethylsulfat, Eingießen des Reaktionsgemisches in W., Extraktion mit Bzl. u. Dest. bei 0,1 mm, Nadeln, F. 47,5—48,5° ($CH_3OH$). — *3,5-Dioxybenzoesäure* (V), durch Überführung von Benzoesäure in 3,5-disulfobenzoesaures Ba, Schmelzen mit KOH u. NaOH bei 270—310°, Extraktion, Einengen u. Ansäuern. — *3,5-Dimethoxybenzoesäure*, aus V, NaOH u. Dimethylsulfat, F. 179—182°. — *Chlorid* (VI), $Kp._{20}$ 157—180°?). — *3,5-Dimethoxybenzaldehyd* (VII), durch katalyt. Red. von VI in Xylol über Pd-Darcokohle bei 140° nach MAUTHNER (J. prakt. Chem. 100. [1920.] 176), $Kp._{11}$ 138—142°; Ausbeute 36%. — *3,5-Dimethoxy-[1-oxypentadecyl]-benzol* (VIII), $C_{23}H_{40}O_3$, durch Umsatz von VII mit Mg-Tetradecylbromid in Ae. unter Kühlung, Aufarbeitung nach BACKER u. Umkristallisieren aus A., Ligroin u. PAe., Nadeln, F. 61,5—62°; Ausbeute 60%. — *3,5-Dimethoxypentadecenyl-(1)-benzol* (IX), $C_{23}H_{38}O_2$, durch Wasserabspaltung aus VIII mit geschmolzenem $KHSO_4$ in Xylol bei 145° u. 1 std. Erhitzen auf 180—190°, nachdem das Lösungsm. u. das gebildete W. abdest. war, Nadeln, F. 41,0—41,5° ($CH_3OH$). — *3,5-Dimethoxypentadecylbenzol* (IV), $C_{23}H_{40}O_2$, durch katalyt. Hydrierung von IX in 95%ig. A. in Ggw. von Pd-C bei 30,2° u. 770 mm Druck unter Aufnahme von 755,5 cm³ $H_2$ (ber. 810 cm³), $Kp._{0,3}$ 190—192°, Nadeln aus PAe., F. 49,5—50,0°; Ausbeute 4 g aus 13 g IX. — *3,5-Dioxypentadecylbenzol* (III), $C_{21}H_{36}O_2$, durch 20std. Erhitzen von IV mit HJ (d 1,70), die mit $HPO_2$ stabilisiert war, im Einschlußrohr auf 170—180°. Nach Abkühlen wurde mit W. verd., mit Ae. extrahiert, der Auszug aufgearbeitet u. der Rückstand bei 0,03 mm sublimiert, Nadeln, F. 91—91,5° (PAe.). — *Tetrahydrocardol* wurde aus der handelsüblichen Nußschalenfl. durch Dest. des Hydrierungsprod. erhalten ($Kp._1$ 230—255°). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Bzl. wurde an ein Gemisch von Norit A u. Celit absorbiert, mit Bzl. nachgewaschen, mit einem Gemisch von 75% Bzl. u. 25% Essigester wieder herausgewaschen u.

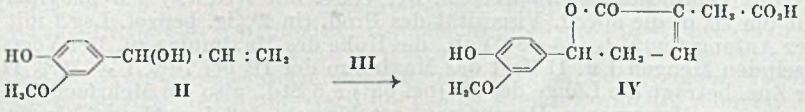
schließlich aus Skelly D. umkristallisiert, Nadeln, F. 95—96°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3675—79. Nov. 1948. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.)
Hildegard Baganz. 3950

**K. Kratzl** und **I. Khautz**, *Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren.* 1. Mitt. *Hydrolyseversuche an Modellsubstanzen.* Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 982 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. Abt. IIb. 157. 376—91. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor. Organ. Abt. u. Abt. für Chem. des Holzes.) Herr. 3950

**K. Kratzl**, *Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren.* 2. Mitt. *Hydrolyseversuche an Ligninsulfosäuren, Ligninpräparaten und Lignin.* (1. vgl. vorst. Ref.) Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 982 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 392—405. 1948.)
Herr. 3950

**K. Kratzl** und **I. Khautz**, *Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren.* 3. Mitt. *Über den Anteil der hydrolisierbaren Ligninsulfosäure in der Sulfitablauge.* (2. vgl. vorst. Ref.; 4. vgl. C. 1949. E. 561.) Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 983 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 406—10. 1948.) Herr. 3950

**Hermann Pauly**, *Scheidung von Lignin-Komponenten.* 2. Mitt. *Addukte mit Maleinsäureanhydrid.* In einer früheren Arbeit (vgl. C. 1934. II. 1446) war über die Anlagerung von Jod an verschied. Fraktionen von Ligninen u. Lignolen, die durch systemat. Trennung mit geeigneten Lösungsmitteln erhalten waren, berichtet worden. Bei der Behandlung von früher noch vorhandenen Proben mit Maleinsäureanhydrid (III) wurde gefunden, daß sich hierbei Addukte bilden, die in befriedigendem stöchiometr. Verhältnis zu den ermittelten Jodzahlen stehen. Die Anlagerung geschieht in fester, nicht verseifbarer Form unter Bldg. starker Säuren. Aus den Addukten wird das Mol.-Gew. chem. abgeleitet u. mit den früher mittels physikal. Methoden bestimmten Werten verglichen. Die entsprechenden Werte verschied. Lignine u. Lignole sind in einer Tabelle angeführt. Bei den physikal. bestimmten Mol-Geww. ist bemerkenswert, daß bei verschied. Prodd. ganze Vielfache, u. zwar das 3-, 5-, 6-, 10-, 15- u. 30-fache der Reaktionseinheit 180 (Mol.-Gew.) des Coniferylalkohols (I) auftreten. Da jedoch I nicht die Fähigkeit hat, Jod anzulagern, wird Isoconiferylalkohol (II) als Grundbaustein angenommen. Es wird dabei darauf hingewiesen, daß eine endständige Methen-Gruppe sich bei anderen Verbb. bei der Jodaddition als ganz bes. bevorzugt erwiesen hat. Da die Addukte (IV) mit III den Charakter von Lactonsäuren zeigen, wird nachfolgende Kondensations-Rk. vermutet:




Auch für die Ölreaktivität der Alkyl-I brachten die Erkenntnisse über die Chromanringbldg. eine befriedigende Erklärung. — Terpen-I entstehen aus Terpen-KW-Stoffen u. II mit nachfolgender Kondensation mit III. (Chem. Ber. 81. 392—99. Okt. 1948.) Preu. 3950

## $D_3$. Makromolekulare Chemie.

**C. E. H. Bawn**, *Größe und Gestalt von Makromolekülen.* Vf. erörtert die Methoden zur Unters. der Größe u. Gestalt von Makromoll. u. die Bedeutung dieser Unterss. für die Technik. Die Mol.-Beweglichkeit, Polydispersität, Mol.-Gew.-Best., Sedimentation, Diffusion u. Lsg.-Viscosität werden diskutiert. (Research 1. 343—52. Mai 1948. Bristol, Univ., Dep. of Physical and Inorgan. Chem.) Schäff. 4000

**C. W. Bunn**, *Molekülstruktur und physikalische Eigenschaften von Polymerisaten.* Vf. erörtert die großen Unterschiede zwischen chem. verschiedenartigen Polymersiaten, die qualitativ durch die Struktur u. Anordnung der Makromoll. gedeutet werden können (kristalline u. amorphe Polymerisate, Erweichungspunkte von Kettenpolymeren, kautschukelast. Eigg. natürlicher u. synthet. Fasern.) (Research 1. 630—40. Nov. 1948. Welwyn Garden City, Herts., Imp. Chem. Ind. Ltd., Plastics Div.) Schäff. 4000

**O. Kratky, G. Porod** und **A. Sekora**, *Zur röntgenographischen Untersuchung der Verknäuelung gelöster Fadenmoleküle.* Inhaltlich ident. mit der C. **1949**. II. 507. referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb **157**. 295—96. 1948. Graz, Univ., Inst. für theoret. u. physikal. Chemie.) Herr. 4000

**W. Cooper**, *Die durch Peroxyde katalysierte Vinylpolymerisation.* Bei der Polymerisation von *Styrol* mit *Benzoylperoxyd* (I) als Katalysator ist die Rk.-Geschwindigkeit proportional dem Quadrat der Katalysatorkonzentration. Bei Verwendung von *Di-m-Nitro-*I, *m-Nitrobenzoyl-*I u. *Di-2,3,4,5-Tetrachlor-*I steigt die Rk.-Geschwindigkeit viel weniger mit der Konz. an u. sind die auftretenden Radikale weniger aktiv. Elektronen anziehende Substituenten erniedrigen die Aktivität. (Nature [London] **162**. 927. 11/12. 1948. Birmingham, Fort Dunlop, Dunlop Rubber Co., Chem. Res. Div.) Wiechert. 4010

**Ja. M. Slobodin, F. Ju. Ratschinski** und **I. N. Schochor**, *Polymerisation-Depolymerisation.* 4. Mitt. *Über die Dimerisation von Divinyl.* (3. vgl. C. **1948**. II. 1165.) Die bei der katalyt. Wärmepolymerisation von *Divinyl* in Ggw. von Floridin bei 300—400° unter Wasserstoffwanderung gebildeten Dimeren sind in der Hauptsache *1,4-Dimethylcyclohexadien* u. in untergeordnetem Maße *1,2-Dimethylcyclohexadien.* Ihre Konst. wurde durch Dehydrierung mit Ni und Oxydation zu den entsprechenden Phthalsäuren festgelegt. Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen findet keine Bldg. von Vinylcyclohexen, dem Dimeren von Lebedew (vgl. C. **1935**. I. 2598) statt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **18** (**80**). 1545—47. Aug. 1948. Militär-Med. Kirow-Akad.) Held. 4010

**Ja. M. Slobodin, F. Ju. Ratschinski** und **I. N. Schochor**, *Polymerisation-Depolymerisation.* 5. Mitt. *Über ein Tetrameres des Divinyls.* (4. vgl. vorst. Ref.) Das bei der Wärmepolymerisation von *Divinyl* über Floridin bei 300—400° erhaltene Tetramere erwies sich als *9,10-Dimethyldekahydroanthracen*, dessen Konst. durch Dehydrierung mit Se nach Diels (Liebigs Ann. **478**. [1930.] 129) u. nachfolgende Oxydation mit $KMnO_4$ bewiesen wurde, wobei als alleiniges Reaktionsprod. o-Phthalsäure entstand. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **18** (**80**). 1548—49. Aug. 1948.) Held. 4010

**M. W. Poljakow** und **T. P. Kornijenko**, *Kinetik der Copolymerisation von Vinylacetat und Methylmethacrylat.* Wie bei der Polymerisation der einzelnen Monomeren (vgl. C. **1949**. II. 739) bestehen auch bei der Copolymerisation von *Vinylacetat* (I) u. *Methacrylsäuremethylester* (II) die Kurven des als Maß für die Polymerisationsgeschwindigkeit gewählten Temperaturanstiegs in Abhängigkeit von der Zeit aus 3 Abschnitten, die der Induktionsperiode (IP), der Periode der autokatalyt. Polymerisation (Maximum des Temperaturanstiegs) u. der Abkühlung auf die Temp. des Thermostaten entsprechen. Bei Verss. mit 1(Gew.-)% Benzoylperoxyd nimmt die IP u. die spezif. Viscosität des Prod. (in 2%ig. benzol. Lsg.) mit steigender Anfangstemp. $t_A$ (65→80°) ab, die Höhe des Maximums zu. Bei Verss. mit wechselnden Mengen I u. II liegt das Maximum der IP bei 70% I + 30% II. Bei dieser Zus. beträgt die Länge der IP (bei 65°) 8,5 Std., also ein Mehrfaches der IP bei den reinen Monomeren. Daraus wird geschlossen, daß I u. II unabhängig voneinander polymerisieren u. daß jede Komponente die Polymerisation der anderen verzögert. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß die Viscosität des Prod. bei steigender I-Konz. des Gemischs zuerst zu-, dann nach einem mehr oder weniger scharfen Maximum abnimmt, da mit der Zunahme der IP eine Abnahme der Zahl der Anfangszentren der Polymerisation parallel geht, was wiederum Abnahme der Zahl der einzelnen Ketten, größere Kettenlänge u. höhere Viscosität mit sich bringt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **63**. 407—409. 1/12. 1948.) R. K. Müller. 4010

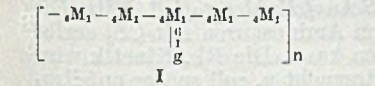
**G. I. Fuchs** und **N. G. Putschkow**, *Untersuchung der Viscosität von Polyisobutylenlösungen in Mineralölen.* 1. Mitt. *Abhängigkeit der Viscosität von Konzentration und Molekulargewicht.* Untersucht wurden *Polyisobutylene* (I) vom mittleren Mol.-Gew. 4000—30000 (viscosimetr.; Heptan) bei 50°. Es wird eine Gleichung für die relative kinemat. Viscosität von I in Mineralölen in ihrer Abhängigkeit von der Konz. gegeben. Bis zu relativ hohen Konzz. besteht eine lineare Abhängigkeit vom Mol.-Gewicht. Die Staudingersche Gleichung ist nicht anwendbar. (Коллоидный Журнал [Colloid-J.] **10**. 371—81. Sept./Okt. 1948.) v. Wilpert. 4010

**L. G. Wallner**, *Über den Einfluß der Kristallitlänge auf die Röntgeninterferenzen der Polyamide.* Ident. mit der C. **1949**. II. 296 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb **157**. 279—95. 1948. KWI für Chemie.) Herr. 4010

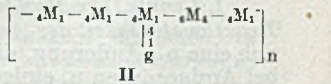
**R. Gabler**, *Zur kristallinen Struktur der Polyamide.* Nach Carothers haben kurzkettige Polyester kristalline Struktur (J. Amer. chem. Soc. 51. [1929.] 2564). Vf. weist mit dem Polarisationsmikroskop an Polyamiden mit techn. üblichen Polymerisationsgraden eine stark ausgeprägte Kristallisationstendenz nach. Es wurden Polyamide untersucht, die a) aus der Schmelze erstarrt (*Perlon* u. *Nylon*), b) aus Lsg. (Perlon aus Benzylalkohol) kristallisiert waren. (Naturwissenschaften 35. 284—85. 1948. [ausg. Febr. 1949.] Schwarza/Saale, Perlon-Forsch.-Labor. d. Thür. Zellwolle.) A. Jahn. 4010

**Luise Holzapfel**, *Die Polymerisation der einfach-molekularen siliciumorganischen Grundverbindungen. Organische Kieselsäure-Verbindungen.* 9. Mitt. (8. vgl. Naturwissenschaften 34. [1947. herausgeg. 1948.] 189, 10. vgl. C. 1948. E. 1980). Untersucht wurde der Polymerisationsvorgang verschiedener Kieselsäureester ($Si(OC_2H_5)_4$, *o-Silicopropionsäureäthylester*) bei der Verseifung mit verschied. Alkoholen wie die gleiche Polymerisation von $Si(OC_2H_5)_4$ bei der Verseifung mit Alkoholen u. gleichzeitigem Durchleiten von $O_2$. Die Versuchsergebnisse sind graph. wiedergegeben. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 96—98. April 1948. Berlin-Dahlem, KWI für Silikatforschung.) Gottfried. 4010

**E. L. Hirst** und **J. K. N. Jones**, *Das Galaktomannan des Johannisbrotsamen-Gummis* (*gum gatto*). (Vgl. Hirst u. Mitarbeiter, C. 1949. I. 691). Der Gummi wird aus Samen des Johannesbrotbaumes (Ceratonia siliqua) gewonnen und stellt ein weißes, in W. unlösl. Pulver dar, das mit W. zu einer dicken schleimigen M. aufquillt, daher in der Papierfabrikation Verwendung findet, u. in verd. NaOH unter Verlust der Viscosität löslich ist. Reinigung über das unlösl. Cu-Komplexsalz mit Fehlingscher Lsg. oder durch Fällung mit angesäuertem Alkohol. Bei der Hydrolyse entstehen ~86% *D-Mannose* u. ~16% *D-Galaktose*, bestimmt nach Hirst, Jones u. Woods (C. 1948. II. 339). Bei der Oxydation mit Perjodat entstand 1 Mol. HCOOH auf 6 Monosaccharid-Gruppen, so daß von 6 solchen Gruppen nur eine als Endgruppe in Frage kommt oder aber durch 1 u. 6-Bindungen mit den übrigen verknüpft sein kann. Die Hydrolyse des Oxydationsprod. gab nur Spuren Mannose, der größte Teil der Zucker war oxydativ zwischen den C-Atomen 2 u. 3 aufgespalten worden. Während die saure Hydrolyse des Gummi Gatti beträchtliche Verluste an Zucker mit sich bringt, läßt sich der Gummi mit Pectinol 10 M″, einem Enzymgemisch des Handels, das zur Hydrolyse der Pektinsäure in Fruchtsäften benutzt wird, teilweise aufspalten, wobei Mannose, aber keine Galactose in Freiheit gesetzt wird. Das gleiche Enzym spaltet auch das Steinnuß-Mannan von Klager (C. 1935. I. 2011), aber gleichfalls nur unvollständig. Der methylierte Gummi lieferte bei der Hydrolyse: ~ 1 Mol *2,3,4,6-Tetramethyl-D-galaktose* (Endgruppe), identifiziert als Anilid, ~ 4 Mol *2,3,6-Trimethyl-D-mannose*, identifiziert als Anilid, u. ~ 1 Mol einer Dimethylhexose, hauptsächlich *2,3-Dimethyl-D-mannose*, identifiziert als 2,3-Dimethyl-D-mannonsäure-lacton bzw. Phenylhydrazid, ident. mit der Verb. von Goodyear u. Haworth (C. 1928. I. 1388) u. verschieden vom 5,6-Dimethylmannonsäurelacton (Wiggins, J. chem. Soc. [London] 1946. 13). Daraus ergeben sich für Gummi Gatti die beiden Konst. Formeln I oder II.



M = D-Mannopyranose
G = D-Galaktopyranose.



I II

Von andern Forschern, z. B. Wire u. Appling (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 16. [1944.] 28), Lew u. Gortner (Arch. Biochemistry 1. [1943.] 32), Spada (C. 1940. II. 2688) sind wesentlich andere Verhältnisse Mannose : Galactose gefunden worden. Vff. nehmen dabei an, daß die Galactosereste nicht gleichmäßig u. je nach der Herkunft in verschied. Zahl über die Mannosekette verteilt sind. Anzeichen dafür, daß Gummi Gatti ein Gemisch eines Mannans u. Galactans darstellt, konnten nicht beobachtet werden.

Versuche: Der mit Dimethylsulfat u. NaOH methylierte Gummi ließ sich durch fraktionierte Fällung mit seiner Lsg. in Chlf. mit PAe. nicht auftrennen. Die 3 Fraktionen hatten fast die gleichen Kennzahlen: $OCH_3$ 43—44%; $[\alpha]_D^{31}$ —12° bis —11° (W.) und gaben bei der Hydrolyse die gleichen Rk.-Produkte. Dabei stieg $[\alpha]_D^{20}$ auf + 60,7° (2%ig. methanol. HCl 10 Std. bei 100°). — *2,3-Dimethyl-D-mannonsäurelacton*, aus Aceton mit Ae. u. PAe. Kristalle, F. 107°; $[\alpha]_D^{20}$ + 60° (Anfangswert in W.; c = 1,1) → + 57° (nach 24 Std.). *Phenylhydrazid*, F. 170°. 2,3-Dimethyl-D-mannonsäure gab bei der Oxydation mit Perjodat $CH_2O$ (freie OH-Gruppen am $C_5$ u. $C_6$). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1278—82. August. Manchester, Univ.) Ohle. 4050

**R. E. Rundle**, *Kristallstruktur von B-Stärke aus Röntgenfaserdiagrammen.* Vf. weist darauf hin, daß die Arbeiten von Kreger (C. **1948**. I. 892 u. früher) über die Faserdiagramme von B-Stärke, die früheren Ergebnisse des Vf. im wesentlichen bestätigen. Die Faserperiode der B-Stärke beträgt 10,6 ± 0,1 KX, die der A-Modifikation 10,5 KX. Für die Zelle der B-Stärke hatte Vf. früher eine rhomb. Zelle mit a = 16,0, b = 10,6 u. c = 9,1 KX vorgeschlagen. Diese Zelle wurde von Kreger kritisiert, der sie zu einer zu niedrigen röntgenograph. D. führt, wenn man annimmt, daß im Gitter der B-Stärke pro Glucoseeinheit 1 $H_2O$ enthalten ist. Dieser von Kreger angenommene Hydratationsgrad ist wahrscheinlich für die A-Modifikation richtig; der Hydratationsgrad der B-Stärke ist jedoch wahrscheinlich höher. So enthalten Mais- u. Getreidestärken in lufttrockenem Zustand etwa 10% Feuchtigkeit, während Tapioka-, Kartoffel- u. andere Knollenstärken normal etwa 15—20% Feuchtigkeit enthalten, entsprechend 1½—2 $H_2O$ pro Glucoserest. Außerdem liefern vollkommen mit W. befeuchtete Knollenstärken schärfere Röntgendiagramme, woraus geschlossen werden kann, daß für die kristallinen Anteile der B-Stärke ein sehr hoher Hydratationsgrad (2 $H_2O$-Mol.) ideal ist. Nach Vf. hat die B-Modifikation der Stärke nur eine Schraubenachse in Richtung der Faserachse; die vorgeschlagene a-Achse der Elementarzelle entspricht dem Bragg-Abstand der Reflexion niedrigster Ordnung (auf dem Äquator des Faserdiagramms. (Nature [London] **162**. 107. 17/7. 1948. Ames, Iowa, State College, Dep. of Chem.)
Gottfried. 4050

**D. J. Bell**, *Die Struktur von Glykogenen.* Zusammenfassender Bericht über die Identifizierung von *Glykogen*, Isolierung u. Reinigung, Strukturaufklärung durch Methylierung u. Endgruppenbest., biolog. Synth., die Frage der Strukturidentität u. Mol.-Gew.-Best. des Glykogens mit Formeln u. Literaturangabe. (Biol. Rev. Cambridge philos. Soc. 23. 256—66. Juli 1948.) Amelung. 4050

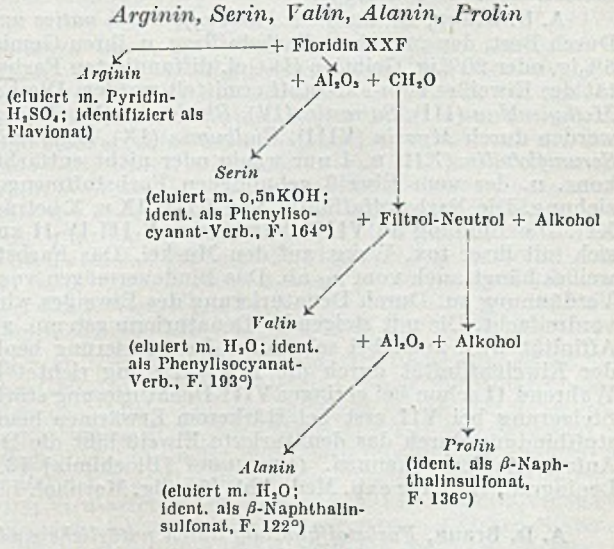
**Mladen Krajčinović**, *Die Benzidinzahl, eine neue chemische Konstante für Oxycellulose.* Nachdem Vf. früher (vgl. C. **1947**. 416.) zeigen konnte, daß sich *Oxycellulose* (I) qualitativ neben Hydrocellulose u. nativer Cellulose nachweisen läßt, wird auf Grund dieser Verss. ein quantitatives Verf. zur Best. der COOH-Gruppen in I angegeben: 1 g I werden 4 Std. mit 100 $cm^3$ einer mol. 1000 wss. Lsg. von Benzidin bearbeitet. 50 $cm^3$ der erhaltenen Lsg. diazotiert man mit 6 $cm^3$ 10%ig. HCl + 4 $cm^3$ 5%ig. $NaNO_2$, nach ca. ½ Std. wird mit Na-Acetat neutralisiert u. R-Säure hinzugefügt. Der Farbton der Lsg. wird colorimetr. mit einer entsprechend behandelten Benzidinlsg., in der kein I eingetragen war, verglichen. (Arhiv Kemiju [Arch. Chim.] 19. 101—04. 1947. Zagreb, Univ., Inst. für organ. Technologie.) Ulmann. 4050

**Mladen Krajčinović**, *Die Anwendung der Diaminoreaktion zur Untersuchung einiger Carboxylgruppen enthaltender makromolekularer Substanzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Wie Vf. findet, läßt sich die Diaminork. außer bei Cellulose auch zur Charakterisierung anderer Stoffe, die im nativen Zustande freie COOH-Gruppen enthalten, wie *Pektine*, *Gummi* u. *Wachse* anwenden. (Arhiv Kemiju [Arch. Chim.] **20**. 122—25. 1948.) Ulmann. 4050

**J. Leonis**, *Die Reaktion der Aminogruppen mit Schwefelkohlenstoff.* 1. Mitt. *Die Reaktionsfähigkeit der Aminosäuren.* Bei der Rk. von Aminosäuren mit $CS_2$ ergibt sich eine $p_H$-Änderung, die titrimetr. verfolgt werden kann. Die Rk.-Kinetik wird bei Aminosäuren u. einigen bekannten Peptiden untersucht u. soll später auf Proteine angewandt werden. Die Rk., die genaue Angaben über das Vorhandensein von freien Aminogruppen im nativen Protein ermöglichen soll, geht unter Verminderung der $p_H$-Werte vor sich; die Rk.-Geschwindigkeit ist eine Funktion des $p_H$. Zur kinet. Unters. der Rk. wird der $p_H$-Wert durch Zugabe von NaOH konstant gehalten; der Verbrauch an NaOH als Funktion der Zeit gestattet die Best. der kinet. Konstanten. Die Lsg. wird ständig an $CS_2$ gesätt. gehalten, gearbeitet wird bei $p_H$-Werten zwischen 7,5 u. 8,2. Die App. zur Mikrotitration der Aminosäuren (in 1 $cm^3$ Lsg.) bei 40° u. mit Hilfe eines Indicators oder auf potentiometr. Wege wird genau beschrieben. Ableitungen u. Berechnungen der kinet. Konstanten vgl. Original. Aus den Verss. ergibt sich, daß *Peptid*-Bindungen sowie die *Indol-*, *Imidazol-* u. *Guanidin*-Kerne nicht reagieren. Die Messung der Halbwertszeiten zeigt, daß die Rk. bes. schnell bei den sek. Aminogruppen des *Prolins* u. *Oxyprolins* verläuft, bei den α-$NH_2$-Gruppen beträgt die Halbwertszeit bei $p_H$ 7,6 zwischen 2 u. 6 Stdn., bei $p_H$ 8 zwischen 1 u. 2 Stdn.; die Halbwertszeit der ε-$NH_2$-Gruppe des *Lysins* ist etwa 5 bis 10mal so groß wie die der α-$NH_2$-Gruppen. Bei *Cystein* reagiert außer der $NH_2$-Gruppe auch die SH-Gruppe mit $CS_2$, u. zwar mit sehr viel größerer Geschwindigkeit, es werden je Mol dabei etwa 35% $H^+$-Ionen frei. Aus den

gefundenen Daten wird die Aktivierungsenergie für die Rk. der $NH_2$-Gruppen mit $CS_2$ berechnet, die etwa 20—25 kcal beträgt. Die verschied. Rk.-Geschwindigkeiten ermöglichen es, aus den aufgenommenen Geschwindigkeitskurven auf die Ggw. u. die Menge von $\alpha$-$NH_2$-Gruppen, *Prolin* u. *Oxyprolin* sowie *Lysin* in Gemischen zu schließen, wobei bes. die Feststellung der freien Aminogruppen in den Proteinen von Interesse ist. Die Rk.-Geschwindigkeit der $NH_2$-Gruppen mit $CS_2$ hängt von der Basizität dieser Aminogruppen ab, u. zwar ist, mit Ausnahme von Prolin u. Oxyprolin, der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante eine lineare Funktion der Dissoziationskonstanten. Eine Herabsetzung der Basizität bewirkt also auch eine Herabsetzung der Reaktivität, die durch Substituenten bewirkt werden kann. Die theoret. Betrachtungen werden durch zahlreiches Kurvenmaterial erläutert. Die geprüften Aminosäuren sind außer den bereits genannten *Glycin*, *Leucin*, *Histidin*, *Tryptophan*, *Arginin*, *Lysin*, *Tyrosin*, *Serin*, *Asparaginsäure* sowie die Peptide *Glycylglycin*, *Triglycin*, *Leucylglycin*, *Leucyldiglycin*, *Leucyltriglycin*; ferner *Acetamid*, *Thioacetamid*, *Harnstoff*, *Äthylharnstoff*, *Adenin*, *Uracil*, *Zymonucleinsäure*, $NH_3$, *Methyl-*, *Dimethyl-*, *Äthyl-* u. *Diäthylamin*. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **26**. 315—356. 1948. Brüssel, Univ.) Spaeth. 4070

**Ernst Waldschmidt-Leitz** und **Elfriede Günther**, *Bausteinanalyse des Clupeins und Salmins. Clupein* (I) (aus Hering) u. *Salmin* (II) (aus Rhein-Lachs) werden durch 33%ig. HCl 48 Std. bei 145° hydrolysiert u. das neutralisierte Hydrolysat nach nebenstehendem Schema chromatograph. aufgeteilt. Die Analyse der Stickstoffverteilung in den einheitlichen Aminosäurefraktionen ergibt für I ein mol. Verhältnis von: 10 Arginin : 2 Serin : 1 Valin : 1 Alanin : 1 Prolin, für II: 12 Arginin : 3 Serin : 1 Valin : 2 Prolin. Diese Werte stimmen für II mit denen von Taylor (J. biol. Chemistry 5. [1908/09.] 389) weitgehend überein. (Makromolekulare Chem. 2. 120 bis 126. Aug. 1948.




Mengelberg. 4070

**O. Kratky**, *Kleinwinkelstreuung von Polymeren*. Vf. unterscheidet zwischen diskontinuierlicher Röntgen-Kleinwinkelstreuung mit scharfen Reflexen bei Proteinkristallen u. -fasern u. der kontinuierlichen diffusen Kleinwinkelstreuung. Bei letzteren kommt es darauf an, ob ein dichtgepacktes oder ein verd. Syst. vorliegt. Theorie u. Praxis der Meth. werden eingehend diskutiert u. Meßergebnisse an *Edestin*, *Tabakmosaikvirus*, *Insulin* u. *Hämocyanin* in Bezug auf Form u. Größe der Moll. mitgeteilt. (J. Polymer. Sci. 3. 195—215. April 1948. Graz, Univ., Inst. für theoret. u. physikal. Chem.) Zahn. 4070

**Jeffries Wyman jr.**, *Hämproteine*. Zusammenfassender Bericht über die Struktur der *Hämproteine* sowie über die chem. u. physikal. Vorgänge bei ihren biol. Funktionen. 245 Literaturangaben. (Advances Protein Chem. 4. 407—531. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Biol. Labor.) Hellmann. 4070

**A. Guinier**, *Bestimmung der Größe und der gegenseitigen Anordnung großer Moleküle durch die Streuung von Röntgenstrahlen bei kleinen Winkeln*. Vf. bespricht die theoret. Grundlagen sowie die Auswertung von Röntgenkleinwinkelaufnahmen u. eigne experimentelle Unterss. an einigen hochmolekularen Stoffen. Untersucht werden 5—15%ig. Lsgg. von Hämoglobin, von *Hämoglobin* von roten Blutkörperchen (Konz. etwa 34%) sowie von verd. Lsgg. von *Hämocyanin*. (Bull. Soc. chim. belges **57**. 286—97. Sept. 1948. Paris, Labor. d'essais du C. N. A. M.) Gottfried. 4070

**T. D. Day**, *Einfluß von Wasserstoffionen und Neutralsalzen auf die Hydratation von zwischenräumlich verbundenem Gewebe.* Während ein Stück zwischenräumlich verbundenes Gewebe aus dem Lendenmuskel einer Ratte in $H_2O$ bei $p_H$ 4,5 in wenigen Std. trüb, weiß und runzelig wird, wird es bei $p_H$ 11,0 durchsichtig grau und gequollen. Diese Änderungen sind gegenseitig reversibel und reproduzierbar. Mikroskop. Dunkelfeldbeobachtungen lassen erkennen, daß dabei keine Veränderungen der Kollagenfibrillen auftreten, sondern eine Erweiterung oder Verengerung der Zwischenräume, die von einer Verdichtung und Kräuselung der Kollagenbündel begleitet ist. Diese Erscheinungen werden auf ein stark mit $H_2O$ reagierendes Protein zurückgeführt, das als Kittsubstanz zwischen den Kollagenfibrillen sich befindet und einen isoelektr. Punkt im Bereich von etwa $p_H$ 4,5 besitzt. In der Nähe desselben tritt eine maximale entgegengesetzte Ladung der Seitenkettenradikale ein, deren Anziehungskräfte die Seitenketten enger aneinanderlagern und eine dichtere Struktur bewirken. Im alkal. Bereich sind dagegen die Seitenketten vorwiegend negativ geladen, deren Abstoßung zu einer lockeren Struktur und Quellung führt. Im neutralen Gebiet können auch Salze durch Aufnahme und Anlagerung der Salzionen an die Seitenketten zu Quellungserscheinungen führen, sofern sie in physiolog. Konz. auftreten (Mindestkonz. $^1/_5$—$^1/_{20}$n). (Nature [London] 162. 152—153. 24/7. 1948. London, St. Thomas's Hospital Med. School. Dep. of Pathology.) Walter Schulze. 4070

**A. D. Braun**, *Bindung der Farbstoffe durch native und denaturierte Eiweißstoffe.* Durch Best. der aus reinen Farbstofflsgg. u. ihren Gemischen mit Eiweißstoffen in 5%ig. oder 20%ig. Gelatine (I)-Gel. diffundierten Farbstoffmenge kann die Affinität des Eiweißes zum Farbstoff ermittelt werden. Die Farbstoffe *Methylviolett* (II), *Methylenblau* (III), *Safranin* (IV), *Rhodamin* (V), *Trypanblau* (VI) u. *Cyanol* (VII) werden durch *Myosin* (VIII), *Eialbumin* (IX), *Eiglobulin* (X), *Serumalbumin* (XI), *Serumglobulin* (XII) u. I nur wenig oder nicht entfärbt. Zwischen der Farbstoffkonz. u. der vom Eiweiß gebundenen Farbstoffmenge besteht eine lineare Beziehung. Die Farbstoffaffinität von VIII, IX u. X beträgt das vielfache von XI u. XII. Die Bindung an VIII nimmt nach V-III-IV-II zu. Diese Reihenfolge deckt sich mit ihrer tox. Wrkg. auf den Muskel. Das Farbstoffbindevermögen des Eiweißes hängt auch vom $p_H$ ab. Das Bindevermögen von VIII u. X nimmt mit der Verdünnung zu. Durch Denaturierung des Eiweißes wird das Bindevermögen fast verdreifacht. Die mit steigender Denaturierungstemp. zunehmende Steigerung der Affinität wird auch bei schwacher Denaturierung beobachtet. Die Beeinflussung der Eiweißaffinität durch die Denaturierung richtet sich nach dem Farbstoff. Während II schon bei geringer VIII-Denaturierung stärker gebunden wird, ist eine Steigerung bei VII erst bei stärkerem Erwärmen bemerkbar. Die erhöhte Farbstoffbindung durch das denaturierte Eiweiß läßt die Denaturierung schon in den Anfangsstadien erkennen. (Биохимия [Biochimia] 13. 409. 16. Sept./Okt. 1948. Leningrad, Inst. für exp. Med. Abt. für allg. Morphol. Labor. für Cytologie.) Lebtag. 4070

**A. D. Braun**, *Farbstoffbindung durch natürliche und denaturierte Myosinfäden.* *Myosin* (I) wurde aus Kaninchenmuskeln durch kurze Extraktion mit gepufferter KCl- oder $NH_4Cl$-Lsg. dargestellt; dann wurden Fäden gleicher Länge u. Dicke in Farblsgg. Neutralrot, Safranin, Nil-, Methylen- u. Toluidinblau, Methylviolett, Malachitgrün, Kongorot, Cyanol, Trypan- u. Wasserblau, Hellgrün, Säurefuchsin getaucht. Die absorbierte Farbstoffmenge wurde durch Extrahieren mit A. oder Lösen in Alkali u. Photometrieren, das Fadengew. durch Trocknen u. Wägen bestimmt. Denaturieren durch Erhitzen mit Harnstoff oder durch heiße Wasserdämpfe steigert die Farbtiefe. Gegenteilige Wrkg. wurde bes. bei Neutralrot u. Triphenylmethanfarbstoffen beobachtet: die denaturierten Fäden entfärben den Farbstoff (chem. Wrkg. der Sulfhydrylgruppen des I); Eintauchen in Säuren regeneriert die Farbe der Fäden, die intensiver wird als im nativen I. (Доклады Академии Наук СССР. [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 263—66. 11/9. 1948. Inst. für exper. Med. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Cytol.) v. Wilpert. 4070

# E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

## $E_1$. Allgemeine Biologie und Biochemie.

**Artturi I. Virtanen**, *Biologische Stickstoff-Fixierung.* Übersicht über die zwischen Januar 1947 u. März 1948 erschienenen Arbeiten über die biol. Bindung

von Stickstoff. An Hand von 105 Zitaten werden besprochen: Mechanismus der N-Fixierung, vor allem Azotobacter. — Hämoglobin in Wurzelknöllchen. — N-Fixierung durch blaugrüne Algen. — Symbiot. Fixierung von N bei Insekten. — Antibakterielle Wrkg. von Mikroorganismen des Bodens auf N-fixierende Bakterien. (Annu. Rev. Microbiol. 1948. 485—506. Helsinki, Univ., Biochem. Inst.)

Hesse. 4100

**Karl Dirnagl**, *Meßmethoden zum Studium biologischer Wirkungen des bodennahen Ozons.* Zu Messung der Konzentrationsschwankung des bodennahen $O_3$ (mittl. Konz. in Mitteleuropa 20 $\gamma/m^3$ Luft = $2 \cdot 10^{-6}$ Vol.-%; Schwankungsbreite 0,5—80 $\gamma/m^3$) wurden weitgehend automat. arbeitende App. entwickelt, die tägl. bis 144 Meßwerte liefern. Der $O_3$-Nachw. mit KJ-Stärkepapier konnte durch gute Pufferung, zeitlich u. mengenmäßig genau dosierte Luftzufuhr zu frisch präparierten Papierfläche, Luftabschluß u. Trocknung unmittelbar nach jeder Messung so verbessert werden, daß die entstehende Verfärbung nach $O_3 + 2KJ + H_2O \rightarrow O_2 + 2KOH + J_2$ zur quant. $O_3$-Best. brauchbar ist. Die Auswertung der Verfärbung erfolgt durch Vgl. mit geeichter Farbskala oder durch lichtelektr. Reflexionsmessung; Meßgenauigkeit $\pm$ 15%. Die Temperaturabhängigkeit der Meßergebnisse wird durch einen künstlich klimatisierten, in gleichbleibendem Mengenverhältnis zugesetzten Luftstrom eliminiert, so daß die Messungen noch bis ca. —10° erfolgen können. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 127. 676—83. 1948. Riederau a. Ammersee, Amer. Bioclimatic Res. Inst.)

K. Maier. 4102

**I. A. Rapoport**, *Mutationen unter dem Einfluß ungesättigter Aldehyde.* Wie frühere Unterss. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) gezeigt haben, bewirken die beiden ersten Vertreter der *Aldehyde* (I), ähnlich wie dies auch bei anderen Verbindungsklassen der Fall ist, die Bldg. der meisten Mutationen, während beim Weitergehen in der homologen Reihe ein starker Abfall der mutagenen Aktivität eintritt. Verss. mit *Acrolein* (II), *Crotonaldehyd*, *Citral*, *Citronellal*, *Oxycitronellal* u. *Propargylaldehyd* ergaben bei Einw. (in Form von Emulsionen) auf *Drosophila melanogaster* — Eier u. junge Larven in 75% der Fälle Abtötung. Die überlebenden Objekte zeigten nachstehenden %-Satz von Mutationen: 2,23, 0,44, 0,47, 1,8, 0,83, 1,32 (Kontrolle 0,19). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß ungesätt. I viel höhere Aktivität als die gesätt. Glieder zeigen. II war 10mal wirksamer als Propionaldehyd. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 713—15. 1/8. 1948. Inst. für Hystol., Cytol. u. Embryol. der Akad. d. Wiss. der UdSSR.)

K. Maier. 4130

**Georg H. M. Gottschewski**, *Genwirkstoffe.* Die unterste Lebenseinheit ist nicht mehr die Zelle, sondern das Gen. Durch kinet. Energie können Mutationen hervorgerufen werden; es entstehen neue Allele. Von der Genwirkg. sind abhängig: einzelne Teilphasen der von ihnen gesteuerten Rkk., auch Fermentwrkg: Abgabe von Wirkstoffen, die für die betr. Organbld. notwendig sind; Beeinflussung der Struktur der Wirkstoffe bei der Pigmentierung, die teilweise von Umwelteinflüssen, wie Temp. $p_H$ des Substrates abhängig ist; Virusarten haben als hochmol. Eiweißstoffe, einen typ. Antigencharakter; als *Nucleoproteide* können sie krankheitserregend wirken. Sie bauen aus den Urbausteinen der Wirtszellen eigene spezif. Proteine auf. Experimente mit Mäusen zur Erzeugung von Adenocarcinom haben gezeigt, daß trotz der Gegenwart von Präviren erst dann eine maligne Subst. gebildet werden kann, wenn durch die Anwesenheit eines Wirkstoffes, der den Wuchshormonen verwandt ist, das Reaktionsvermögen der Zelle geändert wird. Bei Ca-Tieren fehlt eine Buttersäuredehydrase; dadurch wird die Ergosterinoxydation gestört, die für die Gewebsentw. notwendig ist u. die Buttersäuredehydrase mobilisiert u. aktiviert. Daß Gene Oxydationsfermente beeinflussen, konnte 1938 schon E. Becker bei den Omnochrompigmenten von *Ephesia* u. *Drosophila* zeigen. Durch Röntgenbestrahlung, durch Behandlung mit *Methylcholanthren* oder mit cycl. KW-Stoffen kann die biol. wirksame cis-Form in die unwirksame trans-Form übergeführt werden. Experimente mit Mäusen, die nicht von einer Ca-Mutter gesäugt wurden, die aber die A-Konstitution hatten, lieferten ein Filtrat, das, in eben geborenen Mäusen des B-Stammes injiziert, bei diesen Hemmungsrkk. hervorrief. Erhielten sie Milch von A-Ammen, so erkrankten sie ebenso an Adenocarzinom wie die Tiere des A-Stammes. Tabellen, Literatur. (Ärztl. Forsch. 2. 370—78. 25/10. 1948.)

Glimm. 4150

**Hans H. Pfeiffer**, *Doppelbrechung und Orientierungsgrad der Leptone im Plasma.* Vf. gibt eine kurze Übersicht über eigene Unterss. (C. 1948. I. 1216) über die Leptone des Plasmas (submkr. organisierte, reversibel assoziierte Bausteine in Gelen) mit dem Polarisationsmikroskop. Durch Messung

der Phasendifferenz bei verschied. Auslöschwinkeln, die möglichst weit von 45° enternt liegen, läßt sich die maximale Doppelbrechung als Maß für den idealen Ordnungszustand extrapolieren. (Nature [London] 162. 419—20. 11/9. 1948. Bremen, Labor. für quantitative Polarisationsmikroskopie.) Klingmüller. 4150

**Hans H. Pfeiffer,** *Über den Orientierungsgrad der Nucleinsäure-Leptonen in Speicheldrüsen-Chromosomen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Speicheldrüsen-*Chromosomen* von *Chironomus* werden mit einer ganzen Reihe von Mischungen aus Eisessig, Sublimat u. A. verschied. fixiert, zur polarisationsopt. Analyse (vgl. C. 1949. I. 309) mit A.-$CS_2$-Gemischen imbibiert u. negative Eigendoppeltbrechung u. positive Formdoppelbrechung ermittelt. Die Wienersche Mischkörpertheorie fordert für die maximale Anisotropie ein Prod. der so ermittelten relativen Voll. der Micellaren ($\delta_1$) u. intermicellaren ($\delta_2$) Komponenten des Mischkörpers $\delta_1 \cdot \delta_2 = 0{,}25$; da Vf. 0,0229—0,0316 findet, ist von der *Nucleinsäure*-Komponente der nativen Chromosomen nur 9,16—12,64% orientiert. Durch 120%ig. mikrourg. Dehnung können 20—24% der micellaren Komponente oder Leptonen orientiert werden. (Z. Naturforsch. 3b. 328—30. Sept./Okt. 1948.) Klingmüller. 4150

**O. G. Grammatikati,** *Veränderungen der Viscosität des Plasmas in den Blattzellen der Zuckerrübe in Abhängigkeit von der Mineralernährung.* Bei dem natürlichen Altern erhöht sich die Viscosität des Protoplasmas. Diese natürlichen Veränderungen der koll. Eigg. des Protoplasmas können durch die Wachstumsbedingungen verzögert oder beschleunigt werden. Eine verstärkte P-Ernährung beschleunigt, N-Ernährung verzögert die Erhöhung der Viscosität. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 549—52. 21./7. 1948. Timirjasew-Inst. für Pflanzenphysiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) A. Jacob. 4150

**A. N. Trifonowa,** *Nucleoproteide und Reaktivität des Kerns.* Zur Klärung der Frage, ob die Schädigung der Zelle die Zahl der *Nucleoproteide* (I) im physiol. akt. Kern verändert, werden die Keimlinge von Bohne u. Zwiebel mit 1 mol. *Harnstoff* oder 0,02—0,05%ig. Chloralhydrat behandelt u. nach Feulgen angefärbt. Dieselbe Unters. erfolgt an der Schwimmhaut des Frosches, die der Temp. von 36—37° ausgesetzt wird. Der Schädigungsgrad des Gewebes ergibt sich hier aus der Ablagerung der Vitalfarbstoffe. Bei allen Verss. werden 2 Phasen der Gewebeänderung beobachtet. In der 1. Phase vor Beginn der Paranekrose, wo der Farbstoff noch als Granulum (häufig sogar verstärkt) abgelagert wird, nimmt die I-Zahl im Kern stark ab. Der Kern nähert sich hier dem embryonalen Zustand. Die 2. Phase entspricht der stärkeren Wachstumshemmung, dem Verschwinden des granulären Vitalfarbstoffes, dem beginnenden Eindringen des Vitalfarbstoffes in den Kern u. dem Beginn der Paranekrose. Die I-Zahl steigt stark an. Bei noch stärkerer Schädigung des Gewebes wird diese irreversibel. Die Abnahme der I-Zahl zu Beginn der Schädigung ist als Verminderung der Kernresistenz anzusehen, ihre Zunahme in der umkehrbaren Phase als Regulationsprozeß. Die I-Verarmung des Tier- u. Pflanzenkerns nach der äußeren Einw. ist vermutlich für die geringe Resistenz der Erbfaktoren gegen äußere Einww. verantwortlich. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1169—72. 21/2. 1948. Leningrad, Stomatol. Inst.) Lebtag. 4150

**Hans v. Euler,** *Zur Biochemie der Nucleinsäuren und der Nucleoproteide.* Übersichtsbericht über Nucleinsäuren u. ihre Best.-Methoden sowie über die Nucleoproteide der Viren u. Chromosomen. — 91 Literaturzitate. (Dtsch. med. Wschr. 73. 265—71. 16/7. 1948. Stockholm, Univ., Inst. f. organ.-chem. Forschung.) A. Schöberl. 4150

**R. J. C. Harris und J. F. Thomas,** *Die Isolierung von Uridin aus Heferibonucleinsäure.* Durch Hydrolyse von wenig Heferibonucleinsäure mit wss. Pyridin können neben Guanosin, Adenosin u. Uridin gleichzeitig kleine Mengen an Cytidin (als Sulfat) isoliert werden. Die Trennung von Cytidin u. Uridin erfolgt an einer Ionenaustauschersäule („Zeo-Karb 215"). Cytidin wird in der Säule festgehalten, während Uridin allein durchläuft u. durch Waschen mit W. quantitativ vom Austauscher entfernt wird. Durch Behandeln des Austauschers mit wss. Pyridin kann das Cytidin gewonnen werden. — Die Best. des Uridins u. Cytidins erfolgt durch quantitative Umsetzung der beiden Pyrimidinnucleoside mit freiem Br bei Zimmertemp. unter Bldg. der jeweiligen 5-Br-Verbb; der Br-Überschuß wird jodometr. bestimmt. Guanosin, Adenosin u. freie Pentose (hier Arabinose) stören unter diesen Bedingungen nicht. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1936—39. Nov. 1948. London, Chester Beatty Res. Inst.; Royal Cancer Hospital.) Heyns. 4150

**J. Pasteels,** *Cytochemische Untersuchung der Nucleinsäuren im Fortpflanzungscyclus bei Ascaris megalocephala.* Erörterung über den Geh. an Ribonucleinsäure, Thymonucleinsäure u. deren gegenseitige Umwandlung in befruchteten u. unbefruchteten Eiern, Spermatozoen u. deren Vorstufen, Reifungsphasen u. Entwicklungsprodukten. (Experimentia [Basel] 4. 150—52. 15/4. 1948. Brüssel, Univ. libre., Labor d'embryologie de la faculté de médicine.) Lüpnitz. 4150

**Je. N. Gromowa,** *Dynamik der Nucleinsäuren während des Konjugationsprozesses bei Paramaecium caudatum.* Paramaecium caudatum, $1^1/_2$ Jahre im Labor gezüchtet, wurde mit 2 anderen Zuchtsorten zur Massenkonjugation gebracht, *Ribonucleinsäure* (I) mit Ribonuclease nachgewiesen. Auf Grund eigener u. fremder Beobachtungen kommt Vf. zur Folgerung, daß der alte Makronucleus während der Resorption große Mengen an I entwickelt, die in das Plasma eintritt u. anschließend zur Entw. der Placenten verwendet wird. Sie wird dabei in Thymonucleinsäure umgewandelt u. tritt als solche in den neuen Makronucleus ein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 73—75. 1/11. 1948. Leningrad, Pädagog. Herzen-Inst.) v. Wilpert. 4150

**A. G. Alexejew,** *Kristallisation der Cytoplasma-Nucleinsäure in den Leukocyten des Meerschweinchens.* Vf. beschreibt Vorgang u. Formen der Kristallisation der *Anabolithen*, wenn sie mit *Azurblau* I u. II oder *Toluidinblau* gefärbt werden. Die Kristallisation beginnt in 4—4,5 Std.; nach weiteren 1,5—2 Std. lösen sich die Kristallite wieder auf. Die Kristallisation erfolgt in Form von Ringen u. Doppelstäbchen, seltener als V-artiges Gebilde, das später in bipolare Stäbchen (stärkere Färbung an den Enden) umgewandelt wird. Vf. schließt daraus, daß die sauren Kolloide, die sich mit bas. Farbstoffen verbinden, tatsächlich Nucleinsäure darstellen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 901—03. 11/8. 1948. Suchumi, Biol. Station der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 4150

**A. N. Trifonowa,** *Ribosenucleinsäure bei umkehrbarer Gewebeverletzung.* In Unterss. über den *Ribosenucleinsäure*(I)-Geh. bei umkehrbarer Gewebeverletzung bei Bohnen- u. Zwiebelkeimlingen durch 1 mol. *Harnstoff* (II) u. 0,02—0,05 mol. *Chloralhydrat* (III) unter Anwendung der Pyroninfärbung wurde festgestellt, daß zur Erzielung gleicher Wirkg. (gleiche Hemmung des Wurzelwachstums) II 0,5—6, III 2—24 Std. einwirken muß. Es zeigt sich ein Ansteigen der I-Menge in den Geweben, bei der umkehrbaren Schädigung (Paranekrose) bis zur nicht mehr umkehrbaren Schädigung. Man beobachtet eine diffuse intensive Färbung des Cytoplasmas (bei Paranekrose), die bei der nicht mehr umkehrbaren Schädigung verschwindet. (Доклады Академии Наук СССР. [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 917—20. 11/8. 1948. Leningrad, Stomatolog. Inst.) v. Wilpert. 4150

**Walter J. Nickerson,** *Enzymatische Kontrolle der Zellteilung bei Mikroorganismen.* Vortrag mit zahlreichen Literaturangaben. (Nature [London] 162. 241—45. 14/8. 1948. Delft, Lab. voor Microbiologie.) Hesse. 4150

**Berwind P. Kaufmann, Margaret McDonald** und **Helen Gay,** *Enzymatischer Abbau von Ribonucleoproteinen der Chromosomen, Nucleoli und des Cytoplasmas.* Das Anfärben von Zellbestandteilen kann durch Behandlung von mkr. Präpp. mit *Ribonuclease* oder mit *Pepsin* verändert werden. Es ergibt sich die Möglichkeit zum Verständnis für die Affinität von Farbstoffen zu gewissen Zellbestandteilen. (Nature [London] 162. 814—15. 20/11. 1948. Cold Spring Harbor, N. Y., Carnegie Inst. of Washington.) Hesse. 4150

**Paul Sentein,** *Vergleichende Wirkung antimitotischer Substanzen auf Eifurchung und Gastrulation bei Froschlurchen.* Eier von Froschlurchen wurden der Einw. von *Colchicin* bzw. *Chloralhydrat* ausgesetzt. Die antimitot. Wrkg. setzt nicht sofort ein, es vollzieht sich mindestens noch eine n. Teilung. In hohen Konzz. wird die Furchung stärker gehemmt als die Gastrulation; Larven können in solchen Lsgg. mehrere Tage leben. In schwachen Konzz. ($< {}^1/_{5000}$) wird die Gastrulation kaum beeinträchtigt. Erst nach 72 Std. machen sich mitot. Hemmungen bemerkbar. — Bei der gehemmten Gastrulation können agglutinierte u. geblähte Chromosomen beobachtet werden sowie Kerndegenerationen durch Übergang der Desoxyriboside in Riboside, anschließend erfolgt Cytolyse. — Die Wrkg. auf das Morula-Stadium ist mehr eine direkte u. wird durch eine schnelle Degeneration des Chromatins u. Verschwinden des embryonalen Kerns gekennzeichnet. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 206—08. Febr. 1948. Montpellier, Fac. de Méd., Labor. d'histologie.) Loch. 4150

**C. A. Baud**, *Cytochemische Untersuchung der perinucleären Lipoidschicht der Leberzellen.* Der Hinweis von Gessler u. Fullam (Amer. J. Anatomy 78. [1946] 245), daß die elektronenopt. Sichtbarmachung der Zellmembranen in Meerschweinchenleberschnitten durch $OSO_4$-Fixierung für die Fettnatur der Schichten beweisend sei, erschien dem Vf. allein nicht stichhaltig genug. Durch Blauschwarzfärbung der Membranen mit Sudanschwarz konnte er die Fettnatur sichern. Rkk. auf *Cholesterin* u. seine Ester ($H_2SO_4$-Acetanhydrid u. Digitonin) waren negativ, wobei allerdings die Anwesenheit von Spuren nicht auszuschließen war. Die Smith-Dietrich-Rk. auf *Phospholipoide* war positiv. (Nature [London] 161. 559. 10/4. 1948.)
D. Peters 4150

**A. Engström** und **M. A. Jakus**, *Bestimmung von Protein in der Zelle durch Röntgenmikrospektrographie.* Die Proteinkonz. in Zellen wurde gemessen durch Vorbehandeln von Gewebsschnitten von 10 $\mu$ Dicke mit Phosphorwolframsäure (I) u. Messung der Röntgenstrahlenabsorption des von den Proteinen gebundenen Wo. Die Schnitte wurden 1 Min. mit 2%ig. I ($p_H$ 2—2,5) behandelt, getrocknet u. mit 3250 V-Röntgenstrahlen photographiert. In Ganglienzellen von *Helix pomata* band das Cytoplasma mehr I als der Kern. Im Kern waren feinere Strukturen nachweisbar, die mehr I banden als der übrige Kern. (Nature [London] 161. 168—69. 31/1. 1948. Stockholm, Karolinska Inst.)
Kiese. 4150

**Edwin E. Hays**, *Verfahren zur Untersuchung der Wirkung verschiedener Stoffe auf die Reifung roter Zellen in vitro.* Rattenknochenmark wird mit einer Spritze entnommen u. die schwereren reifen Erythrocyten werden durch zweimaliges Zentrifugieren entfernt. Die Zellsuspension wird mit der zu prüfenden Substanz in Tyrode inkubiert u. die Ausreifung durch Auszählung der Retikulocyten beurteilt. — Akt. *Leberextrakte* fördern die Ausreifung, antianäm. inakt. dagegen nicht. Normales *menschliches Serum* u. *Rattenserum* sind sehr wirksam, synthet. *Lactobacillus casei-Faktor, Vitamin $B_c$-Konjugat* u. eine Mischung der verschied. *Vitamine B* dagegen prakt. wirkungslos. Ferner waren wirksam *Glutation, Bactohefeextrakt* u. *Tyrosin*; wirkungslos *dl-Alanin, l-Tryptophan, Caseinhydrolysat, Eialbumin, Gelatine, menschliches Serumalbumin, Glucose, Fructosediphosphat* u. *Lithiumpyruvat*. Das Ergebnis weist auf einen spezif. im Serum wie Leberextrakt enthaltenen *antianäm. Faktor* hin. (Amer. J. med. Sci. 216. 528—33. Nov. 1948. Vermont, Burlington, Univ. of Vermont Coll., Dep. of Biochem.)
Jung. 4150

**Karl Lennert** und **Gerhard Ilgner**, *Die Urethanwirkung auf das Blut und die blutbildenden Organe des Kaninchens.* Aus beobachteten *Urethan*-(I)-Wrkgg. auf Blutbild, Leber, Milz u. Knochenmark folgern Vff., daß I die blutzelleigenen Fermente, bes. die der inneren Atmung, hemmt, wodurch einerseits ein Untergang der Blutzellen, andererseits Mitosestörungen verursacht werden. Die Alkalose des Blutes kommt als Erklärung für die Befunde nicht in Betracht. I wirkt auch auf n. Blutzellen, allerdings im Tiervers. nur bei hoher Dosierung. Anschließend wird noch ein Beitrag zur Morphologie des Kaninchenblutes gegeben. (Frankfurter Z. Pathol. 59. 498—524. 1948. Erlangen, Univ., Pathol. Inst.)
F. Fischer. 4150

**E. C. Dodds**, *Die neuere biochemische Forschung über das Krebsproblem.* Überblick über die geschichtliche Entw. der Krebsforschung, die Wirkungsweise cancerogener KW-stoffe, die Beziehung zu den Östrogenen, Nucleinsäuren u. Purinderivv. sowie über die therapeut. Verwendung von Stickstofflost. 40 Literaturangaben. (Meded. vlaamse chem. Veren. 10. 35—47. Febr. 1948. London, Med. School Middlesex Hosp.)
Loch. 4160

**Hans R. Schinz**, *Krebs und Vererbung.* Zur Prüfung des Problems der Vererbung bei der Entstehung von Krebs wurden folgende Verff. berücksichtigt: Stammbaum u. Zwillingsforschung, massenstatist. Unterss., Sippenunters. u. das Tierexperiment; dabei ergab sich eine deutliche Carcinomhäufung nur in der Verwandtschaft 1. Grades von Carcinomträgern (Probanden), nicht aber in der weiteren Verwandtschaft. In der Verwandtschaft der Nichtmalignomträger deckt sich die Carcinomsterblichkeit im allg. mit der der übrigen Bevölkerung. (Schweiz. med. Wschr. 78. 701—05. 24/7. 1948.)
Hohenadel. 4160

**Raymond Daudel**, *Über elektronische Faktoren, die krebsartige Erscheinungen bewirken.* Bei den Kohlenstoffverbb. wie *Benzanthracen* u. a., die krebsartige Geschwüre hervorrufen, diskutiert Vf. die Wirksamkeit der elektr. Ladung, der Ladungsdichte u. der freien Valenzen. Im Gegensatz zu Schmidt (C. 1941. I. 2950), der der Ladungsdichte den wesentlichen krebserzeugenden Einfl. zuschreibt, kommt Vf. zu dem Schluß, daß hierbei die freien Valenzen in erster Linie wirksam sind. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 5—6. Januar 1948. Paris, Univ., Inst. de radium.)
Drechsler. 4160

**Adolf Müller**, *Strukturanaloge krebserzeugender Verbindungen.* (Vorläufige Mitt.) Ident. mit der C. 1949. I. 999 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 327—29. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) Herr. 4160

**O. Garth Fitzhugh** und **Arthur A. Nelson**, *Lebertumoren bei mit Thioharnstoff oder Thioacetamid gefütterten Ratten.* Mehrmonatige Verfütterung einer Diät mit 0,25% u. mehr *Thioharnstoff* an Ratten bewirkte eine Bldg. von Lebertumoren ohne Leberzirrhose. Geringere Mengen *Thioharnstoff* erzeugten nur eine Hyperplasie der Schilddrüse. *Thioacetamid* wirkt in der Rattenleber schwächer tumorbildend, erzeugt dagegen bereits in Konzz. von 0,025% u. mehr eine Leberzirrhose. (Science [New York] 108. 626—28. 3/12. 1948. Washington, Div. of Pharmacol., Food a. Drug Administr.) Niemann. 4160

**P. R. Peacock** und **S. Beck**, *Induziertes Adenocarcinom des Magens bei der Maus.* Unter 60 Mäusen, welchen auf 350° *erhitztes Baumwollsamenöl* gefüttert worden war, wurden zwei Fälle eines typ. Adenocarcinoms des Magens beobachtet. (Nature [London] 162. 252—53. 14/8. 1948. Glasgow, Royal Cancer Hosp.) Jung. 4160

**Dieter Müting**, *Zur Frage der Zusammensetzung der Paraproteine. Paraproteine* sind nach Apitz bei *Plasmocytom* (syn. *Multiples Myelom*, Kahlersche *Krankheit*) vorkommende Eiweißkörper mit von der Norm abweichendem Bau, gemeinsamen physiol.-chem. Eigg. u. ähnlichem färber. Verhalten. Klin. unterscheidet man 3 Formen: *Paraproteinaemie, Paramyloid* u. Bence-Jones-Urie. Histolog. Unterss. sowie Vgll. zwischen Serum-Globulinspiegel u. Zahl der Plasmazellen im Knochenmark weisen darauf hin, in den Plasmazellen die Bildungsstätte der *Globuline* zu sehen. — Ein Krankheitsbild wie die äußerst selten vorkommende *Plasmazellenleukämie* mit ihrer abs. u. rel. Vermehrung der Plasmazellen wurde untersucht. Die Befunde zeigten im wesentlichen patholog. veränderte Serum-Eiweiß-Rkk. (WKB. Takata-Rk., Gros-Rk., Formolgelprobe, BKS), Serum-Eiweiß-Wert erhöht bei Zunahme der Globuline u. Abnahme der Albumine. Bence-Jones-Körper im Harn neg. Die Aminosäureanalyse des Serum ergab: *Tryptophan-* u. *Tyrosinvermehrung, Cystin-, Arginin-, Methionin-, Histidin-* u. *Lysin*verminderung, *Phenylalanin* u. *Leucin* lagen an der oberen Grenze der Norm. Die Veränderungen ähneln dem chem. Aufbau des Bence-Jones-*Eiweißkörpers.* — Gaben von *Urethan* oder *Trypaflavin* führten zu Rückgang sowohl der periph. als auch der Knochenmarksplasmazellen wie auch zur Abnahme des Serum-Eiweiß-Wertes mit angedeuteter Normalisierung der Aminosäurenzus. des Serumeiweiß. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 744—48. Dez. 1948. Med. Univ.-Klin. u. Poliklin. Greifswald.) Pola. 4160

**P. Guye** und **J. Joliat**, *Die dys- und paraproteinämischen Störungen beim Plasmocytom. Ergebnisse bei Aussalzungskurven.* Wiedergabe von Aussalzungskurven mit Phosphat von $p_H$ 6,5 bei drei Fällen von Plasmocytom. In zwei von diesen bestand die Dysproteinämie in einer beträchtlichen Vermehrung der *Globulin* (I)-Fraktion, zusätzlich dürften bes. hochmol. patholog. I mit Präcipitationseigg. wie das *Fibrinogen* aufgetreten sein. Im dritten Fall wies ein Knick in der Aussalzungskurve auf kleinmol. Eiweißkörper hin, welche sich zwischen *Albumin* u. I einschalten u. möglicherweise dem Bence-Jonesschen Körper entsprechen. (Helv. med. Acta 15. Ser. A. 581—98. Dez. 1948. Genf, Clin. thérapeut. univ.) Jung. 4160

**A. Engels**, **A. Niklas** und **W. Maurer**, *Praktische Anwendung der Isotope in der internen Diagnostik.* Kurzer Abriß über die prakt. Anwendungsmöglichkeiten der Isotope in der internen Diagnostik. Es wird der Vorschlag gemacht, die Anreicherung von Isotopen in *Tumoren* mit der Provokationsmeth. zu verbinden, um zu einer frühen Diagnose von Neoplasmen zu kommen. Über einige Resorptionsstudien mit Isotopen wird der Weg zur Analyse der Salzsäuresekretion des Magens unter Umgehung des Magenschlauches eröffnet. (Dtsch. med. Rdsch. 2. 469—71. 5/12. 1948. Köln, Univ., Med. Klinik.) Heerdt. 4160

**J. H. Müller**, *Zur klinischen Bedeutung des autoradiographischen Verfahrens bei der Verwendung von kurzlebigen künstlichen radioaktiven Isotopen (Autoorganographie, Autoangiographie).* Es wird ein Mamma-Carcinom an Hand einer autoradiograph. Aufnahme nach Injektion von 100 Millicurie *Radiozink* (kurze Halbwertszeit) gezeigt. Der klin. Nutzeffekt der Autoradiographie wird kurz gestreift. (Experientia [Basel] 4. 406—07. 15/10. 1948.) Heerdt. 4160

**O. Hoffmann-Ostenhof** und **Gertrude Rada**, *Versuche zum Nachweis einer Buttersäuredehydrase im Normalserum.* (Vorläufige Mitt.) Inhaltlich ident. mit der

C. 1949. I. 1000 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 411—12. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) Herr. 4160

**A. Christiani**, *Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von O. Hoffmann-Ostenhof und G. Rada.* Inhaltlich ident. mit der C. 1949. I. 1000 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 412—15. 1948. Wien-Lainz, Krankenhaus, Labor. für Krebsforsch.) Herr. 4160

**Ludwig Heilmeyer**, *Therapie mit cytostatischen Stoffen.* Bakteriostase ist bedingt durch Eingriffe in das Fermentsyst. der Bakterien (z. B. *p-Aminobensoesäure* u. *Sulfonamide*) u. ist selektiv auf den Bakterienstoffwechsel beschränkt, während der Stoffwechsel der Körperzellen im allg. durch Bakteriostatica wenig angegriffen wird. Erst große Sulfonamiddosen beeinflussen Zellen, die stark in Proliferation begriffen sind, wie die Granulozyten. Diese Agranulozytose ist jedoch nicht wie die nach *Pyramidon* allerg., sondern es liegt eine von der Dosis abhängige Hemmung der Zellbildg. vor. Auch *Penicillin* hat einen leukopen. Effekt. Stoffe mit starker cytostat. Wrkg. sind in der Behandlung von Zellwucherungen bedeutsam. Sie beeinflussen die Proliferation n. u. patholog. Körperzellen in ihrem Stoffwechsel, so daß die Vermehrung eingeschränkt wird. Die Wrkg. geht über eine Hemmung von Fermenten des Zellstoffwechsels u. über die Nukleoproteide. Mitosegift ist nicht gleich cytostat. wirkend, z. B. hat *Colchicin* keinen cytostat. Effekt. *Urethan* u. *Senfgas* wirken auch auf lymphat. Gewebe, wo die Teilung meist amitot. erfolgt. Die einzelnen Vertreter wirken selektiv auf bestimmte Zellwucherungen: *Urethan* wirkt bei chron. Leukämien stark cytostat. auf die Leukosezellen, während die n. Leukozyten wenig beeinflußt werden. Die Selektivität kann zur Klärung unklarer Krankheitsbilder sowie zur Abgrenzung reactiver Krankheitsbilder dienen. So gehören die osteosklerot. Anämien in den Kreis der leukäm. Erkrankungen. Bei der Lymphogranulomatose ist Urethan nicht regelmäßig wirksam. Urethansensibel erwies sich ein Retothelsarkom. Die Beeinflussung des Zellstoffwechsels durch *Lost* betrifft fast alle Zellfermente, wobei bes. die Nukleoproteide des Kerns in Rk. treten. Daher hat es eine bes. starke cytostat. Wrkg., die sich in Mitosehemmung äußert. Wegen seiner Giftigkeit wird Stickstofflost bes. bei strahlenresistenten Lymphogranulomatosen mit Erfolg benützt. Nachteilig ist die geringe therapeut. Breite u. die Gefahr von Leukopenien u. Thrombophlebitiden. In der Gruppe der Chemotherapeutica gegen Protozooenerkrankungen finden sich cytostat. Stoffe. Die gegen Kala Azar verwendeten Diamidine *Pentamidin*, *Propamidin* u. *Stilbamidin* sind gegen Plasmazellenwucherungen (Myelome) anwendbar, während die multiplen Myelome nicht ansprechen. Auch an experimentell erzeugten Tumoren wurden Kernveränderungen u. Mitosehemmung nachgewiesen. Der spezif. Effekt des *Alloxans* auf die Pankreasinselzellen ist ein cytostatischer. Östrogene Stoffe (*Ostradiol* u. *Diäthylstilböstrol*) erweisen sich bei strahlenresistenten Leukämien u. beim Prostatacarcinom wirksam. In letzterem Falle kommt die unspezif. cytostat. Wrkg. neben einer hormonalen in Betracht. Auch Hemmungswirkungen auf das Wachstum von Blasencarcinomen u. selbst Mammacarcinomen wurden gesehen. Es scheint in sehr hohen Dosen die cytostat. Wrkg. die hormonale zu überwiegen. (Klin. Wschr. 26. 97—101. 15/2. 1948. Freiburg.)

Langecker. 4160

**H. B. May** und **J. Vallance-Owen**, *p-Aminobenzoesäure bei Leukämie. Wirkung auf die Leukocytenzahl.* An 5 Patienten mit myeloischer Leukämie wurde 0,25 g/kg *p-Aminobenzoesäure* (I) als tägliche Dosis, in 2std. Einzeldosen verteilt, verabreicht, wodurch Blutspiegel zwischen 60 u. 100 mg-% erreicht werden konnten. Zur Vermeidung einer Acidose wurde das Na-Salz gegeben u. außerdem die Alkalireserve täglich bestimmt. An Nebenwrkgg. wurde regelmäßig leichte Nausea beobachtet. Innerhalb 21 Tagen fiel die Leukocytenzahl auf n. Werte, die Milz verkleinerte sich, die Blutblättchenzahl blieb gleich, u. der Hämoglobingeh. des Blutes zeigte ein wechselndes Verhalten. Nach Absetzen von I stiegen die Leukocyten sofort wieder an. Die Behandlung ließ sich mit demselben Erfolg wiederholen. Eine lymphat. u. eine Myeoloblastenleukämie zeigten keine Reaktionen. — Wahrscheinlich beruht diese Wrkg. der I nicht auf ihrer spezif. Stoffwechselwrkg., sondern einer allg. tox. Wrkg., für welche Granulocyten empfindlicher sind als die übrigen Blutzellen. (Lancet 255. 607—09. 16/10. 1948.) Jung. 4160

**P. Lambin** und **R. Masure**, *Die Behandlung von Leukämien mit Urethan.* Da andere Applikationen (Klistier, i. m. u. i. v.) teilweise sogar stärker die geringfügigen, nur selten von Erbrechen begleiteten Nauseen hervorrufen, behandelten Vff. ihre Kranken mit allabendlichen peroralen Dosen (in Syrup oder Tabletten) von

durchschnittlich 4 g *Urethan* (I). Die allgemein gute Toleranz kann wie bei Bestrahlungsschäden mit täglich 50 mg Vitamin $B_6$ verbessert werden. Temp.-Erhöhungen dauern nur 3—4 Tage, der Urin bleibt ohne Sediment u. Albuminurie, Kapillarschäden werden nicht beobachtet. Bei 19 chron. *Myelosen* erfolgt die Normalisierung des Blutbildes, insbesondere der Abfall der Leukozyten, in durchschnittlich 39, bei vorheriger Röntgenstrahlenbehandlung erst in 66 Tagen, ohne daß der von Storti u. Mauri (Minerva med. [Torino] 38. II. [1947.] 440) beobachtete anfängliche Anstieg festgestellt wurde. Teilweise tritt Verminderung der Lymphozyten u. Anstieg der Plättchen auf, die aber meist nach Beendigung der Behandlung wieder normalisiert werden. Die *Splenomegalie* verschwindet langsamer als bei Bestrahlung. Bei den chron. *Lymphadenosen* ist Bestrahlung vorzuziehen, nur bei deren Versagen auch Behandlung mit I angebracht. Die verschied. akuten *Leukämien* geben schwankende u. zweifelhafte Bilder ohne wesentliche klin. Besserung. In allen Fällen dauert die Besserung kürzer als bei Bestrahlung an, der Wiederanstieg der Leukozyten erfolgt um so schneller, je unvollständiger die Normalisierung war. Die beabsichtigte kontinuierliche Weiterbehandlung scheitert meist in der Ambulanz, in einem Falle blieb sie aber 16 Monate erfolgreich. In 3 Fällen wurde wegen Thrombozytose unterbrochen. Bei diesen u. anderen Unterbrechungen (Ikterus u. a.) wird mit Arsenik (Fowler) weiterbehandelt. *Aplast. Anämie*, die experimentell mit I erzeugt werden kann Vgl. Moeschlin u. Meili, C. 1947. 558; Tischendorf u. Fritze, C. 1948. II. 987), wurde nicht gesehen. Die Wrkgg. möglicher *Lymphpenien* sind noch nicht klar, lassen aber Umstellung auf As angebracht erscheinen. Die Infektionsempfänglichkeit ist nicht vergrößert, beobachtete Gürtelflechten u. cerebrale Symptome sind nicht für I, sondern allgemein für Leukämien spezifisch. Der gewöhnliche Übergang *chron. Myelosen* in akute mortale Fälle wird durch I nicht verhindert, obwohl auch dabei noch eine Verbesserung des Blutbildes erreicht wird. Die Erfolgsaussichten von I sowie vor allem die wichtige Frage, ob durch I eventuell der auch einmal von den Vff. beobachtete Übergang der Myelosen in das akute Stadium beschleunigt wird, können mangels statist. Materials noch nicht abschließend beurteilt werden. Besonders die letzte Frage zwingt zu größter Vorsicht, so daß Vff. zu dem Schluß kommen, I nur mit Unterbrechungen abwechselnd mit As u. Röntgenbehandlung anzuwenden, solange weitere sichere Resultate über seine Unschädlichkeit ausstehen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 929—31. 25/9. 1948. Löwen, Univ., Inst. f. medizin. Pathologie.)

Kimpel. 4160

**Sven Moeschlin**, *Die Therapie der Leukämien mit Röntgenstrahlen, Arsen und Urethan.* Eine Heilung der Leukämien ist derzeit nicht möglich, da alle Mittel, auch *Urethan*, nur palliative Wrkg. besitzen. Bei chron. Leukämie kann jedoch der Patient mehrere Jahre durch *Urethan* (I)-, *Arsen* (II)- oder Röntgen (III)-Behandlung beschwerdefrei gehalten werden. Leukose kann von Anfang an oder mit der Zeit resistent gegen eine der 3 Therapien sein, doch führt dann Wechsel meist zum Ziel. I- u. II-Behandlung sind vorzuziehen, da III die Erythropoese in Mitleidenschaft zieht. III ist Sonderfällen vorbehalten. I wirkt durch Hemmung der Karyokinese entgleister Leukämiezellen, II wirkt auf diese ausreifend u. gleichzeitig stimulierend auf die Erythropoese. Dosierung I 3—4 g täglich, dann bei Erreichung der halben Leukocytenmenge die Hälfte, zu Dauerbehandlung 0,5—2,0 g. II-Behandlung nach Forkner mit *Liquor Fowleri*. Um Sekundärinfekte zu vermeiden, werden kleine Mengen von *Sulfonamiden* u. Penicillin empfohlen. Im Nachtrag wird vor der Dauerbehandlung mit I gewarnt (Granulocytopenie!) (Helv. med. Acta 15. 107—28. März 1948. Zürich, Med. Univ.-Klinik.) Kunzmann. 4160

## $E_2$. Enzymologie. Gärung.

**H. Chantrenne**, *Über das Abfangen von Acylphosphaten durch Hydroxylamin.* Nach Lipmann u. Tuttle (J. biol. Chemistry 159. [1945.] 21) bilden *Acylphosphate* mit *$NH_2OH$ Hydroxamsäuren*, deren Rk. mit $FeCl_3$ in stark saurem Medium zur colorimetr. Best. der Acylphosphate dienen kann: $CH_3COOPO(OH)_2 + NH_2OH \rightarrow CH_3CONHOH + H_3PO_4$. Die Rk. kann auch zum Abfangen von in Zellgewebsextrakten vorhandenen oder als Zwischenprodd. gebildeten Acylphosphaten ausgenutzt werden. Vf. hat die Rk. untersucht im Zusammenhang mit der möglichen Rolle des *Benzoylphosphats* bei der Bldg. von *Hippursäure* u. *Ornithursäure* im Organismus, bes. im Hinblick darauf, daß $FeCl_3$ auch mit anderen, in den Gewebsextrakten vorliegenden Verbb. Farbrkk. geben kann. Es werden daher die Ab-

sorptionsspektren verschied. Hydroxamsäure-$FeCl_3$-Komplexe aufgenommen. — Die bei $p_H$ 7,1 durchgeführte $NH_2OH$-Rk. ist für Acylphosphate nicht sehr spezif., bes. wenn konz. 0,4 mol. $NH_2OH$ angewendet wird; es muß auf die Abwesenheit von β-Ketosäuren u. neutralen Estern geachtet werden.

Versuche: *Acethydroxamsäure*, aus n. $NH_2OH$-Lsg. u. Acetanhydrid bei Zimmertemperatur. *Benzhydroxamsäure*, aus n. $NH_2OH$-Lsg. u. Na-Benzoylphosphat bei $p_H$ 7 u. Zimmertemperatur. *Butyrhydroxamsäure*, nach Feigl aus sd. alkoh. $NH_2OH$-Lsg. u. Butyrylchlorid. Die Absorptionsspektren wurden nach Zusatz des gleichen Vol. einer Mischung von gleichen Teilen 3n. HCl, 5%ig. $FeCl_3$ u. W. aufgenommen.— Die Wiederholung des Vers. vom Lipmann u. Tuttle (J. biol. Chemistry 161. [1945.] 415) bestätigt die von diesen Autoren erhaltenen Ergebnisse; Taubenleberextrakt bildet mit 0,02 n. $NH_2OH$ eine Substanz, die mit $FeCl_3$ eine rote Verb. liefert, welche das Acethydroxamatspektr. zeigt. — Mäuseleberextrakt zeigt bei Wiederholung der Verss. von Lipmann u. Tuttle, daß nach 1½std. Rk. mit 0,35 n. $NH_2OH$ bei 37° u. $p_H$ 7,1 eine Substanz gebildet wird, die mit $Fe^{+++}$ in saurem Medium zu einer farbigen Verb. führt, welche im Absorptionsspektr. jedoch sehr von Fe-Hydroxamat verschied. ist; Zugabe von wenig Na-Butyrat führt zu einer Substanz, die mit $FeCl_3$ eine Verb. liefert, deren Absorptionsspektr. dem der Hydroxamsäure-$FeCl_3$-Verbb. sehr ähnlich ist; die Verss. zeigen, daß $NH_2OH$ sowohl für die Bldg. der ersteren als auch für die der letzterenVerb. unbedingt notwendig ist. Zum Vgl. werden auch die Absorptionsspektren der aus einigen Oximen mit $FeCl_3$ erhaltenen Verbb. aufgenommen. Demnach könnte es sich bei der Substanz, die das von Hydroxamsäure + $FeCl_3$ verschied. Spektr. liefert, um eine Verb. aus $Fe^{+++}$ u. dem Oxim einer β-Ketosäure handeln. — Die wss. Lsg. von *Carbonsäureestern* reagiert mit 0,35 mol. $NH_2OH$ bei 37° u. $p_H$ 7,1 sofort unter Bldg. von Hydroxamsäuren. Die Rk. wurde mit Essigester, Buttersäuremethylester, Acetessigester u. Glycerinmonobutyrat ausgeführt; sie verläuft bei Buttersäureestern schneller als bei Essigester. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. 26. 231—41. 1948. Kopenhagen, Carlsberg-Labor.) Nitzschke. 4210

**Jose M. Gonçalves** und **Jesse P. Greenstein**, *Enzymatische Hydrolyse von α.α-di (glycylamino) propionsäure. α,α-Di(chloracetamino)propionsäure* (I) wird synthetisiert aus Brenztraubensäure + Chloracetonitril. Aus dieser erhält man durch Lösen in $NH_3$ u. 36std. Digerierem bei 37°, Eindampfen im Vakuum bei 35° zu einem farblosen Sirup, Lösen in W., Fällen mit absol. A. das Monochlorhydrat der *αα-Di (glycylamino) propionsäure* (II). Die II hat drei ionisierbare Gruppen: $pK_1 = 1{,}8$; $pK_2 = 8{,}1$; $pK_3 = 8{,}1$. Bei Hydrolyse mit HCl liefert 1 Mol II annähernd 2 Mol $NH_3$ + 1 Mol Brenztraubensäure + 2 Mol Glykokoll. — Weder I noch *Bis-(acetamido)-propionsäure* werden von Extrakten aus Geweben der Ratte hydrolysiert; dagegen wird II von allen Geweben gespalten, wobei äquimol. Mengen von $NH_3$-N u. Brenztraubensäure erhalten werden. Die relative Aktivität der Gewebe ist in absteigender Reihenfolge: Niere, Darmschleimhaut, Pankreas, Leber, Milz, Gehirn u. Muskel. Die maximale Bldg. von 1 Mol $NH_3$-H + 1 Mol Brenztraubensäure je Mol II wird mit Nierenextrakten erhalten. Optimale Wrkg. bei $p_H$ 8,0. — Im Gegensatz zur Stabilität der Bis-(acylamino)-propionsäuren in wss. Lsg. ist *α-Acetamido-α-aminopropionsäure* sehr instabil u. wird spontan sehr rasch hydrolysiert, wobei im Maximum 1 Mol $NH_3$-N u. 1 Mol Brenztraubensäure erhalten werden. Durch Ggw. von Nierenextrakten wird diese Spaltung beschleunigt. — Fraktionierung der Nierenextrakte durch Zentrifugieren bei hohen Geschwindigkeiten liefert einen Nd., welcher den größten Teil der Wrkg. gegen II enthält. — Vff. diskutieren verschied. Möglichkeiten für den Verlauf der Spaltung, können aber zwischen diesen noch nicht sicher entscheiden. (Arch. Biochemistry 16. 1—18. Jan. 1948. Bethesda, Md., Nat. Cancer Inst.) Hesse. 4210

**S. E. Lewis**, *Hemmung von SH-Enzymen durch Methylbromid.* Bei Behandeln von Mehl mit *Methylbromid* (I) (verwendet als Insekticid sowie als Feuerlöschmittel) wurde festgestellt, daß der Proteinanteil des Mehles für Adsorption u. Zers. von I verantwortlich ist. (Lewis u. Eccleston, J. Soc. Chem. Ind. 65. [1946.] 149). Blackburn u. Mitarbeiter (Biochem. J. 38. [1944.] 25. 171) fanden bei Behandeln von Wolle, Seide, Kollagen oder Gelatine, daß mit I eine Methylierung der Carboxylgruppen u. der Peptidbindungen erfolgt, daß in mit Bisulfit behandelter Wolle die SH-Gruppen leicht methyliert werden u. daß man nach Hydrolyse *S-Methylcystein* isolieren konnte. Untersucht wird, welche dieser Rkk. eintritt, wenn I nur in geringer Konz. vorhanden ist. Hierzu wurden gepufferte Lsgg. von *Cystein* u. von red. *Glutathion* den Dämpfen von I ausgesetzt, u. zwar in Ggw. von N oder von

*Cyanid* zwecks Vermeidung von Oxydation. Es ergab sich eine mit der Zeit zunehmende Abnahme der SH-Gruppen u. gleichzeitige Zunahme von nichtflüchtigem Bromid. Vermutlich erfolgt die Rk.: R—SH + $CH_3Br \rightarrow$ R—S—$CH_3$ + HBr. Auf dieser Rk. kann die Toxizität von I beruhen. — Es wurde auch Enzymlsg. dem gasförmigen I ausgesetzt. *Urease* wurde zu 25—50%, *Succinoxydase* zu 41—81%, red. *Papain* zu 50—100%, die Atmung in Hefe zu 55—70% in 1 bzw. 2 Std. geschädigt; dagegen wurde oxydiertes Papain nur zu 7% in 2 Std. geschädigt. Die in der Enzymlsg. gel. mol. Mengen von I betrugen etwa 0,012 oder 0,005. Auch diese Schädigung von Enzymen, welche SH-Gruppen aufweisen, kann zu Erklärung der tox. Wrkg. dienen. (Nature [London] **161**. 692—93. 1/5. 1948. Slough, Bucks., Pest Infestation Labor.) Hesse. 4210

**J. Maxwell Little**, *Verteilung der zwei Fraktionen der Cholinesterase in Homogenaten von Teilen des Hundegehirns.* In Hundehirnhomogenaten findet sich eine hitzelabilere *Cholinesterase*, welche durch Zentrifugieren von der resistenteren Esterase im Überstehenden getrennt werden kann. Im allg. besteht zwischen Faseranteil des untersuchten Gehirnteils und Esterasegeh. eine direkte positive Korrelation. Eine Ausnahme ist das sehr fermentarme Corpus callosum. (Amer. J. Physiol. **155**. 60—63. 1/10. 1948. Winston-Salem, North Carolina; The Bowman Gray School of Medicine of Wake Forest Coll., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) Jung. 4210

**C. N. Peiss, John Field** und **Victor E. Hall**, *Cholinesteraseaktivität im Gehirn normaler und fiebernder Kaninchen.* Die *Cholinesterase*aktivität im Gehirnhomogenat von n. u. mittels intravenöse Gabe von Typhus-Paratyphus-Vaccine febril gemachten Kaninchen zeigt keinen signifikanten Unterschied. (Amer. J. Physiol. **155**. 56—59. 1/10. 1948. Stanford Univ. California, Dep. of Physiol.) Jung. 4210

**Kenneth Bullock**, *Lokalanaesthetica und esterhydrolysierende Enzyme.* 3. Mitt. *Die hemmende Wirkung einiger Lokalanaesthetica auf die Cholinesterase.* (2. vgl. C. **1949**. I. 508). *Lipase* (I), *Leberesterase* (II) u. *Cholinesterase* (III) werden bei $p_H$ 8,2 durch Localanaesthetica (IV)-Lsgg. gehemmt. *Cinchocain, Amethocain* u. *Diothan* sind am wirksamsten. Die Hemmung ist bei keinem IV spezif. für eines der drei Enzyme. In alkal. Lsg. ist die Hemmung größer als in saurer Lösung. Nur die saure I-Lsg. zeigt eine Potenzierung der Wrkg. durch IV. Die Hemmung ist bei III am stärksten, dann folgen I u. II. Fortschreitende Wrkg. zwischen III u. IV führt zu einer Verminderung der Hemmung, was vielleicht durch Hydrolyse der Drogen zu erklären. Bei I u. II tritt diese Verminderung der Hemmung nicht ein. (Pharmac. J. **161**. ([4.] **107**) 176—77. 11. Sept. 1948. Manchester, Univ., Dep. of Pharmacy.) Carls. 4210

**Alfred Gajdos**, *Ursprung der Lipase und Cholinesterase des Blutserums in der Leber, Beeinflussung dieser Fermente durch Diisopropylfluorphosphat.* Zusammenfassung älterer franz. u. neuerer engl. Arbeiten, aus denen hervorgeht, daß *Serumlipase* u. *-cholinesterase* aus der Leber stammen. (Presse méd. **56**. 565—66. 14/8. 1948. Lyon.) Jung. 4210

**Ed. Frommel, M. Favre** und **F. Vallette**, *Wirkungsvergleich einer Barbitursäure und ihres Natriumsalzes auf die Serumcholinesterase des Meerschweinchens.* Nach subcutaner Gabe von 0,015 g/kg *Diallylbarbitursäure* bzw. ihres *Na-Salzes* in Ggw. von 0,28 g/kg *Äthylurethan* als Lsg.-Vermittler, ferner von *Dial* (Ciba) u. schließlich des Lsg.-Vermittlers allein an Meerschweinchen wurde über 3 Std. mehrfach Blut durch Herzpunktion entnommen u. die *Cholinesterase*aktivität bestimmt. Die Säure u. ihr Na-Salz besitzen nur eine schwache, nach 1—2 Std. feststellbare Hemmwrkg., während Dial — wohl infolge des unbekannten Lsg.-Vermittlers — bereits nach 10 Min. u. über 3 Std. lang deutlich hemmt. Ähnlich hemmt Dial die *Dinitrophenol*hyperthermie beim Meerschweinchen deutlich, während dem Na-Salz der Diallylbarbitursäure in entsprechender Dosierung (0,015 g/kg) kaum eine Wrkg. zukommt, die erst nach 2½ Std. einigermaßen deutlich wird. (Helv. med. Acta Ser. A. **15**. 314—17. Juni 1948. Genève, Inst. de Thérap.) Jung. 4210

**M. Rocha E Silva** und **C. Rimington**, *Untersuchungen über Aktivierung und Reinigung des Fibrinolysins aus Blut.* Serum von Menschen oder Ochsen wurde $^1/_{10}$ mit W. verd. u. mit Essigsäure auf $p_H$ 5,4 gebracht. Das im Eisschrank ausfallende *Globulin* (I) wurde in 1% NaCl-Lsg. gelöst u. neutralisiert; dann wurde $^1/_{10}$ des Vol. Chlf. zugegeben, der Ansatz 3—4 Tage bei n. Temp. gehalten u. dann das I nochmal ausgefällt. Das in I enthaltene *Fibrinolysin* (II) fällt zwischen 25 u. 37%

Ammonsulfat. Die II-Wrkg. war nicht sofort nach Zusatz des Chlf. vorhanden, sondern entwickelte sich erst langsam, dann schneller (autokatalyt.) im Verlauf von vielen Stunden. Bei n. Temp. ist volle Aktivität nach ca. 72 Std., bei 38° bereits nach 2 Std. nachweisbar. Im Verlauf längerer Zeit nimmt das II dann wieder langsam ab. Durch wiederholte isoelektr. Fällung ($p_H$ 5—5,3) in Salzlsg. läßt sich I weiter anreichern. Wird Originalserum bei —12° mit Ä. u. A. behandelt, so geht die Aktivierbarkeit durch Chlf. verloren. Ä.-Behandlung bei —25 bis —30° führt zu einem nach Chlf.-Behandlung sehr akt. Präparat. Bei diesen Präpp. zeigte sich eine gewisse Parallelität zwischen *Cholesteringeh.* u. Aktivität. — Aktivierung mit $CCl_4$ oder mit Ae. bzw. mit A. war niemals möglich. (Biochem. J. 43. 163—68. 1948. London, Univ. Coll. Med. School, Dep. of Chem. Pathol.) Jung. 4210

**Josefa B. Flexner** und **Louis B. Flexner**, *Biochemische und physiologische Differenzierung während der Morphogenese.* 7. Mitt. *Adenylpyrophosphatase- und Saure Phosphataseaktivität in sich bildender Gehirnrinde und Leber des fötalen Meerschweinchens.* Vff. unterscheiden von der echten *Adenosintriphosphatase* hinsichtlich der Aktivität in den Zellen die „*Apyrase*", *Adenylpyrophosphatase* (I), deren Aktivität nach DuBois u. Potter (vgl. C. 1945. I. 296) gemessen wurde. Die krit. Zeit für die Entw. der I-Aktivität in der Gehirnrinde fötaler Meerschweinchen liegt beim 42. Tag der Schwangerschaft. Vor dieser Zeit beträgt die Aktivität lediglich 40% derjenigen des 42. Tages u. des jungen Tieres. Ähnliches scheint für fötale Leber zu gelten. Gehirnrinde u. Leber junger Tiere zeigen geringere Aktivitäten als bei älteren Tieren. Hemmung der I-Aktivität beim fötalen Gewebe u. Aktivierung beim erwachsenen Tier mit *Ca* verliefen irregulär. — Die Kurve der Entw. saurer *Phosphatase* (II)-Aktivität in der fötalen Leber verläuft ähnlich der von I. Für Gehirnrinde jedoch sind beide Kurven deutlich verschied.; die Aktivität saurer II in der fötalen Gehirnrinde ist gleichbleibend etwa 2mal so hoch wie beim erwachsenen Tier. (J. cellular comparat. Physiol. 31. 311—20. Juni 1948. Baltimore, Md., Carnegie Inst. of Washington, Dep. of Embryol.) Schormüller. 4210

**A. W. Kotelnikowa**, *Zur Existenz einer „Adenosindiphosphat-Isomerase".* Banga (Stud. Inst. med. Chem. Szeged 3. [1943.] 64.) hatte angegeben, daß sich bei längerer Einw. von Myosin auf Adenosintriphosphat (ATP) Adenosindiphosphat (ADP) mit zwei labilen Phosphatbindungen bildet. Auch aus „gewöhnlichem" ADP soll dieses isomere ADP unter dem Einfl. eines wasserlösl. Muskelenzyms gebildet werden; Myokinase (I) soll in den Präpp. nicht vorhanden gewesen sein. Zur Klärung der Verhältnisse untersucht Vf. die Einw. verschied. lösl. Kaninchenmuskel-Präpp. auf ADP: 1. dialysierter u. zentrifugierter Muskelextrakt; 2. teilweise gereinigte *ADP-Isomerase* nach Banga, die durch Ammonsulfatfällung zwischen den Sättigungsgraden 0,5 u. 0,7 u. anschließende Dialyse erhalten wurde; 3. vollständig gereinigte „ADP-Isomerase", aus 2. durch Adsorption an $Al(OH)_3$, Elution bei $p_H$ 8,6 u. nochmalige Ammonsulfatfällung (0,5—0,6-Sättigung) u. Dialyse erhalten. Alle 3 Präpp. erwiesen sich als I-haltig, was sowohl durch ADP-Spaltung mittels aktinfreien Myosins (II) in ihrer Ggw. als auch im Hexokinase-Test (Phosphorylierung von Glucose, ATP-spezif.) nachgewiesen wurde. Beim Vgl. der ADP-Spaltung durch umgefälltes Aktomyosin (III) u. durch aktinfreies II in Ggw. von „ADP-Isomerase" war keine zusätzliche enzymat. Wrkg. zu beobachten, die nicht durch die Ggw. von I erklärt werden konnte. In Aktin(IV)-Lsg. nach Straub (Stud. Inst. med. Chem. Szeged 2. [1942.] 1; 3. [1943.] 23) war ebenfalls eine I enthalten, die durch Myosin- u. Hexokinase-Test nachgewiesen wurde. Im Gegensatz zur gewöhnlichen I verlor sie bei 2—3-tägiger Dialyse ihre Aktivität. Zugabe von durch Kochen inaktiviertem IV zu einer solchen dialysierten I-Lsg. bringt keine Reaktivierung. Für Extrakte mit hohem I-Geh. kann als spezif. Test die Schrumpfung von III-Fäden in Ggw. von ADP dienen. Die von Ljubimowa u. Pewsner (Биохимия [Biochemie] 6. [1941.] 178) entdeckte hemmende Wrkg. von $Mg^{2+}$ gegenüber der ATP-Wrkg. von II fand sich auch bei der ADP-Spaltung durch II in Ggw. von I. Bei der Einw. von „ADP-Isomerase" auf ADP bildet sich Adenylsäure, die im Desaminase-Test nachgewiesen wird. Nicht bestätigt wurde der Befund von Banga (l. c.), wonach bei langer II-Inkubation mit ADT ein ADP mit 2 labilen Phosphaten entsteht. Die angeführten Befunde sprechen gegen die Existenz einer spezif. „ADP-Isomerase". (Биохимия [Biochimia] 13. 66—75. Jan./Febr. 1948. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chemie der Med. Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Kohlenhydrate.) Franke. 4210

**Je. L. Rosenfeld**, *Über die Bedingungen der Spaltung verschiedener Glykogene durch Fermente.* Durch Unterss. an Muskeln u. Leber von Fröschen zeigt Vf., daß

die Unterschiede der *Glykogene* hinsichtlich ihrer Spaltungsfähigkeit durch *Phosphorylase* sich nur bei ihrem Zusammenwirken mit Eiweißstoffen zeigen. Die Verb. von Glykogen mit Eiweiß verhindert nicht, sondern fördert seinen enzymat. Zerfall. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 373—75. 21/9. 1948. Labor. für physiol. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Buchholz. 4210

**A. W. Kotelnikowa**, *Über die Phosphomutase der Adenosindiphosphorsäure aus der Leber.* Vf. prüfte Extrakte aus Kaninchenleber in 0,1 mol. KCl u. in W. sowohl mittels Hexokinase-Tests als auch mittels Myosin-Tests auf das Vorkommen einer *Phosphomutase* (I) der *Adenosindiphosphorsäure* (II), die 2 Moll. II in 1 Mol. Adenosintriphosphorsäure u. 1 Mol. Adenylsäure umzuwandeln vermag. Bei $p_H$ 7,6 wurden im KCl-Extrakt in Ggw. von Myosin u. Mg 53—57% des labilen Phosphats der II abgespalten, ohne Myosin aber mit Mg etwa 20%. I fand sich, allerdings in geringerer Menge, auch im Blut von Kaninchen. Der I-Geh. der Leber rührt nicht von ihrem Geh. an Blut her. Durch Behandlung mit HCl wird die Aktivität nicht zerstört, wohl aber verschwindet sie bei längerem Stehen. Ein Vgl. der I aus Muskel (Myokinase) u. aus Leber zeigte, daß die erste gegen Kochen u. gegen Trichloressigsäure wesentlich beständiger ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 527—30. 21/1. 1948.) Wiedemann. 4210

**R. H. Smith**, *Die Wirkung von Diabetiker-Blutplasma auf Hexokinase in vitro.* Blutplasma von älteren Diabetikern wirkt auf den hypoglykäm. Effekt von Insulin, welches Ratten injiziert wird, hemmend. Es wurde daher versucht, diese Substanz, von der man annahm, daß sie ein Hexokinaseinhibitor sei nach Fraktionieren (Chromatographie an $Al_2O_3$), durch ihre hemmende Wrkg. auf Hirn-*Hexokinase* näher zu charakterisieren. Es wurde jedoch keine diesbezügliche Wrkg. beobachtet. (Biochem. J. 42. LIII. 1948. London, Univ., Coll., Dep. of Biochem.) Loch. 4210

**G. A. Levvy**, *Die Isolierung von Glucuronsäure aus konjugierten Glucuroniden durch β-Glucuronidase.* Inhaltlich ident. mit der C. 1947. 1284 referierten Arbeit. (Biochem. J. 42. 2—5. 1948.) Drefahl. 4210

**A. Ss. Mershanian** und **K. D. Stojew**, *Über die koordinierende Wirkung der Invertase und Amylase in der Weinrebe.* Während die Wrkg. von Invertase u. Amylase in den ein- und mehrjährigen Trieben in der Richtung einer Minderung der hydrolyt. Tätigkeit (bis zur Mitte des Sommers) und zur Erhöhung der synthet. Aktivität führt, ist die Wrkg. dieser Fermente in den Wurzeln gegeneinander gerichtet, was der bekannten physiol. Bewegung der Kohlenhydrate von den Wurzeln in die Stengel im Frühjahr u. dem umgekehrten Strom im Herbst entspricht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1209—12. 1/6. 1948.) Buchholz. 4210

**N. I. Prosskurjakow** und **A. A. Poljanskaja**, *Aktive Gruppen in α-Amylase-Präparaten.* Es wurden Präpp. von *α-Amylase* (I) auf ihre Fähigkeit zum Verzuckern u. zur Dextrinbldg. in Ggw. von $J_2$ (in KJ), $KJO_3$ (II), NaNO (III), *p-Dimethylaminophenylquecksilber* (IV) als Inhibitor untersucht. Alle Inhibitoren wiesen eine starke Wrkg. auf. Vff. schließen, daß die dextrinbildende Funktion an das Vorhandensein von SH-Gruppen im I-Präp., die Aktivität der I stark an freie $NH_2$-Gruppen gebunden ist. — $J_2$ inhibierte stark, jedoch konnte durch $H_2S$ die Aktivität total oder partiell wiedergewonnen werden. II hemmte die Dextrinierfähigkeit stärker als jene zur Verzuckerung. Auch bei IV wirkte $H_2S$ regenerierend. Sehr stark hemmend wirkte III (indirekte Bestätigung durch Best. der freien $NH_2$-Gruppen nach van Slyke). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 487—90. 21/7. 1948. Moskau, Lomonossow-Univ., Botan. Inst.) v. Wilpert. 4210

**N. I. Prosskurjakow**, **W. Ja. Woronkowa** und **Je. Ss. Michailowa**, *Aktive Gruppen in β-Amylase-Präparaten.* Nach Newton u. Naylor (vgl. C. 1939. I. 3814) gewonnene *β-Amylase* (I) aus Sojabohne und Weizen wurde dem Einfl. von *J* (II), *J-Acetat* (III) u. *$NaNO_2$* (IV) ausgesetzt u. dabei festgestellt, daß I von verd. II in Abhängigkeit von der Konz. mehr oder minder inaktiviert wird. Die direkte jodometr. Best. der SH-Gruppen der Präpp. zeigte, daß eine bestimmte Parallele zwischen der I-Aktivität u. ihrem Geh. an SH-Gruppen besteht. Ferner war die Nitroprussidrk. bei akt. Präpp. positiv, nach der Oxydation hingegen negativ. Die Reaktivierung durch II oxydierter Präpp. mit $H_2S$ (45 Min. langes Einleiten u. anschließendes Entfernen mit $CO_2$) beweist ebenfalls die Unerläßlichkeit der SH-Gruppen für die Aktivität von I. Bei Anwendung größerer II-Konzz. ist die Wiederherst. der Aktivität nicht vollständig möglich; vermutlich geht die Oxydation der

SH-Gruppe in diesem Fall über die Disulfitstufe hinaus, auch kann eine Jodierung der Tyrosingruppe stattfinden. — 0,01 mol. Lsgg. von III haben auf die Wirksamkeit von I keinen merklichen Einfl., während 0,1 mol. Lsgg. sie bis auf 19% der ursprünglichen herabsetzen. — Zwecks Desaminierung der Aminogruppe wurde IV nach Little u. Caldwell (vgl. C. 1943. I. 635; C. 1944. I. 1187) angewandt. Es zeigte sich, daß die Aktivität von I nach 1std. Einw. 1,0 mol. IV-Lsg. noch 96,5%, nach 24std. Einw. noch 89,5% betrug, woraus geschlossen werden kann, daß die Blockierung der Aminogruppen nur eine unbedeutende Herabsetzung der Wirksamkeit von I-Präpp. zur Folge hat. — Vff. stellten fest, daß Sojabohnen beträchtliche Mengen einer Substanz von Thiolcharakter in freier Form enthalten, wodurch das Vorkommen solcher typ. Sulfhydrylfermente wie I u. Urease erklärt werden kann. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1465 bis 1467. 11/3. 1948. Moskau, Lomonossow-Univ.) H. v. Pezold. 4210

**Tatuji Abe**, *Über die Bakterienenzyme.* 3. Mitt. *Über die proteolytischen Wirkungen von Bac. pneumoniae (Friedländer) und Micrococcus tetragenus.* (2. vgl. Tohoku J. exp. Med. 49. [1947.] 33). Die Proteinase- und Peptonaseaktivität des Autolysats von *Bac. pneumoniae* erwies sich nur schwach positiv. Für die Hydrolyse war $p_H$ 7,0 am günstigsten. *Diglycin* wurde stark angegriffen, während *Benzylglycin* nur wenig hydrolysiert wurde. In diesem Autolysat wurden festgestellt: *Proteinase, Peptonase, Dipeptidase* u. *Hippurase.* Das Autolysat von *Micrococcus tetragenus* griff *Casein* u. *Gelatine* bei $p_H$ 7—8 deutlich an, *Pepton* nur sehr schwach bei $p_H$ 8. (Tohoku J. exp. Med. 49. 353—55. 11/10. 1948. [Orig.: dtsch.] Sendai, Tohoku-Univ., Med.-chem. Inst.) Rutkowski. 4210

**Elizabeth Work**, *Die in Trypsin und Trypsininhibitor aus Sojabohnen enthaltenen Aminosäuren.* In den Hydrolysaten von *Trypsin* u. *Sojatrypsininhibitor* konnten papierchromatograph. Asparagin, Glutaminsäure, Glycin, Alanin, Serin, Threonin, Valin, Leucin, Isoleucin, Histidin, Prolin, Tyrosin, Arginin, Lysin u. Cystin nachgewiesen werden. Der Inhibitor enthält außerdem Phenylalanin u. Methionin, während diese beiden Aminosäuren in Trypsin zu weniger als 0,5% enthalten waren. — Leucin u. Isoleucin wurden durch eindimensionale Papierchromatographie mit tert.-Amylalkohol/W. als mobile Phase in Diäthylamin-Atmosphäre nachgewiesen. (Biochem. J. 42. XLIX. 1948. London, Univ., Coll. Hospital Dep. of Chem. Pathol.) Loch. 4210

**A. W. Kotelnikowa**, *Über die Desaminierung der Adenosindiphosphorsäure durch die Desaminase der Adenylsäure in Gegenwart von Leberextrakten.* Verss. über die Desaminisierung von *Adenosindiphosphorsäure* (I) durch 10fach gewaschene *Desaminase* (II) in Ggw. von mit HCl behandelten Leber- u. Muskelextrakten zeigten, daß die I-Desaminierung fast den theoret. Wert (50%) erreicht. Weder der Leber- noch der Muskelextrakt besitzt eine desaminierende Wirkung. Aus den Verss. ergibt sich, daß die Intensivierung von I in Ggw. der Leber- u. Muskelextrakte durch deren Geh. an I-Phosphomutase bedingt ist, die aus I Adenosintriphosphorsäure u. Adenilsäure bildet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 251—54. 11/9. 1948. Labor für physiol. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 4210

**W. V. Cruess** und **Jas. Sugihara**, *Die Oxydase der Oliven.* Beim Einmachen von reifen Oliven in Essig wird bei dem kaliforn. Verf. eine oxydative Verfärbung nach Braun bis Schwarz, bei dem span. Verf. eine Verfärbung nach Braun oder Grau beobachtet. Diese Oxydationen sind teilweise enzymat. bedingt. — Im Gewebe der Oliven findet sich eine isolierbare *Oxydase* (I), welche sich eher als *Phenolase* denn als Peroxydase verhält. Diese läßt sich aus den mit Aceton, A. u. dann $CHCl_3$ oder Ae. getrockneten Früchten mittels Phosphatpuffer von $p_H$ 6,7 extrahieren. Die I läßt sich durch Fällen mit A. u. Lösen in Puffer weiter reinigen. Ihre Aktivität kann mit Guajacol + $H_2O_2$ gemessen werden (Evelyn-Photoelektrometer). Die gereinigte I wird durch das bittere Prinzip der Oliven, das *Oleuropein* (Glykosid mit vielfacher o-Dioxygruppierung), aktiviert. — Im Barcroft-Warburg-App. wird von gemahlenem Gewebe auch ohne Zusatz von *Brenzcatechin* (ebenso wie mit diesem Zusatz) rasch $O_2$ aufgenommen; auch dies beruht auf der Brenzcatechin-Gruppierung im Oleuropein u. ist ein weiterer Beweis für die Natur der I als Phenolase. — Die Oxydation von *Guajacol* verläuft als Rk. erster Ordnung. Dabei ist das $p_H$-Optimum für die gereinigte I etwa 5, während es mit gemahlenen Oliven u. Brenzcatechin bei $p_H$ 7,5 liegt. Optimale Temp. mit Guajacol ca. 31°; Tötungstemp. bei $p_H$ 6,7 ca. 80°. — I ist sehr empfindlich gegen Cyanid; es wird bereits durch 0,00020 mol. *NaCN* vollständig gehemmt. *Fluorid* schädigt ebenfalls,

aber in geringem Maße. — Durch 0,04 n KOH wird I in 1 Std. zerstört. — Zusatz von kleinen Mengen $Fe^{\cdots}$ fördert die Wrkg. der gereinigten I; $Fe^{\cdot\cdot}$ hemmt vollständig. — Durch Behandeln mit *Trypsin* wird die Wrkg. der I völlig zerstört. (Arch. Biochemistry 16. 39—46. Jan. 1948. Berkely, Univ. of California.)

Hesse. 4210

**Robert MacVicar und R. H. Burris,** *Die Beziehung von Bor zu gewissen Pflanzenoxydasen.* Untersucht wurden Homogenate aus Geweben von Tomaten, Sojabohnen, Tabak u. Kohl, welche durch Verreiben mit dem doppelten Gewicht von gekühltem 0,1 mol. Phosphatpuffer hergestellt wurden. Mit diesen wurde in Abwesenheit von Substrat eine erneute Geschwindigkeit des $O_2$-Verbrauches in denjenigen Geweben, denen *Bor* fehlt, nachgewiesen. Gewebe mit Mangel an Bor haben auch eine wirksamere *Polyphenoloxydase* als die n. Gewebe. Die Oxydation von *Dioxyphenyl-l-alanin* durch Tabak-, Tomaten- u. Sojabohnen-Polyphenyloxydase wird durch 0,01 Mol. Borat gehemmt. Die Oxydation von Glykolsäure u. von Milchsäure wird wenig, die Oxydation von Ascorbinsäure wird nicht gehemmt. — Der endogene $O_2$-Verbrauch n. Gewebe ist nur wenig beeinflußt. (Arch. Biochemistry 17. 31—39. April 1948. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin.)

Hesse. 4210

**M. A. Bokutschawa und W. R. Popow,** *Über die Rolle der Peroxydase und Polyphenoloxydase bei der Teefermentation.* Verss. mit jungen grünen *Tee*blättern zeigten, daß Einw. von *Peroxydase* (I) nicht zur Bldg. der charakterist. Farbe u. des typ. Aromas des fermentierten Blattes führt, auch nicht im Verlaufe von 60 Std., *Polyphenoloxydase* (II) hingegen zeigt schon nach 3—4 Std. die Erscheinungen der Fermentation. Bestätigt werden diese Resultate auch bei Anwendung von aus Teeblättern isolierten *Tannin*-Präpp.; Einw. von I führt nicht zu dunkler gefärbten Prodd., der Titrationswert mit $KMnO_4$ fällt aber stark ab. II gibt gefärbte Prodd., der Titrationswert fällt weniger stark ab. Die im Tanninpräp. ursprünglich vorhandene Menge von 36,0 $\gamma$ *Phloroglucin* wird durch I auf 13,5 $\gamma$ u. durch II nur auf 19,0 $\gamma$ erniedrigt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 619—22. 1/5. 1948.) Ulmann. 4210

**M. A. Bokutschawa,** *Neues Verfahren zur Peroxydaseuntersuchung bei Gegenwart von Polyphenoloxydase und Katalase.* (Vgl. vorst. Ref.) Die aus Ferment u. *Tannin* (I) des Tees entstehende Färbung wird durch $H_2O_2$ (II) abgeschwächt. Andere Pflanzenauszüge reagieren in ähnlicher Weise. Die *Peroxydase* (III) des Teeblatts wirkt auf I unter Bldg. farbloser Verbb., die II-Wrkg. beruht auf der Inaktivierung von *Polyphenoloxydase* (IV). Die übliche Best. der III-Aktivität aus der Differenz mit u. ohne II liefert deshalb falsche Werte. Das neue Verf. beruht darauf, daß durch ein Vakuum im Spezialgerät die Einw. auf IV verhindert u. durch Zugabe von $NaNO_3$ die Katalaseaktivität gehemmt wird. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 409—12. 21/4. 1948.) Lindner. 4210

**M. A. Bokutschawa,** *Neues Verfahren zur Bestimmung der Peroxydase in Gegenwart von Polyphenoloxydase und Katalase.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Prüfungsmaterial wird in ein trockenes Vakuumgefäßchen eingefüllt, dann so viel $NaNO_3$-Lsg. (Inhibitor für Katalase) zugesetzt, daß seine Konz. 1 mol. im Gemisch ist, ferner 3 cm³ Pufferlsg. ($p_H$ 5,3) u. 5 cm³ Wasser. In 2 bewegliche eingeschliffene Kugeln kommen 1 cm³ Substrat (1%ig. Pyrogallol-, Brenzcatechin- oder andere Lsg.) u. 2 cm³ 1%ig. $H_2O_2$ (I) bzw. 3 cm³ 20%ig. $H_2SO_4$ (II). Man evakuiert sorgsam (2 bis 3 Min.) auf 8—10 mm Hg. Durch Drehen der Kugel I wird zuerst Substrat u. I nach Schluß des Vers. II zwecks Unterbrechung der Rk. (Wrkg. der Peroxydase) zugesetzt. Die Wrkg. der Peroxydase wird bei gefärbten Reaktionsprodd. colorimetr. oder photometr., bei farblosen durch Titration gemessen. Reproduzierbarkeit u. Übereinstimmung mit den üblichen Verff. sind gut. Die störende Wrkg. der Polyphenoloxydase wird durch Entfernen des $O_2$ im Vakuum ausgeschaltet. (Биохимия [Biochimia] 13. 360—63. Juli/August 1948. Moskau, Biochem. Bach-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 4210

**M. A. Bokutschawa, T. A. Schubert und W. R. Popow,** *Oxydationsfermente des Teeblattes.* Es wurden die Löslichkeits- u. Spezifitätsverhältnisse von *Polyphenoloxydase* (I) u. *Peroxydase* (II) in frischen Teeblättern untersucht. Durch ihr Zerreiben unter Aceton wurde ein tannin- u. farbstofffreies Trockenpräp. (TP) hergestellt. Durch Extraktion von 200—400 mg TP mit 10 cm³ W. u. Filtrieren wurden lösl. u. unlösl. Fermente getrennt. Die Aktivität beider Anteile von I wurde im Warburg-Vers. mit Brenzcatechin (III) als Substrat bei $p_H$ 5,3 u. 30° bestimmt. Es zeigte sich, daß höchstens 20% I in lösl. Form vorlagen. Durch Extraktion des

Rückstandes mit Puffer-Lsgg. vom $p_H$ 6,2—9,2 konnten aber steigende Mengen I in Lsg. gebracht werden (um so leichter, je höher das $p_H$ der Lsg. lag). Durch einmalige Extraktion bei $p_H$ 9 konnten so 64%, durch 4malige Extraktion prakt. die gesamte I desorbiert werden. Eine Rückadsorption der I an TP bei $p_H$ 5,3 gelang nicht. II war schwerer in Lsg. überzuführen als I. Auch nach 6—7maliger Extraktion des TP bei $p_H$ 9 waren noch 15% II im Rückstand. Folgende Substrate wurden von I bzw. II oxydiert (+) bzw. nicht oxydiert (—): III, Pyrogallol, Gallussäure, Catechingallat (aus Tee): +; +; Guajacol, Hydrochinon: —; +; Resorcin, Phloroglucin: —; —. Es liegt also spezif. I vor. III u. in Ae. lösl. Tee-Tannin (IV) werden in der konz. von 1% von I mit vergleichbarer Anfangsgeschwindigkeit oxydiert. Während die Oxydation von III längere Zeit gleichmäßig verläuft, kommt die von IV nach ca. 2 Std. zum Stillstand. Es liegt keine Schädigung von I vor, da erneuter Zusatz von IV die Anfangsgeschwindigkeit wieder herstellt. Andererseits läßt sich z. Z. des Stillstandes noch IV durch Titration nachweisen. Die Ursache der Diskrepanz bleibt ungeklärt. (Биохимия [Biochimia] 13. 42—49. Jan./Febr. 1948. Moskau, Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

Franke. 4210

**Mary L. Dodds,** *Vergleichende Untersuchungen über Substrat-Spezifität bei Ascorbinsäureoxydase und Kupferion-Katalyse.* Die beiden für Zerstörung von Ascorbinsäure wichtigsten Katalysatoren, nämlich *Ascorbinsäureoxydase* (I) sowie *Kupfer-Ion,* wirken nicht spezif., sondern katalysieren eine Anzahl anderer Oxydationen. Vf. vergleicht die Wrkg. von I aus Kürbis u. die Wrkg. von $Cu^{++}$ auf folgende Verbb.: *l-Ascorbinsäure, d-Isoascorbinsäure, d-Glucoascorbinsäure, Imido-d-glucoheptoascorbinsäure* (II), *Reduktinsäure, Dioxymaleinsäure* (III), *Dioxyaceton, Kojisäure, Mannozuckersäure, Glucuronsäure, Hydrochinon, Brenzcatechin.* Dabei wurden folgende Werte erhalten: für enzymat. Oxydation (Oxydase mit 0,028% Cu; $p_H$ 5,7) eine $O_2$-Aufnahme $mm^3$/mg/Stde. von 15000 bzw. 12750, 4900, 0,6675, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0. — Für Cu-Oxydation ($1 \cdot 10^{-4}$ mMol $Cu^{++}$; $p_H$ 5,4—5,9) eine $O_2$-Aufnahme von $mm^3$/zugesetztes Cu/Stde.: 400, 450, 450, 275, 375, 230, 0, 0, schwach, 0, schwache Autoxydation, schwache Autoxydation. — Offenbar oxydiert die I nur solche Verbb., welche die Dienolgruppe benachbart zu einer COOH-Gruppe u. Ringstruktur aufweisen. I ist unwirksam bei Dienol (Verbb. II u. III) allein. — Die Oxydation durch Cu war dagegen spezif. für Dienole. (Arch. Biochemistry 18. 51—58. Juli 1948. Pittsburgh, Pa., Univ. of Pittsburgh.) Hesse. 4210

**Grant R. Bartlett,** *Hemmung der Bernsteinsäureoxydase durch das dem Vitamin P ähnliche Flavonoid 2,3,4-Trioxychalkon. Bernsteinsäureoxydase* (I) aus Rattenleber (manonetr. bestimmt im Warburg-App.) wird durch *2',3,4-Trioxychalkon* stark gehemmt. Diese Hemmung nimmt mit steigendem $p_H$ zu. Bei $p_H$ 7,4 wird bereits durch $1 \cdot 10^{-4}$ Mol eine vollständige Hemmung erzielt. I reagiert dabei mit der das Substrat aktivierenden Dehydrogenase u. nicht mit dem Cytochrom-Cytochromoxydase-System. — Das Methoxyderiv. (*3-Methoxy-2',4-dioxychalkon*) ist ohne Wrkg. gegen die Oxydase. — Vermutlich beruht die Hemmung auf einer Vereinigung eines chinoiden Oxydationsprod. des Flavons mit den für die Wrkg. wichtigen SH-Gruppen des Enzyms. Die Hemmung kann nämlich durch Zusatz von *Glutathion* verhindert werden. — Obwohl das Flavon mit verschied. Metallen, auch mit *Cu,* Komplexe bildet, kann es nicht die Hemmung der I durch $Cu^{++}$ herabsetzen. — Die Unters. erfolgte in Hinblick auf den möglichen therapeut. Wert der Flavonoide (vgl. Clark u. Geissman, Fed. Proc. 7. [1948.] 21). Die I wurde nach Elliott u. Greig (Biochem. J. 32. [1938]. 1407) hergestellt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 329—37. Juli 1948. La Iolla, Calif., Scripps Metabolic Clinic.) Hesse. 4210

**Karl-Gustav Paul,** *Beständigkeit von getrocknetem Cytochrom c. Cytochrom c,* welches in getrocknetem Zustand 12 Jahre aufbewahrt worden war, zeigte weder veränderte Wasserlöslichkeit, Lichtabsorption noch Aktivität bei der Bernsteinsäureoxydation. (Acta chem. scand. 2. 557—60. 1948. Stockholm, Med. Nobel Inst., Biochem. Inst.) Jung. 4210

**Wade N. Miller, Pearl Anderson** und **Albert Dorfman,** *Einfluß der Anoxie und des Cytochroms c auf leicht hydrolysierbares Phosphat des Rattengewebes.* Zur Ergänzung der von verschied. Seiten aufgeworfenen Frage, ob *Cytochrom c* (I) den Anoxie induzierenden Abfall an leicht hydrolysierbarem Phosphat zu verhindern vermag, werden Verss. mitgeteilt, wonach Anoxie den Betrag an leicht hydrolysierbarem Phosphat in Rattenniere u. -herz herabgesetzt. Vorherrschende intravenöse Injektion von I in Dosen von 5,6 mg pro Ratte vermag diese Red. nicht zu verhindern. (Science [New York] 107. 421. 23/4. 1948. Washington, D. C., Army Med. Dep. Res. and Graduate School.) Schormüller. 4210

**W. H. McShan, W. F. Erway** und **Roland K. Meyer**, *Äpfelsäuredehydrogenase und Cytochromoxydase von Lutein- und anderen Ovariengeweben während Schwangerschaft und Lactation.* Die Aufnahme von $O_2$ durch die *Äpfelsäuredehydrogenase* (I) ist im Lutein- u. den anderen Ovarialgeweben der verwendeten Menge Gewebehomogenat proportional. Während der Schwangerschaft wächst I in den Corpora lutea bis zum 11. Tage, um dann wieder abzunehmen bis in die Lactation hinein, nimmt dann wieder zu u. erreicht fast den ersten Höchstwert am 20. Tage der Lactation. Im ovarialen Restgewebe bleibt I während Schwangerschaft u. Lactation ziemlich konstant u. erreicht einen leichten Anstieg am 20. Tage der Lactation. — Die *Cytochromoxydase* (II) behält während der Schwangerschaft in den Corpora lutea einen hohen Wert (gemessen am 7. u. am 15. Tage), u. nimmt dann allmählich bis zum 20. Tage der Lactation ab. In den Corpora lutea der Lactationsperiode wächst die II während der Lactation an u. erreicht am 20. Tage einen hohen Wert. (Arch. Biochemistry 16. 379—87. März 1948. Madison, Wis., Univ.)
Hesse. 4210

**D. M. Michlin** und **S. Ss. Bronowitzkaja**, *Über den Zusammenhang zwischen der Cytochrom-c-Peroxydase und anderen Oxydationssystemen.* Es konnte bestätigt werden, daß in der Bäckerhefe eine *Cytochrom-c-Peroxydase* (I) vorliegt, die in Ggw. von *Cytochrom c* Hydrochinon u. Ascorbinsäure oxydiert, welche selbst als Zwischenkatalysatoren der Oxydation auftreten. Das Ferment kann spektroskop. festgestellt werden. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Funktion der I u. den Funktionen der Oxydase von α-Aminosäuren, Xanthin- u. Aldehydoxydasen, Glucoxydasen u. Lipooxydasen sowie anderer Fermente, bei deren Wrkg. $H_2O_2$ oder organ. Superoxyd entsteht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **60**. 1547—49. 21/6. 1948. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
Buchholz. 4210

**K. Ss. Kossjakow**, *Sauerstoff und Katalase.* Vf. untersucht den Einfl. der Inhalation von $O_2$ (70—95%ig.) auf die *Katalase* (I)-Aktivität des Venenblutes in Verss. an sich selbst, sowie an hyperton. Kranken. In Kontrollvers. wurde in vitro das Blut die gleiche Zeit der Einw. von $O_2$ ausgesetzt. Die I-Aktivität des Blutes steigt bei der Inhalation u. bei der Einw. von $O_2$ im vitro an. Die I-Aktivität der Extrakte aus Pflanzen- u. Tiergeweben, die kein Hämoglobin enthalten, ändert sich nicht durch Einw. von $O_2$. Die Änderung der I-Aktivität des Blutes kann als Indikator bei der Unters. der Hyperoxie benutzt werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **63**. 717—20. 21/12. 1948. Med. Kirow-Kriegsakad.)
v. Füner. 4210

**Britton Chance**, *Die Enzym-Substrat-Verbindungen von Katalase und Peroxyden.* Mit einer mikrospektroskop. Verfolgung der Reaktionskinetik u. der Gleichgewichte der instabilen Verbb. von *Katalase* (I) mit $H_2O_2$ sowie mit Äthyl- u. Methylperoxyd wurden die katalyt. wirksamen Enzym-Substrat-Verbb. entdeckt. Außerdem wurde aber noch die Existenz von entsprechenden inakt. Formen dieser Verbb. wahrscheinlich gemacht. Gegenüber A. wirken diese Verbb. oxydierend, so daß in dieser Hinsicht I als Peroxydase fungiert. Aber die Katalase-$H_2O_2$-Verb. hat die einzigartige Funktion einer direkt zu $H_2O$ u. O führenden katalat. Zers. von $H_2O_2$. (Nature [London] **161**. 914—17. 12/6. 1948. Cambridge, Univ., Molteno Inst. u. Stockholm, Med. Nobel Inst.)
Hesse. 4210

**Aurin M. Chase**, *Wirkungen von H-Ionenkonzentration und Puffersystemen auf die Luminescenz der Cypridina-Luciferin-Luciferase-Reaktion.* Vf. untersucht die Luminescenzrk. teilweise gereinigten *Luciferins* (Substrat) u. *Luciferase* (Enzym) als der beiden chem. Komponenten dieser Rk. bei der *Crustacee Cypridina hilgendorfii* in einem $p_H$-Bereich von 5,5 bis 8,6. Die Geschwindigkeitskonstante der Rk., die die Enzymaktivität repräsentiert, ist nicht nur vom $p_H$ der Pufferlsg., sondern auch von deren ion. Zus. abhängig. Das Maximum der Luciferaseaktivität liegt bei ca. $p_H$ 7,2, bei $p_H$ 8,6 sinkt sie auf 50% des maximalen Wertes u. bei $p_H$ 5,5 auf ungefähr 15%. Weitere Einzelheiten im Original. (J. cellular comparat. Physiol. **31**. 175—92. April 1948.)
Schormüller. 4210

**Grant Newey Smith** und **James B. Sumner**, *Die induzierte Reaktion zwischen Linolsäuremethylester und Bixin während der Oxydation durch Lipoxydase.* Vff. haben früher (Arch. Biochemistry **14**. [1947.] 87) eine Meth. zur Best. der *Lipoxydase* beschrieben, welche auf der induzierten oder gekoppelten Oxydation von *Bixin* (I) u. Sojabohnen-*Fettsäuren* beruht. Während der Oxydation von I treten charakterist. Änderungen der Absorptionsspektren auf. Die bei 455 mμ u. 480 mμ vorhandenen Maxima verschwinden allmählich, ohne daß neue Spitzen in den

Kurven auftreten. Die Abnahme der Absorption ist direkt proportional dem Verschwinden der Farbe in der I-Lsg. u. kann als Maß für die während der Oxydation auftretenden Entfärbung verwendet werden. Bei *Linoleat* nimmt während der Oxydation die Absorption bei 232 mμ u. 268 mμ zu, was nach Farmer u. Mitarbeitern, (C. 1945. I. 1348) mit dem Auftreten von konjugierten Systemen zusammenhängt. Die Absorption bei 268 mμ kann für Messungen nicht verwendet werden. Es wird alle 15 Sek. gemessen. Es besteht eine Beziehung zwischen dem anfänglichen Auftreten des konjugierten Syst. von Doppelbindungen u. der Entfärbung von I, gemessen an den Änderungen bei 455 mμ u. 480 mμ. Diese Beziehung besteht so lange, als noch $H_2O_2$ für die Oxydation von I u. nicht für die Bldg. von Epoxydgruppen im Linoleat verbraucht wird. (Arch. Biochemistry 17. 75—80. April.1948. Ithaca, N. Y., New State Coll. of Agricult.) Hesse. 4210

**Grant N. Smith** und **James B. Sumner**, *Über die Aktivierung der Lipoxydase.* Nach Balls, Axelrod u. Kies (C. 1946. I. 2258; Fed. Proc. 5. [1945.] 125) findet sich ein Aktivator für *Lipoxydase* (I) in Sojabohnen, Gerstenmalz, Polierabfällen des Reises, verschied. Gemüsen, Hefe, Herzmuskel des Kaninchens, Ochsenmuskel u. Milch. Auch Theorell u. Mitarbeiter (C. 1946. II. 244) fanden im Sojamehl einen Aktivator, welcher aber für nur ungereinigte, nicht aber für krist. I erforderlich sein soll (Theorell, Acta chem. scand. 1. [1947.] 571). Vff. prüften diese Angaben sowie die Angaben von Kies (C. 1947. E. 1115) über einen zweiten Aktivator aus Sojamehl nach. Als Bestimmungsmeth. diente die Entfärbung von *Bixin* nach Sumner u. Smith (Arch. Biochemistry 14. [1947.] 87) sowie die Verfolgung der Aufnahme von $O_2$ im Syst. Lipoxydase + Fettsäure. In keinem Fall wurde eine Aktivierung beobachtet. — Bei den Verss. wurde eine Stabilisierung von I durch *Bentonit* sowie durch *Dodecylsulfat* festgestellt. (Arch. Biochemistry 19. 89—94. Okt. 1948. Ithaca, N. Y., State Coll. of Agriculture.) Hesse. 4210

**Grant Newey Smith**, *Untersuchung über Lipoxydase.* 4. Mitt. *Einfluß von Änderungen in Temperatur und $p_H$ auf die Wirkung der Lipoxydase, bestimmt durch Spektraländerungen bei Methyllinoleat.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Best. der *Lipoxydase* (I) der Sojabohnen erfolgte an der Änderung, welche das UV-Spektrum erfährt bei der Oxydation von Methyllinoleat (II) nach 10 Min. Einw. des Enzyms, Abstoppen der Rk. u. gleichzeitige Extraktion des II durch Cyclohexan. Optimale Wrkg. wird bei $p_H$ 6,5 u. 25° gefunden. Die Wrkg. ist bei 20° zwischen $p_H$ 6 u. 7 ziemlich konstant. Bei 3° u. 40° ist das Enzym bei $p_H$ 7 stabiler als in saurer oder alkalischerer Lsg.; dabei wirkt $p_H$ 8 destruktiver als $p_H$ 6. Bei Erhöhung der Temp. über 30° oder des $p_H$ über 7 erfolgt ein allmählicher Verlust an Wrkg., bes. stark, wenn beide Einfll. gleichzeitig wirken. — Der von Holman (Arch. Biochemistry 15. [1947.] 403) für krist. I gefundene Optimalwert bei $p_H$ 9 ist wahrscheinlich nicht das wahre Optimum, sondern derjenige $p_H$-Wert, bei welchem der größte Teil des von Holman verwendeten Substrates (Natriumoleat) in der lösl. Phase vorliegt u. dadurch dem Enzym zugänglich ist. Die Unterscheidung zwischen Einfl. des $p_H$ auf das Substrat u. auf das Enzym selbst hat Holman nicht vorgenommen. (Arch. Biochemistry 19. 133—43. Okt. 1948.) Hesse. 4210

**D. M. Michlin** und **K. W. Pschennowa**, *Zum Wirkungsmechanismus des peroxydierenden Ferments (Lipoxydase).* In einer früheren Mitt. (vgl. C. 1947. 595) hatten Vff. die Vermutung ausgesprochen, daß die *Lipoxydase* (I) aus Sojamehl aus zwei Komponenten besteht u. als Peroxydase anzusehen ist. Inzwischen hatten Theorell, Bergström u. Åkeson (vgl. C. 1947. E. 735.) I weitgehend gereinigt u. in die eigentliche I und ein *„Aktivierungsenzym"* (II) getrennt, von denen jedes allein gegenüber Na-Linolat (III) unwirksam ist. Vff. haben ihre Vorschriften nachgearbeitet u. finden, daß im Warburg-Vers. (5 $cm^3$ $p_H$ 6,5, 30°) ohne Substratzusatz sowohl die I-Komponente wie II autoxydabel sind, letzteres aber in viel stärkerem Maße; wahrscheinlich ist die reine I-Komponente nicht autoxydabel. Wird auf 0,7—0,8 mg I-Komponente oder II oder beide zusammen 1 mg *Dibenzoylperoxyd* (IV) zugesetzt, dann erhöht sich die $O_2$-Aufnahme auf das 3—6 fache. Wird außerdem noch III (10 mg) hinzugefügt, dann sinkt auffallenderweise der $O_2$-Verbrauch in den üblichen 15 Min.-Verss. um $^1/_3$, was nicht befriedigend erklärt werden kann. Wird eine Lsg. von 10 mg II u. 3 Tropfen Ti-Reagens 30 Min. bei 18° durchlüftet, dann läßt sich anschließend jodometr. eine Peroxydmenge, entsprechend 0,1—0,15 $cm^3$ $^1/_{200}$n Thiosulfat, nachweisen. Auf Grund dieser Verss. wird angenommen, daß sich bei der I-Wrkg. zunächst ein unbeständiges Peroxyd an II ausbildet, das sek. zur Peroxydierung der ungesätt. Fettsäuren, z. B. von III, führt. II löst also einen Kettenmechanismus aus, wie dies auch für IV bekannt ist. Биохимия [Biochimia]

13. 76—78. Jan./Febr. 1948. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Franke. 4210

**Wilhelm Franke, Joseph Mönch, Dora Kibat und Annemarie Hamm,** *Zur Autoxydation der ungesättigten Fettsäuren.* 5. Mitt. *Die Wirkung der Soja-Lipoxydase.* (4. vgl. Liebigs Ann. Chem. 556. [1944] 200.) Vff. beschrieben orientierende Verss. über die Kinetik der Wrkg. von *Lipoxydase* (I) der Sojabohnen. Als Enzymmaterial dienten 200 3—4 Tage gekeimte Sojabohnen, die nach Entfernen der Schalen im Fleischwolf zerkleinert u. 2 Std. in der Kugelmühle mit dem 5fachen Vol. W. extrahiert wurden. Eine 32fache Anreicherung wurde durch Dialyse u. wiederholtes Fällen mit $(NH_4)_2SO_4$ bei nur geringen Verlusten erreicht. Die klaren Lsgg. lassen sich bei 40—50° im Vakuum ohne Verlust einengen. (Zusatz von Octylalkohol schädigt wenig; bei Aufbewahren in Ggw. dieses Alkohols bei 3—5° verliert I $^1/_3$—$^1/_4$ ihrer ursprünglichen Wirksamkeit.) — Unters. erfolgte bei 20°: je 1 cm³ Enzymlsg. $^1/_{10}$ mol. Na-Linoleat, $^1/_5$ mol. Phosphatpuffer $p_H$ 6,8 + 2 cm³ W. Die $O_2$-Aufnahme aus der Luft wurde manometr. nach Warburg ermittelt. Der Wert $QO_2$ = mm³ $O_2$/(mg I × Std.) wurde für den Wert bis 5 Min. berechnet, da bei längerer Einw. die Schwierigkeit der Rk. rasch absinkt. — Die Kinetik der Rk. wird weitgehend durch die starke Schädigung der I bestimmt; die Rk. kommt lange vor Aufnahme von 1 Mol. $O_2$ pro Mol. ungesätt. Fettsäure zum Stillstand. — Mit steigender Temp. nimmt die Schädigung der I so zu, daß bei längerer Versuchsdauer die Werte für 20° höher liegen als die für 37°. — Nur im Bereich kleinster Enzymmengen besteht Proportionalität zwischen Anfangsgeschwindigkeit u. Konz. von I. Bei größeren Mengen von I wird eine wohl physikal. (durch die $O_2$-Diffusion) bedingte Grenzgeschwindigkeit der $O_2$-Aufnahme erreicht. — Bei einer Konz. der *Linolsäure* von $^1/_{100}$ mol. wird maximale Anfangsgeschwindigkeit erreicht; sicher wieder aus physikal. Gründen bleibt diese bei Steigerung auf 3 fache Konz. des Subtrates unverändert. — Einfl. des $O_2$-Partialdruckes ist gering. — Wirkungsoptimum liegt überraschenderweise im alkal. Gebiet, ca. $p_H$ 9,5. Bei $p_H$ 5 ist in Universalpuffer die Wrg. vollständig, in Phosphatpuffer größtenteils verschwunden. Dabei wird I zum Teil ausgefällt. — Bei Wrg. des I werden prim. Peroxyde gebildet. Best. der Peroxyde gab über 100% liegende Werte, wofür noch keine Erklärung gegeben wird. — Gemessen an der JZ. (nach Kaufmann) bleibt der Verlust an Doppelbindungen — abweichend von der genauen Proportionalität zur $O_2$-Aufnahme bei der nichtenzymat. Autoxydation der früheren Unterss. — um $^1/_4$ bis $^1/_5$ hinter dem für ein Brückenperoxyd zu erwartenden zurück. — Bei Hydrierung u. Aufspaltung des Reaktionsprod. mit Bleitetraacetat ergibt sich, daß sowohl bei Linolsäure als auch bei Linolensäure die enzymat. Rk. zuerst an $\Delta$ 12, 13 einsetzt. (Liebigs Ann. Chem. **559**. 221—32. 1948. Würzburg, Univ., Inst. f. organ.-chem. Technol. u. Gärungschemie.) Hesse. 4210

**Sidney Gutcho und Earl D. Stewart,** *Cozymase. Beitrag zur Herstellung von Diphosphopyridinnucleotid.* Beschreibung einer gut reproduzierbare Werte liefernden Schnellmeth. zu *spektrophotometr. Best. von Cozymase* (I). I wird durch 0,2%ig. Lsg. von $NaHSO_3$ (II) in 1%ig. $NaHCO_3$-Lsg. während 1 Min. im sd. Wasserbad zu Dihydro-I red. (wobei Luftausschluß nicht erforderlich ist), nach Zugabe von $NaHCO_3$-$Na_2CO_3$-Puffer ($p_H$ = 9,7) bis zur vollständigen Oxydation von II belüftet, die Absorption von *Dihydro*-I bei 340 mμ ermittelt, die Belüftung wiederholt u. nochmals gemessen. Für 250 γ I/cm³ ergeben die angeführten Bedingungen maximale Extinktion. Die Meth. eignet sich für Präpp. von 20% u. höherem Geh. an *Diphosphopyridinnucleotid.* (Analytic. Chem. **20**. 1185—87. Dez. 1948. New York, Schwarz Laborr., Inc.) K. Maier. 4210

**James B. Sumner und P. S. Krishnan,** *Die Bestimmung von Coenzym I unter Verwendung von Apodehydrogenasen.* Im Verlauf der Unterss. über die Reinigung des *Coenzym I* wurden zwei Best.-Methoden ausgearbeitet, eine mit *Milchsäure-apodehydrogenase* in Verb. mit *Diaphorase* u. die zweite mit *Triosephosphatapodehydrogenase*, als deren Quelle mit Phosphatpuffer gewaschene Trockenhefe benutzt wurde. Es wurde auch gefunden, daß *Adenosintriphosphorsäure* unter bestimmten Umständen die Best. von Coenzym I stören kann. Die Methoden haben den Vorteil, daß die verwendeten Enzympräpp. sehr stabil sind u. mehrere Monate in der Kälte aufbewahrt werden können. Es werden genaue Angaben über die Herst. der Enzympräpp. u. der Testlgg. gegeben. Die Methoden basieren auf der Entfärbung von Methylenblau. (Enzymologia [Amsterdam] **12**. 232—37. 26/2. 1948. Ithaca, N. Y., State Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.) K. Knobloch 4210

**Edgardo Giovannini und Plato Portmann,** *Die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe und die Dehydraseaktivität von Verbindungen der Isatinreihe.* Es wird ein

geschichtlicher Überblick gegeben über die Entw. der künstlichen *Dehydrasen*. Die Reaktionsweise der Carbonylgruppe mit Hydroxylamin u. mit α-Aminosäuren wird mit Hilfe der Elektronentherie der chem. Bindung im Sinne von Eistert (Tautomerie u. Mesomerie, Stuttgart 1938) erklärt. Neue oder bekannte *Isatine* (I) werden auf eindeutigen Wegen in großer Reinheit dargestellt. Die *Dehydrase*-aktivitäten (Langenbeck, C. 1927. I. 2505) wurden gemessen, die Ausbeuten an Oxim mit gleichen Hydroxylamin-Lsgg. unter jeweils gleichen Bedingungen bestimmt u. die erhaltenen Werte mit denen des I verglichen. Wenn man für I (Oximausbeute; Dehydraseaktivität mit $10^{-4}$ n. $2 \cdot 10^{-5}$ Molen Katalysator) immer 100 setzt ergeben sich die relativen Werte: *6-Nitroisatin* (64,1; 156,7 u. 105,3), *6-Methoxyisatin* (70,9; 15,3 u. —), *6-Methylisatin* (78,7; 56,4 u. 69,4), *5-Nitroisatin* (84,9; 86 u. 73,8), *5-Methylisatin* (98,1; 92,1 u. 100,6), *5-Methoxyisatin* (106,3; 116,6 u. 116,3), *Isatin-6-carbonsäure* (II) (123,8; — u. 178,5), *Isatin-5-carbonsäure* (137,1; 141,9 u. 156,2). Mit Ausnahme des *6-Nitroisatins* besteht somit Parallelität zwischen der Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe in 3-Stellung gegenüber Hydroxylamin u. der Dehydraseaktivität. Die Dehydrasewerte für II mit etwa nur der doppelten Aktivität des I unterscheiden sich von denen Langenbecks, der das 20fache angibt. Vfss. stellen die Einheitlichkeit der von Waldmann (C. 1937 I. 2595) dargestellten u. von Langenbeck gemessenen II in Frage. Außerdem wurden folgende Dehydraseaktivitäten gemessen (Entfärbung von Standard Methylenblau-Alanin-Lsg. in Min. mit $10^{-4}$ u. $2 \cdot 10^{-5}$ Molen Isatinderivat): I (10,5 u. 50), *5,6-Dimethylisatin* (20,5 u. —), *5-Aminoisatin* (11,8 u. 65); *5-Acetamidoisatin* (8,5 u. 44), *5-Tosylaminoisatin* (10,4 u. 51), *6-Tosylaminoisatin* (32,4 u. —) *5,6-Dimethoxyisatin* (74,7 u. —), *5,6-Dioxymethylenisatin* (59,7 u.), —*6-Oxyisatin* (126,7 u. —). (Helv. chim. Acta 31. 1361—74. 2/8. 1948. Freiburg (Schweiz), Univ.)

Dethloff. 4210

**Roger K. Bonnichsen** und **Anders M. Wassén**, *Kristallisierte Alkoholdehydrase aus Pferdeleber*. In Verfolgung der Arbeitsweise von Lutwak-Mann (C. 1938. II. 3253) wird eine Fraktionierung der wss. Auszüge aus Pferdeleber beschrieben, wobei die *Alkoholdehydrase* in Form von farblosen Kristallen (Absorptionsbande bei 280 mμ) erhalten wird. (Arch. Biochemistry 18. 361—63. Aug. 1948. Stockholm, Medic. Nobel-Inst., Biochemic. Dept.) Hesse. 4210

**Gerty T. Cori, Milton W. Slein** und **Carl F. Cori**, *Kristallisierte d-Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrase aus Kaninchenmuskel*. Dieses Enzym (I) oxydiert *d-Glycerinaldehyd-3-phosphat* zu *d-Glycerinsäure-3-phosphat*. Das Substrat dieser Rk. entsteht durch *Aldolase* (vgl. Taylor u. Mitarbeiter, C. 1948. E. 3114) aus Fructose-1,6-diphosphat. Diese reine Stufenfolge nach Embden u. Meyerhof kann mit dem krist. I (dessen Darst. vorläufig schon von Cori u. Mitarbeiter, J. biol. Chemistry 159. [1945.] 565 mitgeteilt wurde) sicher nachgewiesen werden, da das krist. I frei von Isomerase ist, welche von Meyerhof u. Beck (C. 1947. 462) krist. erhalten wurde u. welche Glycerinaldehydphosphat in ein Gleichgewicht mit Dioxyacetonphosphat bringen würde. I, welches inzwischen auch von Dixon u. Caputto (Nature [London] 156. [1945.] 630) im Anschluß an Warburg u. Christian (C. 1940. I. 1046) krist. erhalten wurde, wird mit 0,03nKOH aus Kaninchenmuskel erhalten. Die Kristallisation erfolgt fraktioniert mit schwach ammonikal. Ammoniumsulfat. Aus 0,1%ig. Lsg. krist. das Enzym bei $(NH_4)_2SO_4$-Sättigung 0,72 u. $p_H$ 8,2—8,4. Bei diesem Verf. können Aldolase u. I aus demselben Extrakt dargestellt werden. — Das umkrist. Enzym ist elektrophoret. einheitlich zwischen $p_H$ 6,2 u. 7,7. Der isoelektr. Punkt in Phosphatpuffer liegt bei $p_H$ 6,55. — Die Messung der Wrkg. erfolgt nach Warburg u. Christian (l. c.) nach vorhergehender Aktivierung durch Cystein oder Glutathion. — Höchste Haltbarkeit findet man in schwachen Salzlsgg. innerhalb von $p_H$ 5,2—9; außerhalb dieser Werte erfolgt rasche Zerstörung. Optimale Wrkg. bei $p_H$ 8,6—9, mit steilem Abfall nach der Seite; bei $p_H$ 7,1 nur noch 15% der Höchstwirkung. — Jodacetat hemmt bereits in $10^{-4}$ mol. Konz.; diese Hemmung wird nicht durch Cystein aufgehoben. (J. biol. Chemistry 173. 605—18. April 1948. St. Louis, Washington Univ., School of Medicine.) Hesse. 4210

**John Fuller Taylor, Sidney F. Velick, Gerty T. Cori, Carl F. Cori** und **Milton W. Slein**, *Die prosthetische Gruppe der kristallisierten d-Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrase*. Krist. *d*-Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrase (I) (vgl. vorst. Ref.) enthält eine best. Menge von fest gebundenem *Diphosphopyridinnucleotid* (II), aus dessen Menge auf ein Mol.-Gew. der I von 50000 geschlossen wird. Der Nachw. von II erfolgt: 1. UV-Absorptionsspektr. zeigt bei 250—280 mμ die Ggw. anderer Gruppen als Tyrosin oder Tryptophan. — 2. Zusatz von d-Glycerinaldehydphosphat + Arsenat zu einer konz. Lsg. von I führt zum charakterist. Absorptions-

minimum von red. II. Die Bande bei 340 mμ verschwindet auf Zusatz von Pyruvat + Milchsäuredehydrase. — 3. Fällen in der Hitze oder mit Trichloressigsäure macht im Filtrat eine Substanz frei, welche II im Testsyst. für I ersetzen kann. — 4. Nach den Analysen enthält I: *Adenin, Nicotinamid, P* u. *Ribose* im Verhältnis 1:1:2:2. — II wird nicht durch verlängerte Dialyse bei $p_H$ 5,3—9,0 entfernt. Man kann es jedoch mit Phosphatase (Dünndarm) oder Norit entfernen. Dann bleibt die Aktivität bestehen, aber die Fähigkeit zur Kristallisation geht verloren. Zusatz von II nach der Behandlung mit Norit führt zur Bldg. von Kristallen, welche das ursprüngliche Verhältnis Protein : II aufweisen. Danach krist. I als ein Protein-II-Komplex. (J. biol. Chemistry 173. 619—26. April 1948.) Hesse. 4210

**Sidney F. Velick** und **Ethel Ronzoni**, *Die Aminosäuren-Zusammensetzung von Aldolase und Glycerinaldehydphosphat-Dehydrase. Aldolase* (I) u. *d-Glycerinaldehydphosphat-Dehydrase* (II) (vgl. vorst. Reff.) wurden auf Geh. an *Aminosäuren* untersucht. Für I ergab sich in g je 100 g Protein: *Glykokoll* 5,61; *Alanin* 8,56; *Valin* 7,40 ± 0,1; *Leucin* 11,5 ± 0,2; *Isoleucin* 7,87 ± 0,4; *Halbcystin* 1,12 ± 0,03; *Methionin* 1,17 ± 0,2; *Serin* 6,57 ± 0,1; *Threonin* 7,1 ± 0,4 bzw. 6,5 ± 0,3; *Arginin* 6,33 ± 0,2; *Histidin* 4,21 ± 0,2; *Lysin* 9,54 ± 0,2; *Prolin* 5,71; *Phenylalanin* 3,06 ± 0,1; *Tyrosin* 5,31; *Tryptophan* 2,31; *Asparaginsäure* 9,7 ± 0,2; *Glutaminsäure* 11,4 ± 0,2. Ferner: 0,91 g Amid N je 100 g Protein (bei 16,8 g Gesamt-N). — Für II sind die entsprechenden Werte: 6,03; 6,15 ± 0,1; 6,72; 12,0 ± 0,1; 6,78 ± 0,1; 9,1 ± 0,3; 1,09; 2,70 ± 0,2; 6,7 ± 0,1 bzw. 7,7; 6,9 ± 0,2 bzw. 7,2 ± 0,5; 5,23 ± 0,1; 5,01 ± 0,1; 9,42 ± 0,3; 3,67 ± 0,03; 5,55 ± 0,06; 4,57; 2,05; 12,4 ± 0,2; 6,8 ± 0,2; außerdem 0,95 g Amid-N u. 0,20 N in Diphosphopyridinnucleotid je 100 g Protein. — Das Minimum-Mol.-Gew. berechnet sich zu 140000 bzw. 90000. — Ferner werden Geh. an Aminosäuren ermittelt in krist. *Serumalbumin* (Ochse): 1,96; 6,5; 13,7; 2,9; 6,52; 0,81; 4,5; 6,5; 6,2; 3,80; 12,42; 6,2; 5,53; 0,58; 5,6; 10,25; 16,95 u. in krist. *Zn-Insulin*: 4,6; 8,8; 13,4; 2,9; 11,6; 5,8; 3,16; 3,47; 5,28; 2,6; 7,9; 12,3; 20,2; 2,9. — Bei der Unsicherheit der Best. von Alanin wurden die I u. II von S. Udenfriend nach der Meth. der Isotopen-Verd. von Keston, Udenfriend u. Cannan (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1390) untersucht. Es wurden gefunden: 8,56 bzw. 6,73 für I bzw. II. Diese Werte werden auch von den Vff. statt der von ihnen mikrobiol. ermittelten Werte 7,87 bzw. 5,92 als die besseren angenommen. Nach der gleichen Meth. sind die angegebenen Werte für Glykokoll u. Prolin bei I u. II erhalten. Die übrigen Werte sind teils chem., teils mikrobiol. mit Hilfe von Leuconostoc mesenteroides, Lactobacillus arabinosus bzw. Lactobacillus fermenti erhalten. (J. biol. Chemistry 173. 627—39. April 1948. St. Louis, Washington Univ., School of Medicine.) Hesse. 4210

**E. Racker** und **I. Krimsky**, *Hemmung der gekoppelten Phosphorylierung in Gehirnhomogenaten durch Ferrisulfat.* Früher (J. exp. Medicine 85. [1947.] 715) war von den Vff. ein deutlicher Effekt von gereinigten Präpp. gewisser neurotrop. Viren u. von Fe-Salzen auf die Glykolyse von Homogenaten aus Mäusehirn gefunden worden. Dabei ergab sich ein Zusammenhang zwischen Fe-Geh. u. der hemmenden Wrkg. der Viren bei dem Theiler FA-Stamm der Encephalomyelitis der Mäuse. Setzt man *Fructose-1,6-diphosphat* (I) zu einem Hirnhomogenat, das mit *Ferrosulfat* inaktiviert wurde, so tritt eine rasche Bldg. von Milchsäure ein. Jedoch konnte eine Wiederherstellung der glykolyt. Wrkg. durch Zusatz von Hexokinase u. Phosphofructokinase (deren Fähigkeit zur Bldg. von I bekannt ist) nicht erzielt werden. Jedoch war dazu eine aus Muskel des Kaninchens erhaltene Fraktion des „restoring factor" (die keine der genannten Kinasen enthielt) befähigt. — In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß dieser Faktor ident. ist mit *Glycerinaldehydphosphatdehydrase* (II) (*Triosephosphatdehydrase*). Die oben erwähnte Hemmung dieses Enzyms in dem glykolyt. wirksamen Hirnhomogenat durch $Fe^{...}$-Salze ist am augenscheinlichsten bei den Phosphorylierungsrkk., weil das energiereiche Phosphat, welches bei Oxydation von 3-Phosphoglycerinaldehyd resultiert, der begrenzende Faktor für die Bldg. von I ist. Die partielle Hemmung der II führt zur Hemmung der Synth. von Adenosintriphosphat, welches für die Bldg. von I aus Glucose erforderlich ist. — Der Mechanismus der erwähnten Rkk. kann vereinfacht folgendermaßen gegeben werden:

Glucose + Adenosintriphosphat → Fructose-1,6-diphosphat,
Glycerinaldehydphosphat ⇌ Phosphoglycerinsäure + Adenosintriphosphat,
Phosphoglycerinsäure ⇌ Milchsäure.

Da auch Trypsin u. Kathepsin die Glykolyse in der gleichen Weise hemmen, muß angenommen werden, daß die glykolyt. Enzyme eine verschied. Empfindlichkeit gegen

proteolyt. Wrkg. haben.— Der inaktivierende Faktor verliert seine Aktivität bei 5tägiger Dialyse gegen 0,1 mol. *KCN*; die Wrkg. wird wiederhergestellt durch Zusatz von Ferrosulfat u. Cystein. — II kann aus Hefe oder aus Muskel hergestellt werden u. durch Fällen mit Aceton sowie mit Nucleinsäure gereinigt werden. (J. biol. Chemistry 173. 519—33. April 1948. New York, New York Univ., Coll. of Med.)
Hesse. 4210

**S. D. Pigarewa,** *Kohlensäureanhydrase im Gehirn von Nestflüchtern und Nesthockern.* Hühner und Krähen wurden für die Unterss. als Vertreter der Nestflüchter u. Nesthocker ausgewählt. Bei ausgewachsenen Vögeln findet sich maximale $CO_2$-*Anhydrase*(I)-Aktivität in den Großhirnhälften u. im Kleinhirn. Krähen weisen im Hirngewebe durchweg höhere I-Konzz. als Hühner auf, während im I-Geh. des Rückenmarks kein Unterschied besteht. Beim Kücken nimmt die I-Konz. vom Embryonalzustand an allmählich zu, wobei die beim erwachsenen Tier bestehenden I-Werte bereits frühzeitig nach dem Ausschlüpfen erreicht werden. Bei der Krähe bleibt die embryonale I-Konz. noch 3 Wochen nach dem Schlüpfen bestehen, steigt dann aber, bes. im Kleinhirn, stark an u. nimmt innerhalb 20 Tagen um das 6fache zu u. erreicht in 45 Tagen 50% des I-Spiegels des ausgewachsenen Tieres (Best. im Kleinhirn u. Großhirnrinde). Die I-Konzz. des Rückenmarks der Jungen beider Vogeltypen sind wenig verschieden u. niedriger als die des Gehirns. I-Spiegel u. Aktivität des Vogels nach dem Ausschlüpfen stehen in Wechselbeziehung zueinander. Daraus erhellt die Bedeutung von I für die Gehirnfunktion. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 185—88. 1/4. 1948. Pawlowo, Pawlow-Inst. für Entwicklungsphysiol. u. Pathol. der höheren Nerventätigkeit der Akad. der Med. Wiss.) K. Maier. 4210

**John Fuller Taylor, Arda Alden Green und Gerty T. Cori,** *Kristallisierte Aldolase.* Aldolase (I) katalysiert die Rk.: Fructose-1,6-diphosphat ⇌ d-Glycerinaldehyd + Dioxyacetonphosphat (Meyerhof u. Lohmann, C. 1934. II. 3631). Es besteht eine Diskussion, ob dieses Enzym mit dem *Myogen A* (II) von Baranowski (C. 1940. I. 1051) ident. ist, da manche Autoren bei II eine I-Wrkg. fanden. Warburg u. Christian (C. 1943. I. 2597) halten die beiden nicht für identisch. — Vff. isolierten die I aus Skelettmuskel von Kaninchen in Form feiner Nadeln oder in Form hexagonaler Platten aus Ammoniumsulfat bei $p_H$ 7,5 oder in Form von hexagonalen Bipyramiden aus Ammoniumsulfat bei $p_H$ 5,8. Diese Kristallformen können in einander umgewandelt werden durch Kristallisieren bei geeignetem $p_H$, ohne daß sich die spezif. Wrkg. als I ändert. Die Bipyramiden ähneln denen von II. — I wurde auch aus Rattenmuskeln erhalten. Die Präpp. zeigen den gleichen Umwandlungsfaktor, nämlich 1670 Mol Fructosediphosphat durch 150000 g Protein in 1 Min. bei 30° u. $p_H$ 7,6 (150000 ist das Mol.-Gew. für II wie für I). — Etwa 75% der Wrkg. von I u. 10% des Proteins werden in Kristallform bei $p_H$ 7,5 unter Fraktionierung mit Ammoniumsulfat bei 0,50—0,52 Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ aus dem wss. Extrakt wieder erhalten. — Die I-Präpp. beiderlei Herkunft sind elektrophoret. einheitlich in einem weiten $p_H$-Bereich. Die Diffusionskonstante der krist. I des Kaninchens beträgt $4{,}63 \cdot 10^{-7}$ cm² sec$^{-1}$ in W. bei 20°. — Für die Best. der Wrkg. von I werden eine chem. u. eine opt. Meth. beschrieben. (J. biol. Chemistry 173. 591—604. April 1948. St. Louis, Washington Univ. School of Med.) Hesse. 4210

**Peter M. Nossal,** *Die Decarboxylierung von Oxalessigsäure durch Blut.* Decarboxylierung von *Oxalessigsäure* durch einen im Blut enthaltenen Faktor wurde in Phosphat- oder Acetatpuffer unter Berücksichtigung der (mit der Wasserstoffionenkonz. zunehmenden) „Autodekomposition" verfolgt. Die Aktivität von Kaninchenblutzubereitungen nahm in folgender Reihenfolge ab: Hämolysate, Gesamtblut, ≈ Erythrocyten ≈ Plasma, Acetonextrakt. Bei $p_H$ 6,5 konnte kein Abbau von *a-Ketoglutarat* u. *Pyruvat* festgestellt werden, so daß es sich um ein spezif. Syst. handelt. 24std. Dialyse gegen W. verringert die Aktivität; durch $Mn^{++}$ ($10^{-3}$—$10^{-2}$ mol.) u. weniger ausgesprochen durch $Mg^{++}$, dagegen nicht durch *Thiamin* kann eine teilweise Regeneration erhalten werden. Weder *Pyruvat* noch *Thiamin* noch $Mg^{++}$ u. $Mn^{++}$ vermögen frisches Enzym zu aktivieren. Erhitzen auf 70—75° für 1—4 Min. beeinflußt die Aktivität nicht wesentlich, 1minutiges Kochen bei $p_H$ 6,5 vernichtet sie, ebenso langes Kochen bei $p_H$ 3,5—4 führt zu einer Aktivitätssteigerung (Messung der Aktivität beim $p_H$ des Kochens). Vermutlich laufen ein enzymat. hitzelabiler Abbaumechanismus u. ein hitzestabiler, durch Säure aktivierbarer Vorgang parallel. Trotz Berücksichtigung der Autodekomposition steigt die Aktivität des Hämolysats bis $p_H$ 3,5 (niederster geprüfter $p_H$-Wert) an. Plasma zeigt ein Aktivitätsoptimum um $p_H$ 4—5. — Die Autodekomposition wird durch $Mg^{++}$ u.

$Mn^{++}$ $10^{-2}$ mol. bei $p_H$ 6,5 um 75 bzw. 40% gesteigert. $NH_4$ hat keinen merkbaren Einfluß. Die Aktivität wird aber durch $Fe^{++}$ u. bes. $Fe^{+++}$ um über 100% gesteigert, so daß der hitzestabile, säureaktivierbare Abbau durch aus *Hämoglobin* freigesetztes *Fe* verursacht sein könnte. (Nature [London]. **162**. 36—37. 3/7. 1948. Univ. of Adelaide, Dep. of Biochem.) Jung. 4210

**E. M. Scott**, *Bestimmung und Reinigung der Fumarase.* Die Wrkg der *Fumarase* verläuft als Rk. nullter Ordnung. Als Maß dient die Beziehung Millimol/Sek./g-Protein-N, wobei als Protein-N der nach Hengar-Kjeldahl best. N in dem mit 5%ig. Trichloressigsäure unlösl. Anteil gilt. — Es ergab sich, daß die Fumarase nicht ident. ist mit der krist. Fumarase von Laki (C. **1942**. I. 760). Auch wurde kein Hinweis für das Vorhandensein eines Coenzyms erhalten; weder Cystein oder Glutathion, welche angeblich als Coenzyme wirken, noch auch gekochtes Enzym hatten irgendeine Wrkg. auf Kristalle mit geringer Aktivität oder auf dialysiertes oder mit Säure gefälltes Enzym. (Arch. Biochemistry **18**. 131—35. Juli 1948. Pittsburgh, Pa., Univ. of Pittsburgh.) Hesse. 4210

**Bernard Sureau, Emile Arquie, Fernand Boyer** und **Micheline Saviard**, *Erste Angaben über die Bildung einer „Streptomycinase" durch gewisse Stämme von Mikroorganismen.* Ein Stamm von *B. pyocyaneus*, von einem mit *Streptomycin* (I) behandelten Patienten stammend, sowie 3 Enterokokkenstämme hemmten die Entw. von *Actinomyces griseus*-Kulturen. Kulturfiltrate dieser Stämme inaktivierten selbst in starker Verdünnung I, während sie auf *Penicillin* ohne Wrkg. waren. Das wirksame Prinzip „*Streptomycinase*" verhält sich wie ein Enzym. (Ann. Inst. Pasteur **75**. 169—71. Aug. 1948. Inst. Pasteur.) K. Maier. 4210

**M. Castañeda-Agullo, A. Hernandez** und **M. Garcia H.**, *Einige Daten über kristallisiertes Mexicain.* Kristallisiertes *Mexicain* (I) wurde nach einem früher von Vff. (J. biol. Chemistry **159**. [1945.] 751) beschriebenen Verf. hergestellt. I besitzt ohne Stabilisierung mit NaCN oder Cystein gewisse enzymat. Wrkg., nach Stabilisierung mit 2 n NaCN dagegen Erhöhung des Tyrosinindex von 5 auf 15 Milliäquivalenten. Die Wrkg. wurde an *Hämoglobin* u. *Edestin* geprüft. Bei der Unters. ergaben die Kristalle 2,04% S u. 15,76% N. (An. Escuela nac. Ci. biol. 5. 87—90. 15/11. 1948. Mexico, Esc. Nac. de Cienc. Biol. Lab. de Fis. y Veg.) Kunzmann. 4210

**M. K. Subramaniam**, *Untersuchungen über die Cytologie der Hefe.* 3. Mitt. *Die Technik der Behandlung von Hefen für cytologische Untersuchungen.* (2. vgl. C. **1947** E. 219) Es muß klar unterschieden werden zwischen 1. der Behandlung der Hefen für cytolog. Unterss. u. 2. den Methoden der Fixierung u. Färbung, welche zur Demonstrierung der mitot. Stadien verwendet werden. Es wird eine große Anzahl von Arbeiten anderer Autoren krit. besprochen, wobei Fragen der Nomenklatur u. Definitionen, ferner die Frage nach der Spezifität der Rk. von Feulgen erörtert werden. — Vf. gibt dann sehr ausführliche Anweisungen für die Herst. von Würze u. Würzeagar, die Methoden der Kultur u. der Unters. derselben (Fixieren, Färben). (Proc. nat. Inst. Sci. India **14**. 315—23. Aug. 1948.) Hesse. 4270

**Alfred S. Schultz** und **Seymour Pomper**, *Aminosäuren als Stickstoffquellen für das Wachstum von Hefen.* Atkin, Schultz u. Frey (Arch. Biochemistry **1**. [1941.] 9) u. andere Autoren haben gezeigt, daß Hefen in einem mit den bekannten Wachstumsfaktoren versetzem Grundnährmedium bei Zusatz von Casein, welches mit Säure hydrolysiert wurde u. frei von Vitaminen ist, rascher als bei Zusatz von Ammoniumsulfat wachsen. Im Anschluß daran wird der Einfluß einzelner Aminosäuren als einzige N-Quelle untersucht. Es zeigte sich an 40 verschied. Arten von *Saccharomyces*, daß folgende Aminosäuren ebensogute N-Quellen wie Casein u. Ammoniumsulfat darstellen: Alanin, Arginin, Asparagin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Leucin, Harnstoff, Valin. Schlechte Ergebnisse wurden erhalten mit: Cystin, Glykokoll, Histidin, Lysin, Threonin. Ungleichmäßige Ergebnisse zeigten: Isoleucin, Methionin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Tryptophan, Tyrosin. Diese Unterschiede in der Ausnutzung der Aminosäuren können bei weiterem Ausbau vielleicht zu einer Verfeinerung der Klassifizierung führen. — Die *Torulopsis*-Hefen zeigten untereinander größere Ungleichheiten als die Saccharomyces-Arten; der größte Teil von ihnen zeigte gutes Wachstum auf Glykokoll, Lysin u. Methionin. — *Candida guilliermondi* wuchs gut auf allen Aminosäuren mit Ausnahme von Cystin, Histidin u. Tyrosin, auf welchen nur ein mittleres Wachstum gefunden wurde. *Candida pseudotropicalis* wuchs nicht auf Cystin, zeigte mittleres Wachstum auf Glykokoll u. Tyrosin, gutes Wachstum auf allen anderen Aminosäuren. — *Hansenula lambica* u. *Hansenula anomala var. robusta* wuchsen gut auf allen Aminosäuren mit Ausnahme von Cystin, Histidin, Lysin u. Threonin. — *Pichia belgica, Pichia mands-*

*hurica, Pichia kluyveri, Zygosaccharomyces lactis, Z. Marxianus, Z. prioranus* sowie *Klöckera brevis* wuchsen gut auf allen Aminosäuren mit Ausnahme von Cystin, Glykokoll, Histidin, Threonin sowie Tyrosin. (Arch. Biochemistry **19**. 184—92. Nov. 1948. New York, Fleischmann Labors., Standard Brands Insc.)
Hesse. 4270

**Martha C. Johnson und Elwin E. Harris,** *Gewöhnung verschiedener Hefen an Holzzucker.* Die Erfahrungen aus einigen Versuchsfabriken, wonach Saccharomyces cervisiae sowie Torula utilis (Leonard u. Hajny, C. 1947. 1805) an Holzzucker angepaßt werden können, veranlaßte zu Unters. verschied. Hefen. Von etwa 20 Hefen (Torula, Candida, Mycotorula, Hansenula, Saccharomyces) konnte eine große Zahl an Gärung in unbehandelten 5%ig. Würzen von Holzzucker gewöhnt werden. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 2961—63. Sept. 1948. Madison, Wisc., U. S. Dep., of Agricult., Forest Products Labor.) Hesse. 4270

**L. Massart,** *Antagonismus zwischen basischen Verbindungen (Spermin, Streptomycin) und basischen baktericiden Substanzen.* Die folgenden Verbb. (mol. Konzz. in Klammern) zeigen Hemmung der Hefeatmung. *Trypaflavin* ($5 \cdot 10^{-4}$), *Methylenblau* ($10^{-3}$), *Protaminsulfat* ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$), *Chinin* ($2{,}5 \cdot 10^{-3}$), *Kristallviolett* ($10^{-4}$), während die ebenfalls bas. Verbb. höheren Mol.-Gewichtes *Spermin* ($10^{-2}$) u. *Streptomycin* ($10^{-2}$) nicht so wirken, sondern die Wrkgg. der ersten 5 Verbb. aufzuheben vermögen. (Nature [London] **162**. 779. 13/11. 1948. Gent, Univ., Biochem. Labor.) Offe. 4270

**A. E. Axelrod, Sarah Ellen Purvis und Klaus Hofmann,** *Die Verwendung von Struktur-Analogen bei enzymatischen Untersuchungen.* 1. Mitt. *Untersuchungen über die Wirkungsweise von Analogen des Biotins.* Die früher (Hofmann, Chen, Bridgewater u. Axelrod C. **1948**. I. 220) beschriebenen synthet. Analoga des Biotins wurden in dem von Winzler, Burk u. du Vigneaud (Arch. Biochemistry **5**. [1944.] 25) beschriebenen Untersuchungssyst. auf ihre antagonist. Wrkg. untersucht. Verwendet wurden: *γ-(3,4-Ureylencyclohexylbuttersäure, Homooxybiotin* u. *Oxybiotinsulfonsäure*, u. zwar bei Hefen, welche Mangel an Biotin (I) oder an Oxybiotin (II) aufwiesen. Es ergab sich folgendes: Hefen mit Mangel an I oder II zeigten eine langsamere Gärung als n. Hefen. Das konnte durch Zusatz von I oder II ausgeglichen werden. Die Biotin-Analogen waren zur Verhinderung der Wrkg. von I oder II nur dann befähigt, wenn sie vorher zu dem Vitamin gesetzt wurden. Der fördernde Einfl. von *Asparaginsäure* auf die Gärung der Hefe wurde durch die Strukturanalogen nicht verhindert. — Die Hemmwrkg. der Strukturanalogen beruht wahrscheinlich darauf, daß sie die Bldg. eines enzymat. akt. Komplexes aus Biotin verhindern. Eine dieser Funktionen kann mit der Synth. von Asparaginsäure zusammenhängen. (J. biol. Chemistry **176**. 695—702. Nov. 1948. Pittsburgh, Univ. of Pittsburgh, Inst. of Pathol. u. Dep. of Chem.) Hesse. 4270

**T. A. Tausson,** *Über den Einfluß von Sterinen auf die Lebenstätigkeit von Mikroorganismen.* 1. Mitt. *Über die physiologische Bedeutung des Ergosterins für Hefen und Endomyceten.* In Verss. mit Saccharomyces carlsbergensis u. Endomyces Magnusii wird festgestellt, daß Zusatz von *Ergosterin* (I) zum Agar-Nährboden eine Zunahme der Biomasse der Hefen um 6 bzw. 12% u. der Intensität der Gärung um 16—19 bzw. 30—31% hervorruft. Durch den I-Zusatz kommt es während des Wachstums der Zellen ferner zu einem deutlichen Umbau der Protoplasten mit Zunahme der Kern- u. Chondriosomenmasse. Schließlich erfolgt unter I-Einw. die Dehydrierung von Glucose u. Bernsteinsäure langsamer als ohne I. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, das I die intrazellulären Oxydo-Reduktionsprozesse, wahrscheinlich auf Kosten der Aktivität der Dehydrogenase, in Richtung der Red. verschiebt. (Микробиология [Microbiology] **17**. Nr. 2. 126—31. März/April 1948. Mikrobiol. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Moskau.) Rentz. 4270

**G. C. Kelaidites,** *Untersuchung über die Färbung der Hefen Saccharomyces cerevisiae während aerober Gärung.* Die Färbung der Hefen von Saccharomyces cerevisiae (I) wird hervorgerufen entweder durch die natürliche Färbung der zuckerhaltigen Rohstoffe oder durch Bldg. von huminhaltigen Bestandteilen während der Gärung der zuckerhaltigen Nährlsgg. u. der lösl. Proteine in Verb. mit anorgan. Säuren u. Basen. Vf. untersucht unter 3 verschied. Vers.-Bedingungen die Bldg. u. die Vermeidung von huminhaltigen Bestandteilen bei der Gärung. Der Rk.-Mechanismus wird erklärt. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die huminhaltigen Bestandteile während der aeroben Gärbung zwar zur Verfärbung der I-Zellen beitragen, jedoch gleichzeitig als Aktivatoren der enzymat. Sekretion der Zellen

eine Erhöhung des Gärvermögens von I herbeiführen. (Praktika Akad. Athenon 23. 235—51. 1948, herausgeg. 1949. [Orig.: griech.]) Vlachos. 4270

**F. M. Clark, Nadine C. Banister** und **Winifred R. Mitchell**, *Untersuchungen über den Nahrungsbedarf von Schizosaccharomyces pombe (2478).* Mit einer Grundernährung (mg/Liter: Glucose 50000, $KH_2PO_4$, 550; KCl 425; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 125; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 125; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 2,5; $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 2,5; Citratpuffer (aus 100 Natriumcitrat + 20 g Citronensäure/Liter) 5 ml; mit Säure hydrolysiertes Casein 5000) wurde gefunden, daß *Schizosaccharomyces Pombe 2478* zum Wachstum *Biotin* (I), *Calciumpanthotenat*, *Nicotinsäure* u. *Inosit* benötigt, u. zwar je 100 cm³ : 0,1 γ, 100 γ, 100 γ bzw. 1000 γ sowie 25 γ Thiamin für maximales Wachstum. — *Nicotinamid*, *β-Alanin* u. *Thiazol* können eingesetzt werden für Nicotinsäure, Ca-Pantothenat bzw. Thiamin. — Riboflavin, Pyridoxin, Folsäure sowie p-Aminobenzoesäure sind ohne Einfluß. I-Methylester wird nicht so leicht verwertet wie I; Pimelinsäure hat nicht I-Wirkung. — Hydrolysiertes Casein ist eine bessere N-Quelle als $(NH_4)_2SO_4$ hinsichtlich der Geschwindigkeit des Wachstums; hinsichtlich des schließlich erreichten Gesamtwachstums besteht aber kein Unterschied. — Hefeextrakt scheint in einer Menge von 0,3% im Nährmedium einige stimulierende Substanzen aufzuweisen, welche nicht im hydrolysierten Casein oder in den Vitaminen enthalten sind. (Arch. Biochemistry 17. 3—9. April 1948. Urbana, III., Univ. of Illinois.) Hesse. 4270

**I. Gordon Feld** und **Vernon H. Cheldelin**, *Methionin bei der Selen-Vergiftung.* Im Hinblick auf die Vergiftungen von Zuchttieren durch Selen wird untersucht, ob bei Einw. von *Selenat* auf Hefe Anhaltspunkte für den Mechanismus dieser Giftwrkg. erhalten werden können. Es ergab sich, daß die Wrkg. von *Se* auf das Wachstum der Hefe durch Zusatz von *Methionin* (I) aufgehoben werden kann. Diese Wrkg. konnte mit keiner der anderen verwendeten Verbb. (*l*-Tryptophan; d,l-Isoleucin; *l*-Leucin; d,l-Alanin; d,l-Phenylalanin; *l*-Histidin; d,l-Valin; Glykokoll; d,l-Glutaminsäure; d,l-Serin; *l*-Arginin; *l*-Cystin; *l*-Cystein; Glutathion; d,l-Methionin; Thymin; Cytosin; Guanosin; Guanylsäure; Adenosin; Adenylsäure; 2-Methyl-6-aminopyrimidin; 2-Methyl-5-äthoxymethyl-6-aminopyrimidin; hydrolysierte Desoxyribonucleinsäure; 2-Amino-4-oxy-6-methylpyridin; 2-Amino-4-oxypyridin-6-carbonsäure; Pteroinsäure) erzielt werden. — Innerhalb best. Grenzen ist das Wachstum der Hefe in Ggw. von Selenat dem vorhandenen I direkt proportional. — Ein von I freies Hydrolysat aus Casein erwies sich als unwirksam, konnte aber durch Zusatz von I wirksam gemacht werden. — Normales Hydrolysat aus Casein kann die Hemmung durch Selenat teilweise aufheben; dieser Effekt wird durch Zusatz von I verstärkt. — Hefe vermag nicht d,l-Homocystin, auch nicht bei Zusatz eines Methyldonators (Cholin, Betain; Kreatinin) für Aufhebung der Hemmung zu verwenden. Es scheint also, daß I in einer Weise synthetisiert wird, welche von der in den Säugetiergeweben herrschenden verschied. ist. — Bei Zimmertemp. findet in vitro eine Rk. zwischen Selensäure u. I statt. Es wurde dabei ein krist. Reaktionsprod. erhalten, welches *Se*, *N* u. *S* enthielt. — Von den opt. Isomeren von I ist lediglich die natürlich vorkommende *l*-Form wirksam. (J. biol. Chemistry 176. 819—28. Nov. 1948. Corvallis, Oregon State Coll., Dep. of Chemistry.) Hesse. 4270

**Th. J. de Man**, *Hefe und Rachitis.* Hoff-Jørgensen (Nature [London] 159. [1947.] 99) führte die rachitogenen Symptome, welche Brause, Kon u. White (J. comparat Pathol. Therapeut. 53. [1943.] 161; 54. [1944]. 88) beim Verfüttern großer Mengen von Hefe an Schweine beobachteten, auf die Ggw. eines spezif. die *Phytase* (I) betreffenden Hemmkörpers zurück. Mit einem I-Präp. nach Adler (Biochem. Z. 75. [1916.] 319) konnten diese Angaben nicht bestätigt werden. Die Hemmung der I kann vollständig durch Ggw. von anorgan. Phosphat erklärt werden. (Nature [London] 162. 574—75. 9/10. 1948. Hoogland (Holland), „de Schothorst"-Inst. for the Study of Animal Nutrition.) Hesse. 4270

**Heikki Suomalainen** und **Toini Toivonen**, *Über die Vergärbarkeit von Fructofuranose.* Die Tatsache, daß *Glucose* (I) u. *Fructose* (II) in verd. Lsg. beim Einzelvers. gleich schnell vergoren werden, daß aber in Gemischen die Glucose von den meisten Hefen bevorzugt vergoren wird, hat Hopkins (Biochem. J. 30. [1936.] 76) so erklärt, daß bei II das Gleichgewicht der vergärbaren *Fructanose*-Form mit der *Pyranose*-Form sehr auf seiten der letzteren liegt; für die Vergärbarkeit der II ist dann die Umwandlungsgeschwindigkeit der begrenzende Faktor. Dies ist von Gottschalk (C. 1944. II. 1073 u. C. 1947. E. 1118) bestätigt. Mit einer besonderen Technik (s. unten) stellen Vff. fest, daß aus Invertzucker (= äquimol. Lsg. von I + II im Gleichgewicht) bei 15° die I rascher verschwand als die II. Es konnten Lsgg. von II

erhalten werden, die prakt. frei von I waren. Bei Rohrzucker, d. h. einem äquimol. Gemisch von I u. II in statu nascendi, wurden beide Komponenten fast gleich schnell vergoren; bei sehr kurzen Gärzeiten verschwand II etwas schneller als I. Vff. sehen hierin die Bestätigung, daß die energiereichere Furanose-Form bei Gärungen bevorzugt wird. Wichtig ist, daß nach diesen Befunden die Fructofuranose u. nicht — wie man bisher annahm, die α-Glucose — als der am leichtesten vergärbare Zucker anzusehen ist. Da die Verss. mit unzerstörten Hefezellen erfolgten, wird geschlossen, daß die Auswahl an der Oberfläche der Zellen erfolgt u. nicht im Innern derselben. Diese Ansicht steht im scharfen Gegensatz zu der herrschenden Meinung, daß die Gärung mit einer Diffusion der Zucker ins Innere der Hefezelle beginnt. — Die Verss. wurden ausgeführt mit einem sog. „Hefefilter". Eine Suspension von Hefe (10—40 g in 100 ml W.) wird durch einen 7 cm-Büchnertrichter über Papier (Schleicher u. Schüll 597) abgesaugt, die durchgesaugte leicht trübe Fl. wieder auf den Trichter gegeben, auf die Oberfläche ein zweiter Filter gelegt u. erneut abgesaugt. Auf dieses obere Filter wird nun die zu vergärende Lsg. gegeben u. langsam unter Messung der Zeit durchgesaugt. (Arch. Biochemistry **18**. 109—18. Juli 1948. Helsinki, Alcohol Res. Labor.) Hesse. 4270

**A. Sanchez-Marroquin,** *Untersuchungen zur Mikrobiologie der Pulque.* 2. Mitt. *Verwendung des Lactobacillus sp. zur Milchsäuregärung des hydrolysierten Aguamiel.* Vorl. Mitt. (1. vgl. Ciencia [Mexico] **7**. [1947.] 207). Fünf Stämme von Lactobacillus sp., die aus Pulque isoliert wurden, wurden auf ihre Wrkg. auf Aguamiel (Saft aus Agave atrovirens Karw) geprüft. Der eine Stamm Nr. 11 zeigte eine höhere Ausbeute als *Lactobacillus Delbrückii* u. *Lactobacillus Leichmannii*, die bei ihrem Temp.-Optimum als Kontrolle benutzt wurden. Als Substrat wurde 2%ige HCl, hydrolysiertes Aguamiel, Zuckerkonz. 10%, mit Zugaben von $CaCO_3$, $Na_2HPO_4$, Riboflavin, Nicotinsäure u. Hefeextrakt bei $p_H$ 6,6—6,8 verwendet. (An. Escuela nac. Ci. biol. **5**. 13—18. 15/11. 1948. Mexico. Esc. Nac. de Cienc. Biol. Lab. de Microbiol. Exp.) Kunzmann. 4270

**A. Sanchez-Marroquin** und **L. Arciniega,** *Untersuchungen zur Mikrobiologie der Pulque.* 3. Mitt. *Dextranogene Wirkung des isolierten Leukonostoc aus Aguamiel.* (2. vgl. vorst. Ref.) Drei *Leukonostoc*stämme, die aus *Aguamiel* (unvergorener Saft einer Agave), gezüchtet wurden, die etwas von anderen Stämmen abwichen, wurden zur Herst. hochviscoser Sirupe aus Aguamiel (I) verwendet. I wurde mit Saccharose auf eine Konz. von 25—70 Brix gebracht u. $CaCO_3$ zur Neutralisierung zugefügt, wobei sich $CaCO_3$ als viscositätserhöhend erwies. Die Arbeitsweise war ähnlich dem Verf. von Wadsworth u. Hughes (A. P. 2 409 816). (An. Escuela nac. Ci. biol. **5**. 19—27. 15/11. 1948. Esc. Nac. de Cienc. Biol. Lab. de Microbiol. Exp.) Kunzmann. 4270

**A. Sanchez-Marroquin** und **H. Rodriguez,** *Untersuchungen zur Mikrobiologie der Pulque.* 4. Mitt. *Verhalten der beiden rechtsdrehenden Zuckerverbindungen von Leuconostoc.* (3. vgl. vorst. Ref.) Unterss. der serolog. Eigg. von 2 Dextranpolysacchariden, die aus Zuckersaft von Leuconostoc-Stämmen (T-6 u. B-1), die aus Pulquesaft isoliert synthetisiert wurden. Beide Stämme gaben Präzipitatsrkk. mit Antisera aus Immunisierung mit Kulturen aus *L. mesenteroides* u. *L. dextranicum*, während andererseits die linksdrehenden Zuckerverbb. von *Strept. salivarius* $S_{29}B$ keine Rk. mit Leuconostocantisera gaben. Desgleichen reagierten die *Dextranpolysaccharide* mit Antipneumococcensera. Einzelheiten vgl. Original. (An. Escuela nac. Ci. biol. **5**. 29—37. 15/11. 1948. Mexico Esc. Nac. de Cienc. Biol. Lab. Microbiol. Exp.) Kunzmann. 4270

## $E_3$. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

**Henri Girard,** *Die Herstellung von Schrägsilicagelröhrchen.* Beschreibung der Herst. von Röhrchen mit schräger Silicagelfüllung zur Kultur von *Bodenbakterien*. Die Röhrchen erhalten ca. 1 cm vom Boden entfernt eine 0,5 cm große Öffnung, durch welche eine Mischung aus gleichen Teilen HCl (13° Bé) u. $K_2SiO_3$-Lsg. eingefüllt wird. Dem gebildeten Gel werden nach dem Neutral- u. Cl'-frei-waschen 0,3 $cm^3$ mineral. Standardlsg. nach Winogradsky zugesetzt. Nach dem Verdampfen der Fl. bei 50—55°, wobei eine Austrocknung des Gels vermieden werden muß, kann die Beimpfung mit Bodenproben erfolgen. (Ann. Inst. Pasteur **74**. 426—29. Mai 1948. Inst. Pasteur, Service des Fermentations.) K. Maier. 4310

**Risto Elo,** *Vergleich zwischen Loewenstein-, Finlayson- und Kirchner-Nährmedium.* Loewenstein u. Finlayson-Nährmedium erwiesen sich hinsichtlich

Zuverlässigkeit, Schnelligkeit des Wachstums u. Kolonienzahl gleich gut zur Züchtung von Tuberkelbakterien geeignet. Kirchner-Nährboden gibt bei Keimen von Fällen sich rasch entwickelnder Lungentuberkulose eine langsamere Entwicklung. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 26. 60—65. 1948. Keski-Suomen Parantola Sanatorium.)
K. Maier. 4310

**M. Grunberg,** *Die Wirkung des Sauerstoffs auf die strengen Anaerobier.* Die strikten Anaerobier *Cl. saccharobutyricum* (A) u. *Cl. sporogenes* schützen sich gegen $O_2$-Einw. durch Bldg. reduzierender Substanzen, deren Konzz. der Bakterienzahl parallel geht. In wachsenden A-Kulturen wurde ein Redoxsyst. von $E_0' = -0{,}050$ V, $p_H$ 6,25, 37°, bei Verlangsamung des Wachstums ein solches von $E_0' = -0{,}120$ V, $p_H$ 6,2, 37° festgestellt, die *Proteoflavin* u. *Laktoflavin* (I) entsprechen u. vielleicht miteinander in einem Gleichgewicht stehen, das sich bei nachlassendem Wachstum zugunsten von I verschiebt. I schützt die Bakterien vor Oxydation, begünstigt die Synthese u. ermöglicht Wachstum bei Luftzutritt. In Ggw. von I wie von Kulturfiltrat können sich die Bakterien bei einem höheren Potential als ohne diese entwickeln. Farbstoffe, wie *Methylviologen* ($E_0' = 0{,}446$), *Methylenblau* (+0,011), *Phenosafranin* (—0,252), die unter den Versuchsbedingungen als H-Überträger dienen können, gestatten die Entw. von A bei höherem Potential als den Kontrollen möglich ist. Ähnlich wirken Verbb. mit SH-Gruppen, wie *Glutathion*, das ebenfalls das Grenzpotential („*Haltepotential*"), wo noch Wachstum stattfindet, erhöht. Wird einer Anaerobierkultur $O_2$ zugeführt, so wird dieser durch $H_2$ u. die reduzierenden Substanzen unschädlich gemacht, falls es sich um kleinere Mengen handelt. Bei größeren $O_2$-Konzz. reichen diese nicht mehr aus, werden oxydiert u. gehen damit für Stoffwechsel verloren, wodurch das Wachstum zum Stillstand kommt. (Ann. Inst. Pasteur 74. 216—32. März 1948. Inst. de Biol. Physico-chim.)
K. Maier. 4310

**A. R. Prévot,** *Züchtung der Anaerobier in nicht entlüftetem Nährmedium und bei Luftzutritt in Gegenwart von Redukton.* Die Züchtung der Anaerobier wird durch Zusatz von *Reducton* (I), $HOCH{=}COH{\cdot}CHO$, einem sehr starken Reduktionsmittel, zur Nährlsg. bedeutend vereinfacht. Mit I wurde in offenen Reagenzgläsern (wie in nicht entlüfteten Flaschen großen Inhalts) schnelle u. üppige Entw. von Erdanaerobiern, z. B. *W. perfringens, Cl. septicum, Cl. histolyticum, Cl. sporogenes,* sowie von Anaerobiern der endogenen Flora, z. B. *Sph. funduliformis, Strept. putridus, Ram. ramosum* erzielt. Wie in Anerobiose sind auf diese Weise leicht u. in gleicher Stärke wie nach den üblichen Verff. *Gasbrand-, Tetanus-* u. *Botulinustoxin* herstellbar. (Ann. Inst. Pasteur 75. 77—78. Juli 1948. Inst. Pasteur.)
K. Maier. 4310

**Robert J. Vanderlinde** und **Diran Yegian,** *Streptomycinabhängige Bakterien bei der Identifizierung streptomycinbildender Mikroorganismen.* Streptomycin (I)-abhängige Stämme gewisser Bakterien (z. B. *Escherichia coli* u. *Pseudomonas aeruginosa*) wachsen nur in Nährlsgg. mit 10—100 $\gamma$ I/cm³. Durch Weiterzüchtung in Nährlsgg. geringeren I-Geh. wachsen sie schließlich auch in solchen mit nur 1 $\gamma$ I/cmm. Nähragarplatten wurden in der Mitte mit verschied. Actinomyceten beimpft u. 48 Std. bebrütet, wonach die Wachstumszone 1—2 cm Durchmesser betrug. Dann wurden mit der Impföse radiale Striche von fl. Kulturen der I-abhängigen Organismen gezogen. Nach weiterer 24std. Inkubation bei 37° war nur in der unmittelbaren Nähe des Ausbreitungsgebiets I-produzierender Actinomyceten Wachstum der I-abhängigen Testorganismen feststellbar. (J. Bacteriol. 56. 357—61. Sept. 1948. New York, Ray Brook State Tuberculosis Hospital.) Franke. 4310

**Muriel H. Svec,** *Die Wirkung einiger Metallionen auf Milchsäurebakterien.* Das Nährmedium von Landy u. Dicken (J. Lab. clin. Med. 27. [1942.] 1086), dessen Zus. im Original nicht wiedergegeben wird, wurde auf Geh. an anorgan. Bestandteilen untersucht. Außer den zugesetzten *Fe, Mn* u. *Mg* fanden sich *Zn* u. *Cd.* — Ionen, welche in der Asche nicht gefunden wurden, nämlich *Cu, Co* u. *Mo,* bewirken bei Zusatz keine Steigerung der Bldg. von Milchsäure. Zusatz von *Cu* u. *Co* hemmt die Zelltätigkeit. Das Fortlassen einiger Ionen war von Einfl.: bei *Lactobacillus arabinosus* wurde dadurch eine geringere Bldg. von Säure bewirkt, bei *L. casei* u. *L. delbrueckii* wurde durch Fortlassen von *Mn* u. *Mg* eine Erhöhung der Säuremenge beobachtet, so daß das angewandte Nährmedium noch nicht als optimal angesehen werden kann. (Arch. Biochemistry 17. 11—19. April 1948. Chicago, Ill., Univ. of Illinois, Coll. of Med.)
Hesse. 4310

**Esmond E. Snell, Estelle Kitay** und **E. Hoff-Jørgensen,** *Ausnutzung von Kohlenhydrat durch einen Stamm von Lactobacillus bulgaricus.* Hoff-Jorgensen, Williams

u. Snell (C. 1947. E. 920) haben einen Stamm von *Lactobacillus bulgaricus* beschrieben, welcher zum Wachstum *Lactose* benötigt, aber nicht Glucose (I), Galaktose (II) oder ein Gemisch dieser beiden verwerten kann; er benötigt nach Williams, Broquist u. Snell (C. 1947. E. 1322) Ölsäure oder Linolsäure u. einen nicht identifizierten Faktor aus Hefeextrakt als Zusatz zu einem Medium, welches alle bisher für Milchsäurebakterien als wichtig erkannten Vitamine u. Aminosäuren enthält. Die ungewöhnliche Beobachtung, daß nur das intakte Disaccharid, nicht aber die zugrundeliegenden Monosaccharide verwertet werden, führt zu weiterer Untersuchung. — Nicht verwertet werden: Maltose, Cellobiose, Melibiose, Saccharose, Gentiobiose u. Raffinose, auch bei sehr verlängerten Wachstumszeiten. — Es wird nochmals bestätigt, daß bei n. Wachstumsdauer (24 Stdn.) I oder II oder ein Gemisch von beiden nicht zum Wachstum führen. Demnach kann Hydrolyse des Disaccharids nicht der erste Schritt zu seiner Verwertung sein. Bei verlängerter Bebrütung (72 Stdn.) gewinnen die Kulturen allmählich die Fähigkeit zur Verwertung von I, II, *Fructose* u. bis zu einem gewissen Grade auch von Mannose. Xylose u. Arabinose werden nicht einmal in Ggw. von Lactose angegriffen. Nach „Anpassung" an I erfolgt rasche Verwertung der I, welche Fähigkeit auch nach 26maligem Überimpfen bestehen bleibt. — Ebenso wie Lactose können auch folgende synthet. β-d-Galaktopyranoside ein rasches Wachstum bewirken: *β-n-Butyl-galaktosid, β-Phenylgalaktosid, β-o-Kresylgalaktosid, β-Methylgalaktosid. Neolactose* (= *4-(β-d-Galaktopyranosido)-d-altrose*; Richtmyer u. Hudson, C. 1936. I. 1022) wird langsam verwertet. α-Galaktoside (z. B. Phenyl- oder Methyl-) werden unter keiner Bedingung vergoren. — Für das rasche Wachstum von L. bulgaricus sind (auch bei großem Inoculum) gewisse Zersetzungsprodd. notwendig, welche beim Behandeln der Nährlsg. im Autoklaven aus den Zuckern entstehen; diese werden aus allen untersuchten Zuckern gebildet, auch aus der nicht vergärbaren Xylose. *Brenztraubensäure* wirkt ebenso wie die im Autoklaven behandelten Kohlenhydrate; sie dürfte eines der beim Behandeln im Autoklaven entstehenden Prodd. sein (Arch. Biochemistry 18. 495—510. Sept. 1948. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agricul.) Hesse. 4310

**Tsoo E. King, Leanor M. Locher** und **Vernon H. Cheldelin**, *Pantothensäure-Untersuchungen.* 3. Mitt. *Ein auf Acetobacter suboxydans wirksames Konjugat von Pantothensäure.* (2. vgl. C. 1949. I. 1001.) Herzmuskel wirkt auf Acetobacter suboxydans stärker aktivierend als freie Pantothensäure (I) (in einem an sich I-freien Medium). Die Wirksamkeit ist höher als der vorhandenen I-Menge entspricht. Es wird zur Erklärung das Vorliegen einer bes. akt. Form der I, eines *„Konjugates"* angenommen. Das Vorhandensein von I wurde durch Verss. mit *Lactobacillus arabinosus* nach Verdauen mit Takadiastase u. Papain sowie am Auftreten von *β-Alanin* (gemessen an Wrkg. auf Hefe) nach Hydrolyse mit Säure erwiesen. — Herzmuskel verliert schon durch 1std. Stehenlassen mit 6n HCl bei 40° seine Wrkg. auf A. suboxydans. Erst nach 6stdg. Hydrolyse ist der Wert für β-Alanin so groß, daß er der halben Wrkg. des „Konjugates" entspricht. Dieses ist also zwei- bis dreimal stärker wirksam als das freie Vitamin. (Arch. Biochemistry 17. 483—85. Juni 1948. Corvallis, Oreg., Oregon State Coll., Dep. of Chem.)
Hesse. 4310

**Tsoo E. King** und **Vernon H. Cheldelin**, *Pantothensäure-Untersuchungen.* 4. Mitt. *Ausnützung von Propionsäure und β-Alanin.* (3. vgl. vorst. Ref.) Wright u. Skeggs (C. 1946. II. 603) fanden, daß *Propionsäure* (I) das Wachstum von *Escherichia coli* hemmt. Da diese Hemmung durch kleine Mengen von *β-Alanin* (II) oder *Pantothensäure* weitgehend aufgehoben werden kann, vermuteten diese Autoren, daß die Wrkg. der I in einer Hemmung der Synth. von II besteht. Nach den Ergebnissen der Vff. scheint jedoch Propionat durch Konkurrenz mit II um die Aufnahme in die Hefezelle zu wirken, wobei dann die Kupplung der beiden Hälften der Pantothensäure verhindert wird. — *Propionyl-β-alanin*, $C_6H_{11}O_3N$, wird erhalten aus Propionylchlorid u. II in verd. Alkali; gelblicher Syrup. (J. biol. Chemistry 174. 273—79. Mai 1948.) Hesse. 4310

**Tsoo E. King, Roebert L. Stearman** und **Vernon H. Cheldelin**, *Pantothensäure-Untersuchungen.* 5. Mitt. *Umkehrung der an E. coli mit 2-Chlor-4-aminobenzoesäure bewirkten Hemmung durch Pantothensäure.* (4. vgl. vorst. Ref., 6. vgl. C. 1949. E. 91.) Wyss u. Strandskov (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 52. [1943.] 155) sowie Shive u. Cunningham-Roberts (C. 1946. II. 604) fanden, daß die Wachstumhemmung, welche *Escherichia coli* beim Inkubieren mit *2-Chlor-4-aminobenzoesäure* erfährt, durch *p-Aminobenzoesäure* oder durch *Methionin* aufgehoben werden kann. Vff.

finden, daß dies auch mit *Pantothensäure* erreicht werden kann, wobei diese noch wirksamer ist als p-Aminobenzoesäure. Das kürzlich (vgl. vorvorst. Ref.) beschriebene Pantothensäure-Konjugat ist weniger wirksam. *Folsäure* (die normalerweise aus p-Aminobenzoesäure synthetisiert wird) hat keine umkehrende Wirkung. — Demnach scheint eine Beziehung zwischen Methionin u. Pantothensäure in *E. coli* zu bestehen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3969. Nov. 1948.) Hesse. 4310

**S. E. Michael,** *Untersuchungen über die Biochemie von Mikroorganismen.* 79. Mitt. *Fuscin ein Stoffwechselprodukt von Oidiodendron fuscum Robak.* I. *Gewinnung, Eigenschaften und antibakterielle Wirksamkeit.* (78. vgl. Birkinshaw u. Mitarbeiter C. 1949. E. 1239). Aus den Kulturfiltraten zweier verschied. Stämme des Mikropilzes Oidiodendron furcum Robak (I) wurde ein bisher nicht beschriebenes Stoffwechselprod. „*Fuscin*" $C_{15}H_{16}O_5$ (II) als orangefarbene Plättchen vom F. 230° isoliert. Der Stamm (Ag 112) wächst auf Schießbaumwolle. Aus dem klaren Kulturfiltrat von I (Ag 112) wird bei $p_H$ 5,0 ein orangeroter, mikrokrist. Nd. von rohem II gewonnen. Das gleichzeitig vorhandene Red.-Prod. *Dihydrofuscin* $C_{15}H_{18}O_5$ (III) wird bei 10std. Luftdurchleiten durch ein im Kulturfiltrat vorhandene *Enzym*system zu II oxydiert. Aus dem Kulturfiltrat I-Stammes (Camb. 111), der auf dem Oberflächenhumus einer Kiefernplantage wächst, konnte II nach der Belüftung bei $p_H$ 6,2 erst durch Ansäuern mit HCl (Kongorot) u. Ae-Extraktion gewonnen werden. Stoffwechselprodd. vom Typ II scheinen für den Oxydations-Red.-Mechanismus der Pilze wichtig zu sein. Der Nd. des rohen II wurde über einer Kieselgurschicht abfiltriert, mit W. gewaschen u. getrocknet. Aus dem Kieselgurpulver wurde II durch sd. A. extrahiert. Durch Kühlen der Lsg. wurde reines II in glänzenden, orangeroten, diamantartigen Platten erhalten. Die Ausbeute betrug insgesamt 0,345 g II/l Kulturfiltrat. Zur Gewinnung des II wurde das Kulturfiltrat schnell durch einen Buchner-Trichter direkt in konz. HCl filtriert u. möglichst unter $N_2$ gehalten. Ae-Extraktion des sauren Filtrats, Einengen des Extraktes liefert nach Umkrist. aus Ae. braungelbe Prismen, F. 204°. Mischung mit durch Red. von II gewonnenem III gibt keine F-Depression. — II sublimiert im Hochvakuum bei 160—180° ohne Zers., es enthält kein N, S, Cl, $OCH_3$; ist lösl. in $CHCl_3$, Aceton, heißem A., Äthylacetat u. Essigsäure, weniger lösl. in Ae. u. Benzin, etwas lösl. in kaltem A. u. fast unlösl. in PAe. u. W., unter intensiver Purpurfärbung in wss. Alkalien u. $NH_3$ u. mit purpurblauer Farbe in wss. Pyridin löslich. 1%ig. $CHCl_3$-Lsg. zeigt keine opt. Drehung. Alkohol. II-Lsg. gibt eine purpurrote Färbung mit alkohol. $FeCl_3$-Lsg. Mit kalter konz. $H_2SO_4$ gibt II eine schwache grün-gelbe Farbrk. Mol.-Gewichtsbestst. der Fuscinderivv. u. Röntgenanalyse lassen auf ein Molgew. 276 schließen. II hat chinoide Struktur u. III ist das entsprechende Hydrochinonderivat. II u. III sind durch Red. bzw. Oxydation ineinander überzuwandeln. II wirkt antibakteriell auf das Wachstum von *Staphylococcus aureus* (Verd. 1 : 80 in 2% Glucosebrühe in 24 Std.), ebenso gegen andere grampositive Bakterien. Biochemic. J. 43. 528—31. 1948. (London, Univ., School of Hyg. a. Tropic. Med., Div. of Biochem. Carls. 4320

**Ernest F. Gale,** *Die Synthese von Protein durch Mikroorganismen.* Zusammenfassender Vortrag über neuere Ergebnisse der Proteinbldg. in Mikroorganismen. Die synthet. Möglichkeiten der *Glutaminsäuredehydrogenase*, der *Aspartase*, der *Transaminase* werden aufgezeigt u. für letztere als *Coenzym Pyridoxalphosphat* gefunden. Die Bldg. von *Tryptophan* aus *Indol* u. *L-Serin* durch einen zellfreien Enzymauszug aus *Neurospora* u. die von *Glutamin* aus *Glutaminsäure* u. $NH_3$ in Ggw. von *Adenosintriphosphat* durch einen Auszug aus *Staph. aureus* werden ebenso wie die Bldg. von *Arginin* u. *Prolin* aus Glutaminsäure, sowie die von *Isoleucin* u. *Valin* aus den entsprechenden Ketosäuren aufgeführt. Über Peptidbldg. ist weniger bekannt; als Beispiel für Peptidbldg. der Zelle werden der *Folsäurekomplex* (*Pteroylglutaminsäure*), *Glutathion*, *Strepogenin* (vielleicht Serylglycylglutaminsäure) u. *Gramicidin S* (*L-Valyl-L-ornithyl-L-leucyl-D-phenylalanyl-L-prolin*) genannt. In einer Zusammenstellung wird der Geh. an wichtigsten Aminosäuren verschied. Mikroorganismen verglichen u. weitgehende Ähnlichkeit in der Zus. festgestellt. Ebenso ist der Aminosäuregeh. von Hydrolysaten aus *Esch. coli* unter verschied. Wachstumsbedingungen konstant. (Chem. and Ind. 1948. 131—34. 28/2.) Lang. 4320

**H. A. Krebs,** *Beobachtungen über die Decarboxylierung von Glutamin durch Clostridium welchii.* Clostridium welchii (S. R. 12) decarboxyliert *Glutaminsäure* (I) u. *Glutamin* (II), dieses langsamer als jenes. Die Rk. mit II kann durch die oberflächenaktive Verb. Cetyltrimethylammoniumbromid (III) bei geeigneten $p_H$ (4,5)

um das 20fache beschleunigt werden. Plasmaprotein oder proteinhaltiger Gewebeextrakt beschleunigen die Rk. ebenfalls, jedoch im geringerem Maße. Die Rk. mit I wird durch die genannten Substanzen auch, aber geringer beeinflußt. Anion. Detergentien, z. B. Na-Dodecylsulfat, hemmen die Decarboxylierung von I u. II. — Die Beschleunigung der Rk. durch III wird auch bei Escherichia coli u. bei Proteus morganii gefunden. Der Decarboxylierung von II geht die Umwandlung von Ammoniumglutaminat voraus. Da diese Rk. für S. R. 12 sehr spezif. ist, kann sie zur Best. von II nach Archibald (J. biol. Chemistry 154. [1944.] 643) benutzt werden. (Biochem. J. 42. V. 1948.) Loch. 4320

**M. W. Fedorow**, *Über die Bedeutung des nicht direkt am Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffes bei der Fixierung von molekularem Stickstoff durch Azotobacter.* Die bisherige Meinung, daß Azotobacter nur den an C gebundenen H, nicht aber den H der Hydroxyl- u. Carboxylgruppen für die N-Bindung verwerten kann, wird widerlegt. Verss. mit Bernstein-, Äpfel-, Wein-, Propion-, Butter-, Valerian- u. Benzoesäure zeigten, daß dem unmittelbar an C gebundenen H für die N-Bindung durch Azotobacter keine Sonderbedeutung zukommt. (Микробиология [Microbiology] 17. Nr. 3. 208—17. Mai/Juni 1948. Moskau, Landwirtsch. Timirjasew-Akad.) A. Jacob. 4320

**A. Kleinzeller** und **A. Bass**, *Der Stoffwechsel der Buttersäure in einem Bodenmikroorganismus.* (Vgl. Biochem. J. 37. [1943.] 674 u. Chem. Listy 47. [1953.] 76.) Aus Boden wurde ein Bacterium isoliert, das *Butyrat* (I) als Haupt-*C*-Quelle verwerten kann. Nach Kulturverh. u. physiol. Eigg. gehört der Mikroorganismus in die *Bacillus subtilis*-Gruppe u. steht *B. segetalis*, *B. firmus* u. *B. agrostis* nahe oder ist mit einem derselben identisch. I wird rasch vollständig oxydiert; $Q_{O_2}$ 70—140 in Ggw. von 0,013 mol. I ($Q_{O_2}$ 15—30 bei substratfreien Kontrollen); $p_H$-Optimum der I-Oxydation 6,5—7,0. Phosphat steigert die I-Oxydation. Eine I-Dehydrierung war nicht nachweisbar. 0,001 mol. *KCN*, *Jodacetat* u. *Jodosobenzoat* hemmen die Oxydation vollständig. Die Hemmwrkg. von $As_2O_3$ ist noch in $5 \times 10^{-5}$ mol. Konz. nachweisbar. 0,025 mol. *KF*, 0,01 mol. *Glyoxalat*, *Malonat* u. $P_2O_7^{4-}$ sind auf $Q_{O_2}$ ohne Wirkung. Die durch $Q_{O_2}$ u. $Q_{bic.}$ gemessene Geschwindigkeit der Oxydation von *dl-α-Oxybutyrat*, *α-Ketobutyrat* (II), *dl-β-Oxybutyrat*, *Acetoacetat*, *Vinylacetat*, *Crotonat*, *Tetrolat* (III), *γ-Oxybutyrat*, *Succinat*, *Propionat* (IV), *dl-Lactat*, *Pyruvat* (V) u. *Acetat* (VI) zeigt, daß alle Verbb., III ausgenommen, oxydiert werden, II, IV, V u. VI mit ähnlicher Geschwindigkeit wie I. Die Ergebnisse deuten auf eine α-Oxydation als den hauptsächlichen oxydativen Abbauweg für *Buttersäure* bei diesen Bakterien hin. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 13. 469—80. Juli/Sept. 1948. Prague, State Inst. of Health, Dep. of Biochem.) K. Maier. 4320

**H. J. Rogers**, *Bakterielle Hydrolyse und Verwertung von polysaccharidähnlichen Substanzen („Mucin") in Speichel.* Im allg. wird angenommen, daß diejenigen der Bakterien des Mundes, welche zum Energiegewinn ein vergärbares Kohlenhydrat benötigen, dies in den durch Amylase des Speichels aus Stärke gelieferten Abbauprodd. finden. Vf. zeigt, daß es auch Bakterien gibt, welche die den Polysaccharidähnlichen Mucine des Speichels direkt angreifen. Als Maß für die Wrkg. diente die Best. von *Glucosamin* nach Hydrolyse des Speichels mit Säure (Bestimmungsmeth. von Elson u. Morgan, Biochem. J. 27. [1933.] 1824). — Durch Baktericide (Phenol, Toluol, Thymol bzw. Penicillin) sowie durch 5 Min. Erhitzen auf 100° wurde die Verwertung von Glucosamin verhindert. In diesen Fällen reicherte sich manchmal eine Substanz an, die sich wie *N-Acetylglucosamin* verhielt. (Nature [London] 161. 815—16. 22/5. 1948. Leeds, Univ., Dental School and Hosp.) Hesse. 4320

**H. A. Barker** und **T. Wiken**, *Die Herkunft der Buttersäure bei der Vergärung von Threonin durch Clostridium propionicum.* Mit Hilfe von $^{14}C$ wurde nachgewiesen, daß bei der Bldg. von *Buttersäure* durch *Cl. propionicum* aus *Threonin* Essigsäure nicht als Zwischenprod. in Frage kommt. (Arch. Biochemistry 17. 149—51. April 1948. Berkeley, Univ. of California.) Hesse. 4320

**G. T. Cook**, *Urease- u. andere biochemische Reaktionen der Proteusgruppe.* 120 aus menschlichen Faeces isolierte *Proteusarten* wurden auf *Urease*bldg. untersucht. Alle gaben, sowohl im schwach-, wie im starkgepufferten Harn, positive Reaktion. 65 *Paracolibakterien* ergaben im starkgepufferten Harn keine, 8 Arten im schwachgepufferten Harn eine verzögerte Reaktion. Als Ergebnis konnten 4 wohldefinierte Gruppen festgelegt werden: *P. vulgaris* 14, *P. mirabilis* 86, *P. morgani* 9, *P. rettgeri* 11 Arten. Die schwärmenden Eigg. von *P. rettgeri* wurden bestätigt. 3 Tabellen.

Literaturangaben. (J. Pathol. Bacteriol. 60. 171—81. April 1948. Oxford, Public Health Labor. Service.) Glimm. 4320

**F. H. Stewart**, *Versuche über adaptive Variation und Aktivierung. Züchtung von Bacillus dysenteriae Flexner auf Sulfanilamid, Acriflavin, Argyrol, Neosalvarsan und keinen Zusatz enthaltenden Nährböden. Bac. dysenteriae* Flexner (*Shigella paradysentriae*) (A) bildet bei Züchtung auf peptonfreien $^1/_{20000}$—$^1/_{10000}$ *Sulfanilamid* (I) enthaltenden Leuccoagarplatten „*Papillen*", die bei Abimpfungen den unveränderten Originalstamm u. einen I-resistenten Stamm geben, der durch diskontinuierliche Variation ohne Bldg. von Zwischenformen entstanden ist. Bei Einw. von 10 ansteigenden I-Konzz. ($^1/_{34000}$—$^1/_{5000}$) auf den ursprünglichen, sowie den nichtmodifizierten u. den resistenten Variantenstamm wuchsen die beiden ersten Stämme bei $^1/_{34000}$ I, nicht bei $^1/_{21000}$, während der resistente erst durch $^1/_{5000}$, nicht durch $^1/_{6000}$ gehemmt wurde. Auf I-haltigen Platten erfolgt die adaptive Variation lediglich in den Papillen. Sie findet auch in Bouillon mit $^1/_{20000}$—$^1/_{10000}$ I statt. Eine stufenweise Erwerbung einer Resistenz gibt es nicht. Zunehmende Resistenz einer Bakterienkultur bedeutet Steigerung des %-Satzes resistenter Formen. A bildet auf *Acriflavin* (II)-haltigen ($^1/_{60000}$—$^1/_{40000}$) Platten Papillen mit II-resistenten Stämmen. Auf den übrigen Teilen der Platten sterben die Erreger frühzeitig ab. Bei Züchtung von A auf Agar mit organ. Ag- oder As-Verbb. (*Argyrol, Neosalvarsan*) entstehen keine resistenten Formen. Die Papillen besitzen 2 biol. Funktionen. a) Adaptive Variation, als Rk. auf bestimmte Stoffe der Umgebung; b) der Wiederaktivierung seniler Zellen u. von Zellen, die durch ungünstige Bedingungen, wie Erschöpfung der Nährstoffe, Anhäufung von Stoffwechselendprodd., beeinflußt sind. Die größte Papillenentw. erfolgt auf Platten ohne Variantenbldg., wie z. B. Platten von I-freiem Agar, I-haltigen Agarplatten, die mit I-resistenten Stämmen beimpft sind, u. solchen, die organ. Ag- oder As-Verbb. enthalten. (J. of Hyg. 46. 331—44. Sept. 1948. Cambridge, Dep. of Pathol., u. Geza, Cairo, Memorial Ophthalmic Labor.) K. Maier. 4325

**A. E. Axelrod, Klaus Hofmann, Sarah Ellen Purvis** und **Marjorie Mayhall**, *Über die Natur der Wirkung von Biotin.* Bei Überprüfung der Befunde von Lichstein u. Umbreit (C. 1948. II. 218) konnten Vff. zwar die inaktivierende Wrkg. von Phosphat bestätigen, nicht aber die Reaktivierung der so inaktivierten Zellen von *Escherichia coli* — sei es durch *Biotin* (I) allein oder im Gemisch mit folgenden Vitaminen: *Riboflavin, Nicotinsäure, Pantothensäure, Pyridoxal, Pteroylglutaminsäure, Thiamin* oder *p-Aminobenzoesäure.* — Mit heißem W. hergestellte Extrakte aus *E. coli* oder aus *Lactobacillus arabinosus* können die durch Phosphat inaktivierte Wrkg. wiederherstellen. Es scheint aber I dabei keine Rolle zu spielen; denn es wird diese Reaktivierung auch mit einem von I freien Lactobacillus erzielt. — Die mit Phosphat behandelten Zellen haben eine verminderte *Desaminase*-Wirkung. Diese kann durch Adenosin oder durch Heißwasserextrakt aus E. coli wiederhergestellt werden. Jedoch kann mit Adenosin nicht die Geschwindigkeit der Bldg. von $CO_2$ aus Asparaginsäure bei inaktivierten Zellen gefördert werden. (J. biol. Chemistry 175. 991—92. Sept. 1948. Pittsburgh, Univ. of Pennsylvania, Univ., Dep. of Chem.) Hesse. 4325

**W. E. Knox, P. K. Stumpf, D. E. Green** und **V. H. Auerbach**, *Die Hemmung von Sulfhydryl-Enzymen als Grundlage für die baktericide Wirkung von Chlor.* Nach Porter (Bacterial chemistry and physiology, New York 1946) soll die bactericide Wrkg. von *Chlor* auf Rk. mit dem Protoplasma unter Bldg. einer tox. Substanz beruhen. Vff. zeigen, daß Cl (in Form einer frisch bereiteten, neutralisierten u. filtrierten Lsg. von *Calciumhypochlorit*) verschied. SH-Enzyme (*Aldolase-Triosephosphatdehydrogenase; d-Aminosäureoxydase; Glutaminsäure-Asparaginsäure-Transaminase* sowie *Papain*) hemmt. Dagegen wird *Katalase* (ein Enzym ohne SH-) nicht gehemmt. Die Hemmung der Oxydation von Glucose durch *Escherichia coli* geht parallel mit der Zahl der getöteten Bakterien. — Als ein bes. gegen Cl empfindliches Enzym erweist sich die *Aldolase* von *E. coli.* (J. Bacteriol. 55. 451—58. April 1948. New York. N. Y., Columbia Univ.) Hesse. 4330

**Hubert Frings, Edith Goldberg** und **J. Caroline Arentzen**, *Über die antibakterielle Wirkung des Blutes von Oncopeltus fasciatus.* Die aus einem Insekt durch Extraktion des ausblutenden Tieres mit 0,85%ig. *NaCl*-Lsg. (Wasserextrakt wirkungslos!) isolierte Wirkstoffmenge ist gegenüber *Staph. aureus* einer O. E. wasserlösl. *Penicillin* äquivalent. Die wirksame Substanz ist aber nicht in *Ae.* lösl., in gewissem Umfange hitzestabil, ist kein Protein u. ist durch Bakterienfilter filtrierbar. Ihre Entw. im Blut scheint von der Ernährung unabhängig. Ihre Wirksamkeit erstreckt

sich auf *Staph. aureus* (F & P) u. in geringerem Umfange auf *B. subt.* Sie ist unwirksam gegenüber *B. subtilis* (ATCC 6633), *Escherichia coli*, *Salmonellatyphosa*, *Pseudomonas pyocyanea*, *Alcaligenes faecalis*, *Corynebacterium diphtheriae mitis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Mycobacterium phlei*, *Streptococcus durans*. (Science [New York] 108. 689—90. 17/12. 1948. Pennsylvania State Coll., Dep. of Bacteriol.)
C. O. Laubschat. 4330

**G. Gillissen**, *Tuberkelbakterium und Metachromasie.* Unter echter Metachromasie versteht man die gegenseitige Fällung eines metachromat. Farbstoffs u. einer *chromotropen* Substanz. Letztere sind Schwefelsäureester, $ROSO_3H$, hohen Mol.-Gew. u. ihre Salze, oder Biokolloide, wie *Eilecithin*, *Sojaphosphatide*, *Hefenucleinat*, usw., metachromat. Farbstoffe (I) stets bas. Farbstoffe, deren Salze eine andere Farbe wie ihre Ionen zeigen, z. B. *Azine*, *Oxazine*, *Thiazine*, deren Seitenketten-$NH_2$-Gruppen nicht vollständig durch $CH_3$-Gruppen substituiert sind. Der metachromat. Komplex (II) besitzt eine von den Farbstoffionen versch. Farbe. Letztere ist weitgehend $p_H$-unabhängig, kann aber durch hohe Acidität geändert werden. II zeigt grüne Fluorescenz, ausgenommen I von *Janusgrün* (rote Fluorescenz). Verss. mit *Toluidinblau*, *Neutralrot*, *Nilblau A* u. *Thionin* zeigten, daß Tuberkelbakterien (*Typ. humanus* u. *bovinus*, sowie Stamm *Courmont*) eine (oder mehrere) chromotrope Substanz (III) enthalten, die mit I typ. Metachromasie gibt. III steht zum *Tuberkulin* in keiner Beziehung. Ein Zusammenhang zwischen Säurefestigkeit u. Metachromasie ist sehr wahrscheinlich. Vielleicht besteht die Möglichkeit, durch geeignete I die Tb-Bakterien in vivo so weitgehend durch Fällung von III zu verändern, daß die Organismen in die Lage versetzt wird, der tuberkulösen Infektion zu widerstehen. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 367—72. Mai/Juni 1948. Paris, Labor. de Biol., I. I. R. S.)
K. Maier. 4330

**F. van Deinse**, *Die Auflösung von Tuberkelbakterienkulturen auf Kartoffel-Glycerinwasser-Nährboden und von toten Tuberkelbakterien in wäßriger Suspension bei Luftausschluß und 38°.* 4 humane Tb-Bakterienstämme sowie bovine Stämme, die zahlreiche Passagen auf Kartoffel-Galle-Nährmedium erfahren hatten (z. B. Stamm BCG u. Gué. *134*) unterliegen auf Kartoffel-Glycerinw. leicht der Lyse, wobei vereinzelt Bakterien intakt bleiben u. im Falle verulenter Stämme beim Meerschweinchen sich langsam entwickelnde Tuberkulosen auslösen können. Ist ein bestimmter Grad der Lyse überschritten, so entstehen beim Meerschweinchen keine spezif. Schäden mehr, jedoch können tox. Effekte, wie starke Leberverfettung, auftreten. Die aufgelösten Kulturen behalten ihre allergisierende Wrkg. am Meerschweinchen bei, jedoch kann die Allergie verzögert eintreten. Suspensionen von hitzegetöteten Tb-Bakterien lösen sich bei 38° u. Luftausschluß (Ampullen!) innerhalb mehrere Wochen (humane Stämme) oder Monate (bovine) vollständig auf. Derartige aufgelöste Suspensionen rufen beim allerg. Meerschweinchen stark positive intradermale Rkk. hervor, vermögen jedoch im allg. selbst bei den Tieren keine Allergie mehr zu erzeugen, da anscheinend die auslösenden Bakterieneiweißkörper nicht mehr intakt sind. (Ann. Inst. Pasteur 74. 175—81. März 1948.)
K. Maier. 4330

**J. Solomidès**, *Über die Stabilisierung der bakteriostatischen Wirksamkeit der Seifen aus Lebertranfettsäuren und deren Wirkungsweise.* Im Gegensatz zu den Alkaliseifen der *Lebertranfettsäuren* (I) geben die I mit bestimmten schwachen organ. Basen (wie *Anilin*, *Pyridin*), Seifen, deren bakteriostat. Wrkg. bei Verdünnung mit W., sowie in gewöhnlicher Bouillon oder Peptonen, wahrscheinlich weil keine Hydrolyse erfolgt, erhalten bleibt. Hydrierung von I unterdrückt die antibiot. Aktivität, während Sättigung mit Jod sie unverändert läßt. Demnach scheinen die ungesätt. I Träger der antibakteriellen Wrkg. zu sein, ohne daß hierzu eine Doppel- oder Dreifachbindung erforderlich ist. Serum (II) u. das in *Besredka*-Nährlsg. enthaltene Eigelb hemmen die antibakterielle Wrkg. von I, vielleicht infolge Verhinderung der Adsorption der empfindlichen Keime durch I. Bei der mit Pneumokokken infizierten Maus war die Behandlung mit I-Seifen wahrscheinlich infolge der II-Wrkg. erfolglos. (Ann. Inst. Pasteur 74. 72—75. Jan. 1948. Inst. Pasteur, Lab. de Recherches sur la Tuberculose.)
K. Maier. 4330

**P. Nélis** und **A. Lafontaine**, *Eine scheinbare baktericide Wirkung von Ölen auf sporenbildende Anaerobier.* Verschied. Öle (*Lebertran*, *Olivenöl*, *Chaulmoograöl*, *Paraffinöl*, *Lanolin*), die auf sporen- oder nichtsporenbildende Aerobier eine bakterizide Wrkg. ausüben, erwiesen sich gegenüber 2 sporenbildenden Anaerobiern *B. oedematicus* u. *B. perfringens*, als inaktiv. Hierbei wurde regelmäßig eine vorübergehende Entwicklungsverzögerung beobachtet, die wahrscheinlich auf Zer-

störung der vegetativen Formen u. Keimungs-Hemmung der Sporen durch bestimmte Fettsäuren beruhen dürfte. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1183—86. Sept. 1948. Bruxelles, Labor. central du Ministère de la Santé publique et de la famille.) K. Maier. 4330

**O. v. Plotho,** *Farbstoffe und Antibiotica bei Actinomyceten.* Vf. charakterisiert bei den farbstoffbildenden *Actinomyces*-Stämmen u. a. bes. eine rot-blaue u. eine rot-gelbe Gruppe, die wahre indikatorähnliche Farbstoffe in Mycel u. Kulturlsg. abscheiden. Die Farbstoffe werden näher beschrieben (vgl. Brockmann u. Pini, Naturwissenschaften 34. [1947.] 190). Aus Bodenproben wurden 291 *Actinomyces*-Stämme isoliert, von denen ca. 20% antibakterielle Stoffe bildeten. Die Fähigkeit zur Farbstoff- u. Antibiotica-Bldg. kann durch Zusätze, wie Maisquellw. u. bes. Maiskeimextrakt, sehr erhöht werden. Die antagonist. Fähigkeit der rot-blauen Gruppe ist relativ gering, dagegen produzieren die Vertreter der rot-gelben Gruppe hochwirksame Antibiotica, die bes. gegenüber *Mycobakterien* u. *Proactinomyceten* am wirksamsten sind. — Auch in einer „farblosen Gruppe" der Actinomyceten, die keinerlei Mycel- oder Nährbodenfarbstoffe entwickeln, kommen Organismen mit ausgeprägter antagonist. Befähigung vor. (Arch. Mikrobiol. 14. 142—53. 1948. Göttingen, Univ., Inst. für Mikrobiol.) Hartig. 4340

**Robertson Pratt** und **Jean Dufrenoy,** *Mechanismus der Penicillinwirkung.* (Vgl. 1949. I. 621.) Mikroben, die $O_2$ aufnehmen u. $CO_2$ abgeben, sind sehr empfindlich gegen *Penicillin*. Bei gegebener Penicillinkonz. wächst die bakteriostat. Wrkg., wenn die $O_2$-Menge wächst oder ein $O_2$-Überträger vorhanden ist. Subbakteriostat. Konzz. erhöhten den $O_2$-Bedarf u. daher das Red.-Vermögen der Mikroben; bakteriostat. Konzz. verhinderten dagegen die $O_2$-Aufnahme u. $CO_2$-Abgabe. So ergibt sich eine irreversible Dehydrierung der Aldehyd- u. SH-Guppen u. Steigerung des Oxydationspotentials über das dem Mikroorganismus erträgliche Maß. Auch bei den penicillinfesten Mikroben tritt verstärkte Dehydrierung auf; doch werden hier neue SH-Gruppen rasch genug gebildet, um die Atmung in Gang zu halten. (Bacteriol. Rev. 12. 79—103. März 1948.) Marsson. 4340

**Jean Dufrenoy** und **Robertson Pratt,** *Der cytochemische Mechanismus der Penicillinwirkung.* 5. Mitt. *Die vergleichende Wirkung von Ribonuclease, Kobragift und Penicillin auf empfindliche Bakterien.* (4. vgl. J. Bacteriol. 54. [1947.] 719) Agarplatten wurden mit *B. subtilis, Staphylococcus aureus* oder *Proteus vulgaris* beimpft, mit „Penicillinzylindern" (Glasringe, die auf den Agar aufgesetzt werden) adjustiert u. 2—3 Std. zur Erreichung der logarithm. Wachstumsphase vorbebrütet. Hierauf wurden in die Zylinder eingefüllt: entweder eine *Penicillin*-(I)-Lsg. (0,5 E/cm³) oder eine Lsg. von *Ribonuclease* (II) (1 $\mu$ g/cm³) bezw. *Kobragift* (III) (10 Mäuseeinheiten cm³) u. die Platten bei *Staph. aureus* 3, sonst 2 Std. nachbebrütet. Das noch latente Bild der bereits vorhandenen Hemmwrkg. kann nur durch vorsichtige Behandlung mit entsprechenden Lsgg. entwickelt werden. I, II u. III gaben das quantitativ gleiche Bild, das auf einer Verschiebung der quantitativen Verhältnisse zwischen *Ribonucleinsäuren* (IV) u. *Desoxyribonucleinsäuren* (V) beruht. Durch II wird IV fermentativ aufgespalten u. III greift ebenfalls spaltend in den Pentosenkomplex von IV ein, so daß im Endeffekt innerhalb der Diffusionszone der drei Agentien IV fehlt. Das Entwickeln derart vorbehandelter Platten besteht nur in Differenzfärbungen bezw. -Rkk. zwischen IV u. V. Man kann dazu die Mischung von Pappenheim verwenden. IV färbt sich dabei selektiv mit *Pyronin* an (basophiler Anteil), während V durch *Methylgrün* bevorzugt angefärbt wird. Dadurch erscheint die eigentliche Hemmzone blaugrün, während an der Grenzzone ein schmaler purpurrot gefärbter Ring auftritt. Zu einem quantitativ gleichen Ergebnis kommt man durch Anwendung verschied. Redoxreagentien. Durch die *Preußischblau*-Rk. (Red. von Ferricyanid) oder die *Formazan*-Rk. (Rotfärbung mit Triphenyltetrazoliumchlorid) wurden in den gleichen Bereichen positive Rkk. erhalten, in denen IV durch die Pappenheimsche Mischung nachgewiesen werden konnte. ((J. Bacteriol. 55. 525—30. April 1948. San Francisco, Calif., Univ., Med. Center, Coll. of Pharmacy.) Irrgang. 4340

**M. Dallemagne** und **G. Barac,** *Ascorbinsäure, Dehydroascorbinsäure und die Antistaphylokokkenwirkung des Penicillins in vitro.* In wss. Lsg. (aq. dest.) hemmen 500 $mg/_{1000}$ cm³ und mehr *Ascorbinsäure* (I) bzw. *Dehydroascorbinsäure* (II) die *Penicillin* (III)-Wrkg. gegen *St. albus* in vitro teilweise. Diese Wrkg. steigt bis zu einer Konz. von 1 $g/_{1000}$ I, bleibt dann bis 8 $g/_{1000}$ cm³ I annähernd konstant. Bei 100 $mg/_{1000}$ cm³ I wird die Wrkg. zweifelhaft, bei niedrigeren Konzz. verschwindet sie. II wirkt stärker und hemmt bis 1 $g/_{1000}$ cm³ II III vollständig. Bei $p_H$ 7,2

(Phosphatpuffer) wirkt weder I noch II hemmend auf der III-Wirkung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 551—53. April 1948. Liège, Univ., Labor. de Chirurgie experim. et Inst. de Clin. et de Policlin. méd.) Carls. 4340

**Maurice Welsch, Emile Nihoul** und **Gilberte Demelenne-Jaminon**, *Cytologische Untersuchung der Wirkung einiger antibakterieller Agenzien auf Escherichia coli.* Vff. untersuchten an *E. coli*, Stamm „φ", die durch mehrere antibakteriell wirksamen Stoffe (*Gramicidin, Polymyxin, Colicin* des antagonist. *E. coli*-Stamms „*V*") ausgelösten cytolog. Veränderungen im Vgl. zu den durch *Penicillin* (I) hervorgerufenen, wobei eine von I verschied. Wrkg. festgestellt wurde. Während I auf die cytoplasmat. Teilung elektiv zu wirken scheint, hemmen jene gleichzeitig die Cyto- u. Karyodiärese, obwohl sie bei niedriger Konz. in gewissen Grade die Zellteilung vor der Kernteilung zu blockieren vermögen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1452—55. Nov. 1948. Liège, Univ., Labors. de bactériol. et de microbiol. générale du C. R. P. A.) K. Maier. 4340

**Michel Faguet**, *Gewinnung einer penicillinresistenten Staphylococcus aureus und Untersuchung seiner Eigenschaften.* Durch aufeinanderfolgende Passagen in einer Nährlsg. mit wechselnden *Penicillin* (I)-Konzz. wurde nach 10 Tagen ein an die 10-fach hemmende Dosis adaptierter Stamm von *St. aureus* (Stamm *Cheftel*) erhalten. Die Unters. der Entw. der Adaption erfolgte durch tägliche Abimpfung in I-freie Nährlsg. u. Best. der Wachstumskurven durch ein selbstregistrierendes Mikrobiophotometer. Die Gewöhnung findet rascher als deren Verlust statt. Bei I-Dosen, die kleiner waren als jene, an welche der Stamm gewöhnt worden war, werden Wachstumskurven erhalten, die anschließend an die Latenzperiode eine verlangsamte, fast lineare Entw. zeigte u. dann in das n. exponentielle Wachstum überging. Der adaptierte Stamm verhielt sich gegenüber *Sulfathiazol* u. den Bakteriophagen *Boulgakow NB* wie der Ausgangsstamm. (Ann. Inst. Pasteur 74. 451—57. Juni 1948. Inst. Pasteur. Service du Bactériophage.) K. Maier. 4340

**I. Friedmann**, *Durch penicillinresistente Kulturen hervorgerufene Staphylokokkeninfektionen.* Die von Barber (Brit. med. J. 1947. II. 863) festgestellte Zunahme penicillinresistenter *Staphylococcus pyogenes*-Stämme wird als nicht zu Recht bestehend bezeichnet, da die vom Vf. getesteten 115 verschied. Stämme sich nur zu ca. 9% als resistent erweisen. Vf. ist der Ansicht, daß die Ergebnisse von Barber auf nicht den Vorschriften entsprechende Behandlung zurückzuführen ist. (Brit. med. J. 1948. I. 27. 3/1. London.) II. P. Fiedler. 4340

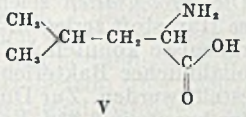
**S. F. Quan**, *Die Salzwirkungen auf Streptomycin und Dihydrostreptomycin in Agarplattentesten.* Zum Zylindertest mit *E. coli* wurden Peptonagar (I) mit 0,08 u. 1,6% NaCl u. Dihydrostreptomycin (II)-Lsgg. mit den gleichen NaCl-Gehh. verwendet. Auf salzfreiem I lieferten salzhaltige II-Lsgg. breitere Hemmungszonen als salzfreie, nicht dagegen auf salzhaltigem I. Wurden Pferdeserum oder 2,5% $Na_2SO_4$ enthaltende *Streptomycin* (III)-Lsgg. einmal mit dest. W., das andere Mal mit 0,1 m-Phosphatpuffern $p_H$ 7,4 verd., so hing der Durchmesser der Hemmungszonen auf I von der III-Konz. ab; bei III-Konzz. von 100 $\gamma$/cm³ bewirkte Salzgeh. leichte Verschmälerung der Hemmungszonen gegenüber reinem W.; bei III-Konz. $\leq$ 50 $\gamma$/cm³ tritt kein deutlicher Salzeffekt mehr auf. (J. Bacteriol. 55. 25—26. Jan. 1948. San Francisco, Univ. of California, G. W. Hooper Foundation.) Franke. 4340

**Robert J. Fitzgerald** und **Frederick Bernheim**, *Der Einfluß von Streptomycin auf die Bildung von adaptiven Enzymen.* Die Oxydation von *Benzoesäure* durch Mycobacterium lacticola wird zu 44% durch einen Zusatz von 0,05 mg *Streptomycin* pro 1 cm³ bzw. zu 82% durch 0,1 mg u. vollständig durch 0,2 mg/cm³ gehemmt. Ähnliche Ergebnisse bei p-Oxybenzoesäure. (J. Bacteriol. 55. 765—66. Mai 1948. Durham, Nord-Carolina, Duke Universität.) Just. 4340

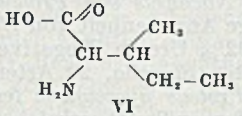
**M. Mousset, F. Grumbach** und **F. Boyer**, *Über die Gewöhnung der Bakterienkeime an Streptomycin.* Gewisse Stämme behalten die Gewöhnung an *Streptomycin* bei, während andere (z. B. *E. coli Monod*), nach oder ohne Passagen, sie in vitro oder in vivo wieder vollkommen verlieren. (Ann. Inst. Pasteur 75. 172—73. Aug. 1948.) K. Maier. 4340

**George Dunn, G. T. Newbold** und **F. S. Spring**, *Die Struktur der antibakteriellen Verbindung Aspergillsäure.* (Vgl. Newbold u. Spring, J. chem. Soc. [London] 1947. 1183; C. 1948. II. 610 u. Baxter u. Spring, J. chem. Soc. [London] 1947. 1179.) Die aus dem Schimmelpilz *Aspergillus flavus* isolierte *Aspergillsäure* (I) $C_{12}H_{20}O_2N_2$ liefert die neutrale *Desoxyaspergillsäure* (II) $C_{12}H_{20}ON_2$, die als *2-Oxy-3,6-di-sek. butylpyrazin* (III) angesehen worden war (Dutcher, C. 1949. E.

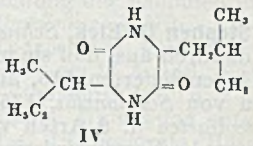
1231 u. 1232). II u. III unterscheiden sich in der Intensität der UV-Absorption; mit Alkali racemisierte II ist nicht mit rac. III identisch. I liefert mit Br eine Verb., die mit Zn u. Essigsäure zu $C_{12}H_{22}O_2N_2$ (IV) red. wird. Bei Hydrolyse von IV mit HBr entstehen 2 Aminosäuren, die durch fraktionierte Lsg. der Cu-Salze in



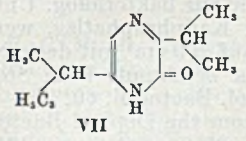
V



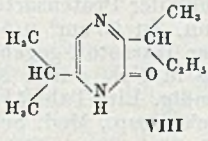
VI



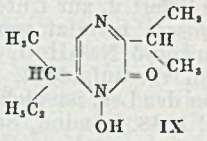
IV



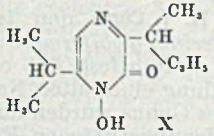
VII



VIII



IX



X

W. u. Methanol getrennt wurden. Es waren *d,l-Leucin* (V) u. *Isoleucin* (oder Alloisoleucin) (VI). V wurde als 3,5-Dinitrobenzoylderiv. u. durch Ninhydrinabbau zu Isovaleraldehyd, VI durch Ninhydrinabbau zu Methyläthylacetaldehyd identifiziert. Daraus folgt für IV die Struktur einer opt. akt. *Leucylisoleucylanhydrids*. II ist dann entweder *2-Oxy-3-isobutyl-sek.-butylpyrazin* (VII) oder *2-Oxy-3-sek.-butyl-6-isobutylpyrazin* (VIII). I entspräche dann den Strukturen IX oder X. (Nature [London] 162. 779—80. 13/11. 1948. Glasgow, Royal Techn. College.)

Offe. 4340

**H. J. Carlson, H. G. Douglas** und **H. D. Bissel**, *Aus Sumach isolierte antibiotische Substanzen*. 3 aus *Sumach, Rhushirta*, durch Extraktion mit Ae. erhaltene, teilweise gereinigte Auszüge wurden gegenüber 58 verschied. Stämmen u. Species von Bakterien, Schimmelpilzen u. Pilzen auf antibiot. Wirksamkeit getestet. Die Extrakte zeigten deutliche bakteriostat. Wrkg. auf das Wachstum Gram-negativer, z. T. humanpathogener Bakterien, wie *Sh. paradysenteriae, Sh. dysenteriae, Sh. sonne* u. *Eberthella typhosa, Ps. fluorescens, Ps. aeruginosa, P. vulgaris, B. circulans*, 3 *Ecoli*-Stämme, *Neisseria gonorrhoeae, N. intracellularis* u. *H. influenzae*. Die Wrkg. auf Gram-positive Organismen waren uneinheitlicher: vollständige Hemmung von *B. subtilis, B. megatherium, S. marcescens, St. aureus, Str. viridans, Str. faecalis, Micrococcus tetragenes, M. capsulatus*, teilweise von *C. putrificum* durch alle 3 Extrakte, von *C. botulinum* u. *C. sporogenes* durch jeweils 1 derselben. Die nichtpathogenen Mycobakterienstämme *M. phlei* u. *M. smegmatis* waren gegen 2 Extrakte sehr empfindlich, ebenso *Mycoderma* sp., *Trychophyton* sp. u. *C. albicans. A. tooreus, A. niger, Penicillium* sp., *Rh. solani* u. *Rh. oryzae* wurden nicht gehemmt, dagegen *P. cyclopium, Jusarium culmorum*, die humanpathogenen Dermatophyten *Mycoderma lactis, Trichophyton sulphereum, Microsporum trichoderma* und die phytopathogenen Pilze *Pythum debaryanum, Pestallozia fumera* u. *Mucor sylvaticus*. 10 Min. Erhitzen auf 123° inaktivierte die Extrakte teilweise. Das Verh. der Extrakte deutet auf Ggw. 2 verschied. antibiot. Substanzen hin. (J. Bacteriol. 55. 607—14. Mai 1948. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ. School of Med., Dep. of Pediatrics, u. Univ. Hospitals, Babies and Childrens Div.) K. Maier. 4340

**H. Roques**, *Über das Vorkommen eines antibiotischen Prinzips Lecanorin A in einer Lecanora-Moosart und seine biologische Bedeutung*. Der Wirkstoff wird in der Weise gewonnen, daß man *Lecanora esculenta* zunächst durch öfteres Waschen mit kaltem W. von anhaftenden mineral. Bestandteilen befreit. Nach dem Trocknen u. Pulverisieren erhält man eine gelbliche mehlige Substanz, die mit wenig W. 24 Std. mazeriert wird. Der Extrakt wird abgepresst u. durch Zugabe von $CaCO_3$ auf $p_H$ 4,5 eingestellt. — Die Testung erfolgt durch Prüfung der Beeinflussung des Keimungsvermögens der Samen von *Lepidium sativum*. Eine antibiot.-phytostat. Wrkg. manifestiert sich in einer Behinderung der Keimung. Der Test wird in Petrischalen ausgeführt (25 Samen/Schale); der zu prüfende Extrakt befindet sich in einem Zylinder, der am unteren Ende durch eine perforierte Scheibe verschlossen ist. Die Samen sind ständig von der Probe benetzt. Arbeitstemp. 25°, Vers.-Dauer 7 Tage.

Der antibiot.-phytostat. Wirkstoff *Lecanorin A* ist thermostabil. Bei den angegebenen Verss. beträgt die Keimungsbehinderung nach 7 Tagen 4—8 m/m gegen 68 m/m der Kontrollen. — Auf die Bedeutung für verschied. Pflanzen-Symbionten wird hingewiesen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1529—32. Dez. 1948.)
Irrgang. 4340

**Stephen D. Elek,** *Schneller Nachweis von Proteus.* Die *Proteusarten* zeichnen sich dadurch aus, daß sie infolge Anwesenheit von *Urease* Harnstoff zerlegen. Von 125 Arten lieferten 115, also 92% Urease. Negative Ergebnisse konnten bei 176 Arten von *Salmonella*, 135 Arten *Shigella*, 20 Arten coliähnlicher Bakterien, 76 *Paracoliarten* u. 8 Arten von *Proteus pyoceaneus* festgestellt werden. Zur Durchführung der Verss. wird ein einfacher Test beschrieben, der bereits in 3 Std. Ergebnisse liefert u. zur Unterscheidung der Proteusarten sowie zur bakteriolog. Unters. der *faeces* benutzt werden kann. Zu 50 cm³ n/5 saurer Kaliphosphatlsg. werden 35 cm³ n/5 NaOH u. 4 g reiner Harnstoff gegeben u. auf 200 cm³ mit dest. $NH_3$-freiem W. aufgefüllt. Spaltung in $NH_3$ durch Nessler bestimmt. Eine Sterilisation der Lsg. ist nicht notwendig. Lit. Tab. (J. Pathol. Bacteriol. 60. 183—92. April 1948. London, St. George's Hosp., Med. School from the Dep. of Bacteriol.
Glimm. 4350

**H. J. Conn** und **Isabell Dimmick,** *Bodenbakterien vom Genus Arthrobacter. Bacterium globiforme* wurde von verschied. Autoren verschied. Spezies zugeordnet. Vff. stellten fest, daß es in keines der bekannten geni gehört u. schlugen die Anwendung eines alten Namens vor: *Arthrobacter globiforme* (I). Zwei andere Spezies dieses Genus wurden durch Vff. gekennzeichnet als *A. tumescens* u. *A. helvolum.* — Zu der umstrittenen Frage, ob I als eine Spezies oder eine Gruppe von mehreren angesehen werden muß, schlugen Vff. vor, die Spezies, die eine positive Rk. auf den Stärke-Test (diastat. Rk. auf Stärke — Agar-Platten, getestet mit Jod nach 7 Tagen Inkubation bei 30° C) gibt, mit I u. die Spezies, die eine neg. Rk. gibt, mit *Arthrobacter simplum* zu bezeichnen. (Soil Sci. 65. 349—51. April 1948. New York Agricultural Experiment Station.)
Walcker. 4350

**M. K. Patel** und **L. Moniz,** *Xanthomonas desmodii-gangetici, sp. nov., Uppal, Patel u. Moniz; eine neue bakterielle Blattfleckenkrankheit von Desmodium gangeticum DC.* Es wurde ein neues, für *D. gangeticum* pathogenes Bakterium aufgefunden, das an der Unterseite der Blätter hellgelbe Flecken verursacht: *X. desmodii-gangetici* bildet kurze Stäbchen mit polarer Geißel; Gram-negativ, keine Sporenbldg.; nicht säurefest, Färbung durch Gentianaviolett, Carbolfuchsin u. Methylenblau, geruchlos, gelbe Kolonien auf Kartoffeldextroseagar; optimale Temp. 20—25°, Abtötung bei 50—52°. Verflüssigt Gelatine u. übt auf Stärke stark diastat. Wrkg. aus. Casein wird abgebaut, Nitrate werden nicht reduziert, $NH_3$ u. Indol nicht gebildet, dagegen $H_2S$. Es verwertet Glucose, Rohrzucker, Raffinose, Galaktose, Maltose, Xylose, Lactose, Arabinose, Lävulose, Mannit u. Salicin. (Current Sci. 17. 268. Sept. 1948. Poona, Coll. of Agric., Plant Pathol. Lab.)
K. Maier. 4350

**L. A. Robin,** *Untersuchung zweier Sphärophoraceen. Sph. pseudonecrophorus und Fusiformis nucleatus.* Ein Stamm von *Sph. pseudonecrophorus* (I), ertmalig 1927 von Harris u. Brown isoliert, wurde neuerdings aus einer Halsphlegmone, wo er mit *Streptococcus putridus* vergesellschaftet war, erhalten u. näher untersucht. Länge ca. 3 $\mu$; keine Thermoresistenz, erhöhtes Red.-Vermögen (*Neutralrot* [II], *Phenosafranin* [III]), Vergärung von Lävulose [IV] u. Galaktose (V); auf Glucosebouillon VF (VI), Bldg. von Indol (VII), $NH_3H_2S$, flüchtigen Aminen (VIII), Ketonen (IX), Acetylmethylcarbinol (X), Propion (XI), Butter- u. Milchsäure (XII). Außer beim Meerschweinchen ruft die intravenöse Injektion junger Kulturen auch beim Kaninchen eine tödliche Septicämie hervor. Kulturzentrifugate u. gewaschene Erreger wirken ebenfalls tox. bzw. pathogen. I ist deutlich von den verwandten Arten *Sph. necrophorus, funduliformis, necrogenes* u. *necroticus* unterscheidbar. *Fusiformis nucleatus* (XIII), 1923 von Knorr beschrieben, wurde bei einer Actinomycose, vergesellschaftet mit *Actinobacterium abscessus* erneut aufgefunden. Langformen von 7—15 $\mu$; ausgeprägtes Red.-Vermögen (II, III). Die Kulturen benötigen frisches Serum. Gelatine wird verflüssigt, Milch nicht koaguliert, Eiweiß nicht angegriffen; Glucose, IV, V u. Saccharose werden vergärt, Lactose schwach; Nitrate werden zu Nitrit red.; auf VI Bldg. von VII, $NH_3$, $H_2S$, VIII, IX, X, XI, XII u. Valeriansäure. XIII ist deutlich von *F. fusiformis* (Vincent) *T* u. *W., polymorphus* u. *biacutus* unterscheidbar. (Ann. Inst. Pasteur 74. 258—60. März 1948. Inst. Pasteur, Service des Anaérobies.)
K. Maier. 4350

**W. Moos, V. Hardung** und **P. Heinrich**, *Über eine neue Färbemethode von Bakterienkulturen zum Zweck rascher Feststellung der Wirkung baktericider Agenzien.* Um die Wrkg. von weichen Röntgen- u. langsamen Kathodenstrahlen auf von *Pyocyaneus-Bakterien* gebildete Kolonien zu prüfen, wurden Verss. mit Diazoniumsalzlsgg. u. Behandeln von verd. Alkali zur Sichtbarmachung der Kolonien unternommen. Da mit den üblichen durch Diazotieren von *Sulfanilsäure, 4-Nitro-1-aminobenzol* u. *4-Amino-2-nitrobenzolsulfosäure* erhaltenen Diazosalzen keine befriedigenden Resultate erreicht werden konnten, ging man zu einem in A. lösl. u. darin eine Zeit beständigen N. N. C. D.-Reagens (*β*-naphthalinsulfonsaures 4-Nitro-2-chlor-1-diazobenzol) über. Anstelle der Kolonien u. ihrer näheren Umgebung entstand ein während mehrerer Tage beständiger tiefroter Farbstoff. (Experientia [Basel] **4**. 159—60. 15/4. 1948. Freiburg i. Ü., Univ., Physikal. u. Physiol.-chem. Inst.)
Gerda Schulze. 4350

**E. G. Mulder**, *Mikrobiologische Bestimmung von Kupfer, Magnesium und Molybdän in Boden- und Pflanzenmaterial.* Zur Best. sehr kleiner Mengen ($10^{-3}$ bis $10^{-6}$ mg) von Cu, Mo u. Mg in Böden u. Pflanzen kann die von Vf. entwickelte mikrobiol. Meth. mittels *Aspergillus niger* benutzt werden. Hierbei erfolgt die Entw. des Mycels u. der Sporen proportional dem Geh. an Cu, Mo u. Mg, so daß dieser nach 3—5 Tagen durch Farbvgl. von Mycel u. Sporen mit geeichten Standardproben an Stelle der sonst gebräuchlichen Wägung bestimmt werden kann. Andere Elemente brauchen nicht zuvor abgeschieden zu werden. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] **2**. 793—800. Dez. 1948. Groningen, Holland, Agricult. Exp. Station Inst. for Soil Res.)
Walcker. 4360

**L. M. Henderson** und **Esmond E. Snell**, *Ein Einheitsmedium zur Bestimmung von Aminosäuren mit verschiedenen Mikroorganismen.* Vff. entwickeln ein Einheitskulturmedium (genaue Zus. im Orig.) zur mikrobiol. Best. von *Aminosäuren* mit Hilfe der gebräuchlichsten Milchsäurebakterien (*Lactobacillus arabinosus 17—5, Streptococcus faecalis R, Leuconostoc mesenteroides P-60, Lactobacillus casei, Lactobacillus delbrueckii 5, Lact. delbrueckii 3* u. *Lact. fermenti 36*). Auf Grund hoher Säureproduktion u. niedriger Blindwerte ließen sich Standardkurven entwickeln, welche die Best. von 15 Aminosäuren gestatten, von denen die 15. (Glycin) im Nachtrag anschließend genannt wird. Die Verss. werden an 2 cm³ Fl. durchgeführt, Titration der entstehenden Säure elektrometr. nach Pennington u. Mitarbeitern (1941). Ausführliche Angaben über Konzz. der verschied. Bestandteile der Kulturlsg. sind dem Orig. zu entnehmen. Gereinigte Proben von *Casein, Edestin, Rinderserumalbumin, Colostrum-Pseudoglobulin* werden sauer (0,5 g Protein, 20 cm³ n. HCl, 5 Std. bei 15 atü), für Tryptophanbest. alkal. (0,5 g Protein, 10 cm³ 5 n. NaOH, 15 Std. bei 15 atü) u. enzymat. (50 cm³ einer nicht gepufferten Suspension von 200 mg Protein, 20 mg Pankreatin Merck, 4 mg Pferdedarm-Mucosa „Wilson" u. wenig Toluol, 3 Tage) hydrolysiert u. der Geh. an *Arginin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Prolin, Threonin, Tyrosin, Valin, Tryptophan* u. *Glycin* bestimmt. Dabei wurden reproduzierbare Werte erhalten, die in den meisten Fällen vergleichbar waren mit anderen, auf mikrobiol. Wege erhaltenen Literaturangaben. (J. biol. Chemistry **172**. 15—29. Jan. 1948. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agric., Dep. of Biochem.)
Schormüller. 4360

**R. Bieling** und **L. Oelrichs**, *Untersuchungen über die antiinfektiöse Wirkung von Fleckfieber-Rekonvaleszentenserum am Kaninchen.* Die Hautinfektion von Kaninchen mit lebenden *Fleckfieberrickettsien* aus Dottersackkulturen kann durch Serum ungeimpfter Fleckfieberpatienten (3. Krankheitswoche) oder frisch entfieberter Patienten gehemmt oder auch unterdrückt werden. Die Wrkg. des Serums von Personen, welche nach Schutzimpfung eine abgeschwächte Fleckfieberinfektion durchgemacht hatten, ist erhöht. Die Stärke der antiinfektiösen Serumwrkg. ist von der Höhe der *Proteus X 19*-Agglutination grundsätzlich abhängig. Stark antiinfektiöse Sera besitzen meist auffallend niedrige X 19-Titer. (Z. Hyg. Infektionskrankh. **128**. 624—29. 1948. Marburg a. d. Lahn, Behringwerke, Virusabt.)
K. Maier. 4370

**P. Nélis** und **A. Lafontaine**, *Ein Versuch der Reinigung und Abschwächung von Pockenimpfstoff durch Natriumhypochlorit.* 0,5‰ *Na-Hypochlorit* (I) vermindern bereits bei 5 Min. Einw. auf rohen Pockenimpfstoff (II) dessen Aktivität beträchtlich u. zerstören sie bei 45 Min. Einw. vollständig. Die I-Wrkg. wird durch einen geringen Überschuß von *Na-Bisulfit* gehemmt, ohne daß dieses die Aktivität verringert. Die Wertminderung von II durch I ist von einer mäßigen Verringerung

der Keimzahlen begleitet. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1182—83. Sept. 1948. Bruxelles, Labor central du Ministère de la Santé publique et de la famille.) K. Maier. 4370

**L. le Minor**, *Herstellung eines Antigens für die Praxis der Gono-Reaktionen.* Aus 10, teils frisch isolierten, teils Laboratoriumsstämmen von *Gonokokken* wurde durch Lyse mit 0,01 n. NaOH (37°, 2 Std.) oder Ultraschalleinw. (1 Std.) u. Fällung der wirksamen Fraktion mit HCl oder Trichloressigsäure ein polyvalentes *Antigen* (I) hergestellt, das bei Zusatz des gleichen Vol. Glycerin gut haltbar ist. I verliert durch pept. Verdauung bei $p_H$ 2,5 u. 50° sein Komplementbindungsvermögen (II), während in Ggw. von *Antigonokokkenserum* noch Fällung erfolgt. Erhitzen von I auf 100° (2 Std.) zerstört II. I dialysiert nicht durch Collodiummembranen. (Ann. Inst. Pasteur 75. 383—86. Okt. 1948. Inst. Pasteur, Service des Vaccin, Service des Sérol.) K. Maier. 4370

**Ingeborg Falck**, *Tbc.-Immunität und Cholesterin.* Im Sommer 1947—Frühjahr 1948 bei 140 Patienten aus dem gesamten Krankengut (gleiche Ernährung, 15 g Fett pro Tag) nach Liebermann-Burchard durchgeführte Unters. des *Cholesterinspiegels* (I) ergaben (Durchschnittswerte) 94,2 mg-%. Bei 104 Best. des I von 86 Tuberkulösen (30 g Fett) wurden 96,0 mg-% gefunden, wobei auffiel, daß I nicht mit dem Allgemein- u. Ernährungszustand übereinstimmte u. bei Männern u. Frauen verschied. war (100,0 bzw. 96,3 mg-%). Deutlich war, daß akt. Tbc-Kranke einen höheren I aufwiesen als die inakt. (100,5 bzw. 94,3 mg-%), was dafür spricht, daß erstere einen größeren Verbrauch an Immunitätsstoffen haben u. bei ihnen das Sympathikustonus, der I senkt, vorherrscht. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 728—29. Dez. 1948. Berlin, Charité, I. Med. Klinik.) Frühwald. 4370

**G. Sandor** und **C. Skrobisz**, *Die Globulinsysteme des Serums und Immunität.* 1. Mitt. *Verfahren zur Fraktionierung von Pferdeimmunserum.* Es wird eine Meth. zur Fraktionierung (fraktionierte Dialyse bei verschied. $p_H$-Werten) von Pferdeserum beschrieben, wobei 3 *Euglobulin*(I)-Fraktionen (*I, II A, II B*) quantitativ erhalten werden. Eine weitere Meth. (Bull. Soc. Chim. biol. 21. [1939.] 874), auf der pept. Verdauung von Antitoxinseren in schwach saurem Medium beruhend, liefert die „resistente Fraktion von Pope" (I), eine *Pseudoglobulin*fraktion, die Träger der antitox. Eigg. des Pferdeserums ist. Es wurde eine große Zahl von Pferdeimmunseren untersucht. Bei einem Serumtyp ist der am wenigsten lösl. I-Anteil beträchtlich erhöht, bei anderen Seren jedoch normal. Dies deutet auf die Existenz zweier verschied. Gruppen von *Endotoxinen* hin. I ist in antitox. Seren erhöht. Ein 10‰ überschreitender I-Geh. weist auf Antitoxincharakter eines Pferdeserums hin. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 410—16. Juli/Aug. 1948. Inst. Pasteur Service de Chim. physique.) K. Maier. 4370

**W. Hausmann**, *Über Bakterien-Antivitamine aus dem Serumtier.* Vorläufige Mitt. über ein durch Immunisierung geeigneter Serumtiere mit Bakterienvitaminen u. metabiot. Stoffen gewonnenes antivitaminhaltiges, antibiot. wirksames Serum. Es gelang, den Wirkstoff aus dem Serum auszufällen u. zu reinigen. Gute therapeut. Effekte wurden bisher erzielt bei eitrigen Affektionen der Haut u. des Auges sowie bei virusbedingten Infektionskrankheiten. (Tierärztl. Umschau 3. 366. Nov. 1948. München.) C. O. Laubschat. 4370

**C. M. Chu**, *Enzymatische Wirkung von Viren und bakteriellen Produkten auf menschliche rote Blutkörperchen.* Menschliche rote Blutkörperchen erwerben bei Inkubieren mit dem Filtrat der Kulturfll. von *V. cholerae* drei neue Eigg.: sie werden panagglutinabel; sie werden nicht mehr durch Viren der Influenza-Gruppe agglutiniert; im Falle von Rhesus-positiven Zellen werden sie agglutinabel durch den entsprechenden unvollständigen Rh-Antikörper. Die Feststellung von Chu u. Coombs (Lancet 252. [1947.] 484), daß sowohl das Virus der Influenza als auch das Virus der Newcastle-Krankheit diese Rkk. verursacht, führte zu weiteren Untersuchungen. Diese ergaben folgendes: Von mehr als 60 untersuchten Organismen produziert eine Anzahl von Bakterien die akt. Substanz, u. zwar *V. proteus* u. *pneumococcus* alle drei Wrkgg.; andere *Streptococcus viridans, Staphylococcus albus, St. aureus, St. citreus, B. subtilis, B. mycoides, Erysipelothrix rusiopathiae, E. monocytogenes* u. *Salm. choleraesuis* bewirken entweder nur die Panagglutinabilität oder schwächen die durch einige Viren bewirkte Hämagglutination ab, sind jedoch nicht von erkennbarem Einfl. auf rote Blutkörperchen, welche mit unvollständigem Anti-D-Antikörper sensibilisiert sind. — Ein konz. u. teilweise gereinigtes Enzympräp. aus *Clostridium welchii* Typ B, welches zur Zerstörung der Blutgruppen 0-, A- u. B-Substanzen befähigt war, konnte ebenfalls die drei Änderungen an den Blutkörperchen bewirken. Durch vorherigen Zusatz von Blutgruppensubstanz 0,

u. weniger vollständig durch A, wurden die Veränderungen verhindert. Das Enzympräp. inaktiviert auch den „Francis-Inhibitor", welcher in der Blutgruppensubstanz O vorhanden ist. Durch Hitzeinaktivierung wird die Wrkg. vernichtet. Vf. nimmt an, daß es sich um ein einziges Enzym handelt, welches die drei Wrkgg. hervorruft. — Vf. fand ferner, daß *Influenza B-Virus, Newcastle-Virus* sowie die Filtrate von *Cholera-* u. *Pneumococcus-Virus* zur Zerstörung der „Francis-Inhibitor"-Wrkg. der menschlichen Blutgruppe O-Substanz befähigt sind, ohne aber auf deren immunolog. Wrkg. Einfl. zu haben. Die Wrkg. auf rote Blutkörperchen wird nicht durch Ggw. von O- oder A-Substanzen verhindert. Diese Befunde scheinen zu besagen, daß die Blutgruppensubstauzen per se, so wie sie immunolog. definiert sind, nicht die wirklichen Virus-Receptorsubstanzen sind. (Nature [London] 161. 606—07. 17/4. 1948. London, London School of Hyg. and Tropical Med., Dep. of Bacteriol.) Hesse. 4374

**Walter Kikuth, Marianne Bock und Rudolf Gönnert,** *Untersuchungen zur Kollidonwirkung bei Viren (Bergold).* Es werden die Ergebnisse von Bergold (C. 1949. II. 87.) über die inaktivierende Wrkg. von Kollidon (I) auf Virusarten nachgeprüft. Hierzu werden verschiedene Viren und Rickettsien verwendet: *Rickettsia mooseri, Lymphogranuloma inguinale, Bronchopneumonie* der Maus, *Ektromelia infectiosa, Influenzavirus, lymphocytäres Choriomeningitis-Virus* und *Louping ill. Virus*: eine halbe Stunde vor der Infektion wird die entsprechende Virusls g. mit 10%ig. I-Lsg. behandelt. Die Virusaktivität wird an Mäusen getestet. Die Wrkg. von I in vivo wurde durch 5malige subcutane Injektion von je 10 mg/kg I studiert. Die Inaktivierung in vitro von Bergold wird bestätigt, in vivo konnte unter den Vers.-Bedingungen kein Aktivitätsverlust beobachtet werden. I ist daher chemotherapeut. wirkungslos. (Z. Naturforsch. 3b. 342—45. Sept./Okt. 1948. Elberfeld, Farbenfabriken Bayer.) Braunitzer. 4374

**Phyllis E. M. Clinch** und **J. B. Loughnane,** *Übertragung des Gelbvirus der Zuckerrübe (Beta vulgaris L.) durch den Samen und die Existenz verschiedener Stämme dieses Virus in Irland.* (Vgl. C. 1948. II. 498.) Die Übertragung durch den Samen bei einem Virus der Zuckerrübe, das Gelbwerden u. Stärkeansammlung in den Blättern verursacht, wurde bestätigt. Übertragung durch Insekten gelingt, durch den Saft ist sie nicht möglich. Es werden zwei Typen, ein milder u. ein schwerer, der Krankheit unterschieden. Die Symptome wurden genau untersucht. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 24 [N. S.]. 307—17. Sept. 1948. Dublin, Univ. College, Dep. of Plant Pathology.) Wiedemann. 4374

**C. M. Chu,** *Inaktivierung der Hämagglutination und der Infektiosität des Influenza- und des Newcastle-disease (atypische Geflügelpest)-Virus durch Hitze und Formalin.* Die Untersuchungen wurden mit dem Lee-Stamm des Influenza-B-Virus (I) u. mit dem Virus der atypischen Geflügelpest (II) durchgeführt, die beide auf dem Hühnerembryo gezüchtet worden waren. Die Infektiosität wurde an Hühnerembryonen, die Hämagglutination gegenüber Hühnererythrocyten geprüft. Durch 15 Min. Erhitzen von II auf 54—58° wird sowohl die Infektiosität als auch die Hämagglutinationsfähigkeit zerstört. Formalin inaktiviert rasch, während die hämagglutinierende Wrkg. nur langsam vernichtet wird. Bei I wird durch 15 Min. Erhitzen auf 50—54° der Hämagglutinationstiter selbst nicht verändert, dagegen wird die Fähigkeit zur Elution u. die enzymat. Wrkg. auf den Francis-Inhibitor (menschliche Blutgruppe 0) aufgehoben, auch wird das Virus durch den Francis-Inhibitor stark gehemmt in seiner Hämagglutination; ferner sinkt die Infektiosität. Formalin inaktiviert auch I sofort, die übrigen Eigg. (Hämagglutination, Elution, Wirkung auf den Inhibitor, Inhibition durch diesen) werden nur ganz allmählich verändert. Die Möglichkeit der Existenz verschied. Komponenten des Virus wird diskutiert. (J. of Hyg. 46. 247—51. Sept. 1948. London, School of Hygiene & Trop. Med., Dep. of Bacteriol.) Wiedemann. 4374

**A. S. Parodi** und **S. Lajmanovich,** *Stoffwechsel der corioallantoiden Membranen des befruchteten Hühnerembryos, infiziert mit Influenza „A"-Virus.* 1. Mitt. *Anaerobe Glykolyse.* Die anaerob. Glykolyse der infizierten Membranen wurde mit der Warburg-App. bestimmt u. gefunden, daß eine Erhöhung der Glykolyse stattgefunden hatte. Viele Tabellen mit Ergebnissen. (Rev. Inst. bacteriol. Malbrán 13. 376—87. 1945/48.) Cords. 4374

**Mary B. Houlahan** und **Herschel K. Mitchell,** *Die Anhäufung von säurelabilem anorganischem Phosphat durch Mutanten von Neurospora.* Die Kulturen von *Neurospora* wurden nach 4 Tagen möglichst weitgehend von dem Nährmedium befreit u. unter Zusatz von Glaspulver im Mörser mit eiskalter 10%ig. Trichlor-

essigsäure verrieben. Nach Zentrifugieren wurde im Filtrat das Orthophosphat bestimmt. Eine auf diese Weise nachgewiesene säurelabile anorgan. P-Verb. ist ein n. Bestandteil der Neurospora. Auch 4 genet. u. physiol. verschied. Mutanten der Neurospora häufen diese Verb. an. Förderlich für die Anhäufung ist: 20 Std. Halten der bei 25° gezüchteten Kulturen bei 35°; bei einigen Mutanten ist auch ein Einfl. der Wachstumssubstanzen festzustellen. — Die chem. Natur der Verb. ist noch unbekannt; sie scheint aber *Poly-* oder *Metaphosphat* ähnlich zu sein. Möglicherweise ist sie mit dem in *Aspergillus niger* gefundenen Metaphosphat (Mann, C. 1945. II. 1037) identisch. (Arch. Biochemistry 19. 257—64. Nov. 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) Hesse. 4380

**Herschel K. Mitchell** und **Joseph Lein**, *Eine Neurospora-Mutante, der die Fähigkeit zur enzymatischen Synthese von Tryptophan fehlt.* Es wurde eine Mutante C—83 von Neurospora erhalten, welche *Tryptophan* (I) zum Wachstum benötigte, jedoch nicht Indol verwerten konnte. Zellfreie Extrakte haben nicht die Fähigkeit zur Synth. von I aus Indol + Serin. Aus einer wilden Type Neurospora kann aber ein entsprechendes Enzymsyst. erhalten werden (Umbreit, Wood u. Gunsalus, J. biol. Chemistry 165. [1946.] 731). Dieses Enzymsyst., welches Pyridoxalphosphat als Coenzym benötigt, wird in vorliegender Arbeit weiter untersucht. (J. biol. Chemistry 175. 481—82. Aug. 1948. Pasadena, California Inst. of Technol.)
Hesse. 4380

**A. Niethammer**, *Zur Systematik der Pilzgruppe Penicillium Link.* 1. Mitt. *Die Untersektion Radiata (in der Sektion Velutina der Asymmetrica).* Die Verbreitung der *Radiata* in der Natur, zu deren bekanntesten Vertretern *P. notatum Westl.* u. *P. chrysogenum Thom* zählen, wird untersucht, u. ihre physiol. Merkmale u. Leistungen, wie Stoffwechselprodd., Farbstoffbldg., Zellinhaltsstoffe, u. Enzymsyst. werden besprochen. An 93 *Radiata*-Stämmen wurde eine eingehende morpholog. Charakterisierung vorgenommen; die typ. mkr. u. habituellen Merkmale auf bekannten, reproduzierbaren Nährböden werden beschrieben u. in Tabellen zu einem Bestimmungsschlüssel zusammengefaßt. In diesem Syst. wird die Untergliederung der Radiata in die Typenreihe der Typica (z. B. *P. notatum Westl. P. chrysogenum Thom*), Baculata (z. B. *P. baculatum, P. griseoroseum Dierckx, P. citreo-roseum Dierckx* usw.), Elliptica u. Maxima vorgeschlagen. (Arch. Mikrobiol. 14. 46—62. 1948. Stuttgart, T. H., Botan. Inst.) Hartig. 4380

**Jackson W. Foster** und **John B. Davis**, *Anaerobe Fumarsäurebildung durch den Schimmelpilz Rhizopus nigricans.* Ein Stamm (Nr. 45) von *Rh. nigricans* unterschied sich von anderen durch bes. hohe aerobe *Fumarsäure*(I)-Ausbeuten (45—55% des verbrauchten Zuckers) u. die Fähigkeit, auch anaerob (als gewachsene Pilzdecke) I zu bilden (⅓—½ der aeroben Ausbeute). $CaCO_3$-Zusatz diente zur teilweisen Neutralisierung der gebildeten Säure. Die übrigen anaeroben Rk.-Prodd. waren A., Milchsäure u. $CO_2$. Wird die Gesamtmenge der Rk.-Prodd. in $C_2$-Äquivalenten ausgedrückt, so ergab sich ein Überschuß gegenüber der aus Hexosen durch eine alkoh. Gärung theoret. zu erwartenden. Eine Erklärung bietet die Annahme, daß I reduktiv aus *Oxalessigsäure* (II) entstanden ist, die ihrerseits durch Carboxylierung von Brenztraubensäure (Wood-Werkman-Rk.) gebildet wird. Unter dieser Voraussetzung stimmt berechneter und gefundener $C_2$-Äquivalentwert der Rk.-Prodd. befriedigend überein. Die I-Ausbeute (in % des Glucose-Umsatzes) nahm mit dem Alter des Mycels in gewissen Grenzen zu: 1-, 2- u. 3tägiges Schüttelmycel lieferten resp. 10,3, 13,1 u. 17,4% I, 5-, 7- u. 9tägiges Oberflächenmycel 0,6, 3,3 u. 18,1%. In schwach saurer Lsg. ($p_H$ 3—4) wird 3—4mal mehr I gebildet als in neutraler ($CaCO_3$-Überschuß). — Verss., die $CO_2$-Fixierung bei der anaeroben I-Bldg. direkt nachzuweisen, ergaben kein eindeutiges Resultat. Da *Biotin* offenbar Coferment-rolle bei der $CO_2$-Fixierung spielt, wurde auf 3 verschied. Weisen (Aufbewahrung des Mycels bei $p_H$ 4,5, Wachstum in Ggw. von Analogen des Desthiobiotins, Mutationsauslösung mit N-Lost) versucht, biotinarmes Mycel zu gewinnen, doch ohne Erfolg. Ablaufenlassen der I-Gärung im Hochvakuum zwecks $CO_2$-Entfernung unterdrückte die Fixierungs-Rk. ebenfalls nicht, da diese innerhalb der Zellen offenbar rascher erfolgt als das Hinausdiffundieren des $CO_2$ aus den Zellen. Ohne $CO_2$-Fixierung sollte das Verhältnis $CO_2 : A = 1$ sein. In einer Reihe von Fällen, keineswegs in allen, wurde es jedoch niedriger (0,8—0,9) gefunden, was für $CO_2$-Fixierung spricht. Exakte Bilanzen sind aber wegen der Ggw. von $CaCO_3$ nicht möglich. Doch hatten andererseits frühere Verss. in Ggw. von radioakt. $CO_2$ (Foster u. Mitarbeiter [1941]) ergeben, daß die COOH-Gruppe der gebildeten I radioakt. C enthielten. Schließlich wurde in *Rhizopus*mycel, bes. intensiv in ge-

trocknetem, die Umkehrung der $CO_2$-Fixierung, die Decarboxylierung der II, nachgewiesen. — Bei der aeroben I-Gärung entsteht I offenbar z. T. durch $C_3 + C_1$-Kondensation, z. T. durch $C_2 + C_2$-Kondensation. (J. Bacteriol. 56. 329—38. Sept. 1948. Univ. of Texas, Austin, Texas.) Franke. 4380

**Jacques Gayet**, *Untersuchung über den Phosphorstoffwechsel bei Sterigmatocystis nigra.* 2. Mitt. *Einfluß der Phosphorkonzentration der Nährlösung.* (1. vergl. C. 1948. E. 1470.) Sterigmatocystis nigra wurde in Nährlsg. mit 124,6 mg (über-n.) u. 14,5 mg (unter-n.) $Ca(H_2CO_3)_2$ bei $p_H$ 5 u. 36,5° für 24—28 Std. kultiviert. Bei der ersten Dosis entwickeln sich die Pilze etwas langsamer als bei n. P-Gehalt. Die Verteilung der verschied. P-Verbb. im Mycel bleibt während der Entw. gleich; die relativen Werte des Ester-, Lipoid- u. Nuclein-P variieren nur unwesentlich, der Geh. an mineral. P steigt. Bei unter-n. P-Dosis wird die Entw. deutlich gehemmt. Die Verteilung der P-Verbb. bleibt während der Entw. gleich, die relativen Werte sind erniedrigt, bes. die des mineral. Phosphors. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 542—47. Sept./Okt. 1948. Strasbourg, Fac. des Sci. u. Fac. de Pharmacie.) Rang. 4380

**Frederick Reiss** und **Bernard Lustig**, *Wertbestimmung von Fungiciden, Phenolen, quaternären Ammoniumbasen, Undecylensäure, ihren Mischungen und Salzen.* Fungicide Verss. in vitro über die Wrkg. von *Phenol, 2.4-Dinitro-o-cyclohexylphenol, Undecylensäure*, ihrer Salze u. Mischungen, sowie von *Cetyldimethylbenzylammonium* (I) u. seiner Salze, von *N-(höhere Acylester von Colaminformylmethyl)-pyridinium* u. seiner Salze u. *Cetyltrimethylammonium* (II) u. seiner Salze, sowie von Mischungen dieser Verbb. mit *Pentachlorphenol* auf die Pilze *M. Audouini, M. Lanosum, M. Fulvum, T. Purpureum, T. Gypseum, Ach. Schoenleini, M. Albicans* u. *Epidermophyton Inguinale.* Synergist. Wrkg. wurde nicht festgestellt. Eine Mischung des Chlorides von I mit dem Pentachlorphenolat von II zeigte die höchste fungicide Wirkung. (Dermatologica [Basel] 97. 312—19. 1948. New York, N. Y. Bellevue Hosp. Coll. of Med. and Univ. Dep. of Dermat. and Syphil. and Stamford, Conn. Rich. Bruce Inc.) Kunzmann. 4380

**Emmanuel Fauré-Fremiet**, **Joseph Stolkowski** und **Jeannine Ducornet**, *Experimentelle Untersuchung über die Calcification des Integumentums bei dem Ciliat Coleps hirtus.* Coleps hirtus zeigt bei einer Konz. von n/200 *Benzolsulfamid* keine Ausfallerscheinungen; es tritt eine Hemmung der Calcification des Integumentums ein. Bei n/110 geht der Kalkanteil des Integuments ganz verloren, in Kulturen macht sich Kanibalismus bemerkbar, so daß eine Entwicklungshemmung auftritt. *Paraaminophenylsulfapyridin* (*Dagenan* 673 M. B.) übt keinerlei Wrkg. aus. Es wird damit nachgewiesen, daß die Kalkeinlagerung in das Integument enzymat. gesteuert wird. Im Röntgendiagramm erscheinen Gemische von *Dicalciumphosphaten* (*Dihydrate* u. *Anhydride*). Amorph vorliegender Kalk, wahrscheinlich durch *Ca-Phosphat* stabilisiert, erscheint nicht im Diagramm des Integumentes. (Biochim. biophysica Acta 2. 668—73. Dezember 1948. Paris, Coll. de France, Labor. d'Embryogénie comparée.) Lüpnitz. 4380

## $E_4$. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

**N. A. Sørensen**, *Pflanzenchemische Streifzüge.* Es werden behandelt: 1. die aus Korkblütlern isolierten Derivv. ungesätt. $C_{10}$-Monocarbonsäure, z. B. *Matricaria*-Ester, *Lachnophyllum*-Ester, *Affinin* u. *Spilanthol*, stereoisomer mit *Pellitorin*; es wird eine Hypothese aufgestellt, wonach Verbb. dieser Art durch Kondensation zweier Moll. *Acetylacrolein* gebildet werden, welches aus Methylglyoxal + Brenztraubensäure durch Kondensation u. Decarboxylierung entstehen könnte; 2. Stoffwechselbesonderheiten der Succulenten, die sog. „Crassulaceen-Äpfelsäure" ist neuerdings als *Isocitronensäure* erkannt worden; Hinweise auf die $CO_2$-Fixierungs-Rkk. Brenztraubensäure → *Oxalessigsäure* u. (reduktiv) α-Ketoglutarsäure → *Isocitronensäure* sowie auf die Bedeutung des Citronensäurecyclus für die Pflanzenatmung; anschließend werden weitere hypothet. Kondensationen diskutiert (2 Moll. Acetessigsäure → *Orsellinsäure*; je 1 Mol. Oxalessigsäure, Acetessigsäure u. α-Ketoglutarsäure → 3,4-Dioxyphenylaceton (→ Eugenol, Lignin) / Triketodecanolsäure (→ Matricariasäure etc.). 3. Entstehung der herbstlichen Blattfarbe u. ähnlicher Färbungen unter Einw. starker Belichtung, von Frost oder starker Zuckerlösungen; bei den meisten Pflanzen handelt es sich dabei um Bildung von *Anthocyan*-Farbstoffen, bei einigen um *Rhodoxanthin*-Bldg.; das Gemeinsame beider Rkk. scheint eine Dehydrierung zu sein, im ersteren Falle

von Leukoanthocyanen, im letzteren von Xanthophyllen, wobei offenbar Beziehungen zur steigenden Säurebldg. im sich verfärbenden Blatt bestehen. 22 Literaturstellen. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 8. 95—100. Juni 1948.)
Franke. 4420

**George W. Pucher, Marjorie D. Abrahams** und **Hubert Bradford Vickery**, *Die Gewinnung optisch-aktiver Isocitronensäure aus dem Gewebe von Bryophyllumblättern.* Vff. beschreiben eine Meth. zur Gewinnung von *d-Isocitronensäure* (I) aus den getrockneten Blättern von *Bryophyllum jedtschenkoi* u. *B. calycinum*, die darauf beruht, daß $BF_3$ nur die Veresterung der I gut katalysiert, während die gleichzeitig anwesende *Citronen-* u. *Äpfelsäure* (II) nur in geringem Maße verestert werden. — Kurze Anweisungen zur Aufzucht der Pflanzen im Original. — Um etwa 10 g I zu erhalten, müssen 3—4 kg Blätter (200—300 g Trockensubstanz) verarbeitet werden. Sie sollen am Nachmittag sonniger Tage gepflückt werden, da dann ein günstiges Mengenverhältnis zu anderen Säuren (bis zu 70% I), vor allem zur II vorhanden ist. Aus der gepulverten Substanz werden die organ. Säuren mit heißem 80—85%ig. A., der durch $H_2SO_4$ auf $p_H$ 1,8—2,0 gebracht ist, ausgezogen u. als Ba-Salze gefällt. Diese werden mit $H_2SO_4$ zerlegt, die Lsg. konz., u. durch Erhitzen I in das *Lacton* übergeführt. Nach Veresterung mit absol. Methanol in Ggw. von $BF_3$ zum linksdrehenden *Isocitronensäuredimethylesterlacton* (III) wird dieses durch Kristallisation aus heißem A. u. W. isoliert u. gereinigt; F. 104—106°; $[\alpha]_D$ = —63 bis —65° in Methanol; freie Säure nach Verseifung $[\alpha]_D$ = —362 ± 4° in W. bei Ggw. von $(NH_4)_2MoO_4$. — I-*Lacton*, durch Kochen von III mit 3 n HCl, F. 152 bis 153°, Kristalle aus $CHCl_3$. — I, durch Hydrolyse vorst. Verb. mit Alkali, $[\alpha]_D$ —366° bei Ggw. von $(NH_4)_2MoO_4$. (J. biol. Chemistry **172**. 579—88. Febr. 1948. New Haven, Connecticut Agr. Exp. Station.) G. Anders. 4420

**A. M. Goldowski**, *Gesetzmäßigkeiten des chemischen Aufbaues pflanzlicher Stoffe.* 2. Mitt. *Gesetzmäßigkeiten des chemischen Aufbaues pflanzlicher Fette.* (1. vgl. Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **19**. [1946.] 279.) Unter Auswertung der in der Literatur niedergelegten Angaben stellt Vf. die auf dem Gebiet der *pflanzlichen Fette* beobachteten Regelmäßigkeiten zusammen, wobei darauf aufmerksam gemacht wird, daß es sich bei dem vorliegenden Material fast nur um Unterss. der Samen von höheren Pflanzen handelt, während die in Blättern, Stengeln u. Wurzeln vorkommenden Fette kaum untersucht worden sind. Auch die Verhältnisse bei niederen Pflanzen u. bei Wasserpflanzen bedürfen noch einer eingehenden Untersuchung. Behandelt wird der chem. Aufbau der den pflanzlichen Fetten zugrunde liegenden Fettsäuren, die Regelmäßigkeiten in der Menge der verschiedenen Fettsäuren u. der verschiedenartige Aufbau der Glyceride. Die aufgezählten Tatsachen lassen sich zwanglos in den allg. Rahmen der bei pflanzlichen Stoffen beobachteten Gesetzmäßigkeiten einordnen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **21**. 534—42. Mai 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. für Fette.) Ulmann. 4420

**A. R. Gussewa**, *Über einige unbeständige Verbindungen in der Pflanze.* Bei Unterss. der Blätter verschied. Pflanzen (darunter Geranie, Fuchsie, Zyklamen) auf die Ggw. von *Acylphosphat* (I) nach dem Mikroverf. von Lipmann u. Tuttle (J. biol. Chemistry **159**. [1945.] 21), das auf der Löslichkeit des Ca-Salzes von I in 25%ig. A. beruht, konnte in keinem Fall I nachgewiesen werden. Das von Lipmann u. Tuttle (l. c.) vorgeschlagene Hydroxamverf. der I-Best. erwies sich in Anwendung auf Pflanzengewebe nicht als spezifisch. Die in Ggw. von $FeCl_3$ auftretende Färbung ist wahrscheinlich durch die Ggw. von Chinonen u. Phenolen bedingt. Die mit grünen Pflanzenteilen erhaltenen Farbintensitäten sind größer als mit reinen synthet. Standardlsgg. von I. Wird das Hydroxylamin vor dem Zerreiben des Blattes zugesetzt, so bleibt die Farb-Rk. aus. In Ggw. von neutralem Hydrazin oder Semicarbazid u. $FeCl_3$ wird eine ähnliche Färbung wie mit Hydroxamsäure erhalten. Reines Acetylphosphat gibt in Ggw. von $FeCl_3$ weder mit Semicarbazid noch mit Hydrazin gefärbte Produkte. Für die Farb-Rk. in Pflanzenmaterial ist demnach nicht das I verantwortlich. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **62**. 113—16. 1/9. 1948. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Lebtag. 4420

**E. Frison**, *Über das Vorkommen von Stärke im Lumen der Holzfasern.* Vf. bestätigt die von E. S. Harrar gemachten Beobachtungen, jedoch konnte die von Harrar getroffene Feststellung, daß man Stärke (I) nur in den Holzfasern solcher Arten findet, in denen das longitudinale Parenchym fehlt oder nur sehr zerstreut vorhanden ist, nicht auf zwei der vom Vf. untersuchten Fälle angewendet werden. — Vf. stellte in 32 unter 1300 untersuchten Arten I fest. — Besonders verdient die Unregelmäßig-

keit hervorgehoben zu werden, mit der I manchmal an gewissen Orten verteilt ist. Hierfür werden als Beispiel zwei Mikrophotos von Antrocaryon beigefügt. — Der Geh. des Holzes an I kann zum Teil die Möglichkeit seiner Verwendung in verschied. Industrien einschränken. (Bull. agric. Congo belge 39. 869—74. Dez. 1948.)
Walcker. 4420

**L. J. M. Felföldy**, *Die Protein-Produktion einer Krautpflanzengesellschaft. Untersuchung über eine biologische Produktion.* Ein früherer Park u. späterer Küchengarten, der mehrfach überflutet u. anschließend verunkrautet war, wurde auf die Eiweißproduktion der Pflanzen hin untersucht. 89,45% des N wurden von den 3 dominierenden Arten, *Digitaria, Setaria glauca* u. *Brassica* gebildet, 6,73% von *Taraxacum, Solanum nigrum* u. *Galinsoga parviflora*, u. 3,82% von den übrigen (70%) Arten. Untersuchungs- u. Bestimmungsmethoden werden beschrieben. (Arch. biol. hungarica [2] 18. 384—89. 1948.) Korte. 4420

**Je. Ja. Jermolajewa** und **O. A. Schtscheglowa**, *Anthocyan und Entwicklung der Pflanzen.* Verss. mit Perilla ocymoides u. P. nakinensis zeigten, daß beim Übergang der Pflanzen aus der Vegetations- in die Reproduktionsphase eine starke Verminderung, zum Teil sogar ein Verschwinden des *Anthocyans* stattfand. Diese Veränderungen in den Blättern werden als charakterist. für die Phasen der Entw. der Pflanzen betrachtet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 901—03. 11/5. 1948. Komarow-Inst. für Botanik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) A. Jacob. 4420

**G. Neirinckx**, *Gossypolgehalt der Baumwollsamen des Belgischen Kongo und ihrer Nebenprodukte.* Zusammenfassende Angaben über die Bauelemente der Baumwollsaat, die geschälte Saat, die Samenschalen, sowie die Preßkuchen; die analyt. Daten werden unter Benutzung der üblichen Arbeitsweisen ermittelt (vgl. Original). Eingehende Betrachtungen über Menge u. Verteilung des Gossypols (I) (0,94—1,11%), seine Abtrennung aus der Saat u. seine quantitative Best. (als Dianilino-I bzw. auf Grund seines reduzierenden Verh. gegenüber Fehlingscher Lsg.), sein analyt. Verh. (Farbrk.), seine Isomerie, seine Löslichkeitsverhältnisse; Ausführungen über die Toxicität des I (*1,6,7,1',7'-Hexaoxy-3,3'-dimethyl-5,5'-diisopropyl-2,2'-dinaphthyl-8,8'-dialdehyd*), vor allem bei der Verwendung der Preßkuchen in der Tierfütterung, sowie über die Entgiftung durch Bindung des freien I (mit Eiweiß, Weizenmehl, Fe-Sulfat) oder durch Extraktion. Hinweis auf die Gewinnung von I u. seine Verwendung als Pigment, als Schädlingsbekämpfungsmittel, als Ausgangsstoff für plast. Mm., als Fettantioxydans, für therapeut. Zwecke. (Bull. agric. Congo belge 39. 819—40. Dez. 1948. Brüssel, Ministère des Colonies, Labor. de Recherches chimiques.) Täufel. 4420

**W. C. Sherman** und **C. J. Koehn**, *β-Carotin aus Bataten (sweet potatoes).* Aus Porto Rico-Bataten läßt sich *β-Carotin* (I) auf einfache Weise rein erhalten. Die in Schnitzel von 3 mm Dicke zerkleinerten Bataten (160 kg) werden bis auf etwa 7% W. getrocknet, dann fein gemahlen u. in einem Perkolator mit Dampfmantel mit (4 × 55 Liter) „Shellysolve B" extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf 6 Liter eingeengt, dann unter $N_2$ bei vermindertem Druck auf 360 ml gebracht. Nach Stehenlassen über mehrere Tage in verschlossenen Zentrifugengläsern werden die ausgeschiedenen Kristalle abzentrifugiert. Nach Extraktion der Kristalle mit n-Hexan u. Kristallisieren werden 585 mg I erhalten. Dieses ist für Verwendung in Lebensmitteln rein genug. Es können noch 0,24% eines gefärbten Pigmentes (Absorptionsmaxima bei 428 u. 450 mμ, Minimum bei 445 mμ) chromatograph. mit MgO abgetrennt werden. — Aus den Mutterlaugen werden nach Verseifen noch 473 mg I erhalten. — Aus dem unverseifbaren Anteil wurde ein krist. *Sterin* erhalten, das starke Absorption im UV mit Maxima bei 252 u. 272 mμ zeigt. — Beim Trocknen der Bataten von 74% auf ca. 7% W. betrug der Verlust an I rund 24%, stieg aber auf 45%, wenn die Proben vorher blanchiert wurden. — *Xantophyll* ist in Mengen von 0,012% des gesamten Pigmentes vorhanden. — Die Blätter enthalten 6,12 mg I auf 100 g frisches Material. (Ind. Engng. Chem. 40. 1445—48. Aug. 1948. Auburn, Ala., Agric. Experim. Station.)
Hesse. 4420

**Müller-Lenhartz**, *Die Vermehrung unserer C-Vitaminzufuhr.* Es wird auf den sehr unterschiedlichen *Vitamin C*-Geh. der verschied. Sorten von Früchten, Kartoffeln usw. hingewiesen u. angeregt, den Vitamingeh. durch Züchtung zu erhöhen. Auch durch Nutzbarmachung von Blättern u. Kräutern lassen sich noch beträchtliche Vitaminquellen erschließen. (Therap. d. Gegenwart 1948. 182—83. Leipzig, Univ., Inst. für Tierzucht u. Milchwirtschaft.) Eberle. 4425

**D. I. Ssaposhnikow,** *Photoreduktion von Silbernitrat durch natürliches Chlorophyll von Ljubimenko (Phytochromproteid der Plastiden).* Die durch 2—3 Min. Kochen von zerkleinerten Aspidistrablättern erhaltene Lsg. von natürlichem *Chlorophyll* (Phytochromproteid der Plastiden nach Ljubimenko) wurde der gleichen Menge 3%ig. Agarlsg. mit 0,005—1,0% $AgNO_3$ zugesetzt. Es wurde nun die Photored. der Platten bei verschied. Dauer u. Stärke der Belichtung u. der Acetonzusatz (zwecks Denaturierung des Phytochromproteidkomplexes) gemessen. Die Chlorophyll-Lsg. zeigte die bekannten 5 Absorptionsbanden (680 bis 519 mμ), u. bewirkte eine Photored. des $AgNO_3$ unter gleichzeitiger Umwandlung des *Carotins* in *Xanthophyll*. Denaturiertes Phytochromproteid photoreduzierte nicht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **61**. 561—64. 21. 7. 1948. Botan. Komarow-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Oekol.-Physiol. Ljubimenko-Labor.) v. Wilpert. 4460

**A. A. Krassnowski,** *Durch Chlorophyll und Magnesiumphthalocyanin photosensibilisierte Oxydations-Reduktions-Reaktionen, die unter Erhöhung der freien Energie des Systems verlaufen.* Aus der in Pyridin oder alkohol. Lsg. durchgeführten Unters. der photochem. Red. von *Riboflavin* u. *Safranin* in Ggw. von *Chlorophyll* (I) oder *Mg-Phthalocyanin* (II) wird geschlossen, daß die durch I bzw. II sensibilisierte Red. durch Ascorbinsäure (III) in einer Protonen- u. Elektronenübertragung von III auf den Farbstoff besteht. I wird hierbei nach Art der Dehydrase-Wrkg. umkehrbar reduziert. Es ist wahrscheinlich, daß ähnliche Rkk. zwischen I u. III auch im grünen Blatt als erste Stufe der Photosynth. erfolgen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **61**. 91—94. 1/7. 1948. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) A. Jacob. 4460

**P. A. Kolessnikow,** *Von der Oxydation der Glykolsäure in grünen Blättern.* Zusatz von *Glykolsäure* (I) zu Extrakten aus grünen Blättern erhöht die Aufnahme von $O_2$ unter Rückgang des *Chlorophylls* u. Anhäufung von Carbonylverbindungen. Da sich Carbonylverbb. bei Belichtung der Suspensionen auch ohne Zusatz von I bilden, sind sie wahrscheinlich Oxydationsprodd. anderer Stoffe, die sich in den aus Blättern erhaltenen Suspensionen befinden. I erhöht die Atmung der lebenden Blätter. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **60**. 1205—07. 1/6. 1948. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) A. Jacob. 4460

**W. L. Kretowitsch** und **A. A. Bundel,** *Die Synthese von Alanin in Pflanzengeweben.* Es wurden die Bedingungen für die Synth. von *Alanin* (I) aus Brenztraubensäure (II) in zerkleinerten u. lebenden Pflanzengeweben von etiolierten Keimen von Lupine u. Kürbis untersucht. Es ergab sich, daß bei Zusatz von Aminodicarbonsäure (III) in Ggw. von II die I-Synth. stark intensiviert wird, bedingt durch die enzymat. Umaminierung. Im lebenden Gewebe ist die I-Synth. viel geringer als im Gewebebrei. Demnach erfolgt die Synth. von I nicht nur durch Umaminierung durch III, sondern auch auf dem Wege einer direkten Aminierung von II durch Ammoniak. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **59**. 1595—98. 21/3. 1948. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) A. Jacob. 4460

**Ray F. Dawson,** *Biogenese von Alkaloiden.* Vf. vereinigt die in chem. u. botan. Arbeiten verstreut sich findenden Angaben bzgl. Synth. von Alkaloiden zu einem erstmaligen Vers. zur Ordnung der bisher bekannt gewordenen Tatsachen. Die „Synthesen unter physiol. Bedingungen" von Robinson, Julian bzw. Schöpf stellen dabei vom biochem. Standpunkt aus nur kinet. u. thermodynam. Möglichkeiten für Synth. in vivo dar. — Als Ort der Biogenese kommen in Frage: Wurzeln (*Nicotin, Anabasin, Hyoscyamin, Hyoscin, Lupinenalkaloide*) u. Blätter (Anabasin, *Nornicotin*); noch unbekannten Ursprunges sind: *Cinchona-Alkaloide, Berberin, Hordein.* — Für einige Fälle sind Teile des Mechanismus der Synth. bekannt: Nornicotin aus Nicotin (Austausch von $CH_3$ gegen H) in Blättern; Nicotinsäure aus Tryptophan, das möglicherweise über Anthranilsäure → Indol (+ Serin) entsteht; Synth. von Nicotin aus Nicotinsäure (+ Prolin) ist dem Vf. nicht geglückt. Der Annahme (Robinson) einer Mitwrkg. von Lysin u. Arginin bei Synth. von Hyoscyamin kann Vf. nicht folgen, denn der Nachw. bestimmter Aminosäuren u. der zu ihrem Abbau erforderlichen Enzyme reicht nicht aus, um eine Mitwrkg. an der Synth. zu begründen. Wichtig wäre der Nachw. von ringschließenden (Pyridin!) Enzymen. Dagegen scheint nach Vers. von Hills beim Aufpfropfen eines Reises von Nicotiana tabacum auf Dubiosia myoporoides die Aufklärung einer einfachen Esterbldg. bzw. -spaltung (Hyoscyamin ⇌ Tropin + Tropasäure) möglich zu sein.

— Embryonen der ruhenden Samen (Atropa belladonna; Datura stramonium) sind frei von Alkaloiden, enthalten sie aber kurz nach Beginn des Keimens, worauf Wanderung in Blätter usw. erfolgt. Die Synth. kann durch Düngung sowie Induzierung von Proteolyse beeinflußt werden. Jedoch findet Vf. bisher keinen Beweis für einen Zusammenhang zwischen Anhäufung von Alkaloiden u. Proteinen. — Die physiol. Rolle der Alkaloide ist noch ungeklärt. (Advances in Enzymol. 8. 203—51. 1948. New York, N. Y., Columbia Univ.) Hesse. 4460

**G. Ss. Iljin,** *Bildung von Nornicotin in Pflanzen der Gattung Nicotiana.* Es wurden Nicotiana glutinosa auf Tomate, Tabak u. N. glauca sowie diese auf N. glutinosa gepfropft, die Propfreise bei 80° getrocknet u. auf den Alkaloid-Geh. analysiert. — Es zeigte sich, daß für die Alkaloid-Bldg. die Wurzel der Unterlage maßgebend ist: N. glutinosa auf Tomate bildete kein *Nornicotin* (I), Tomate auf N. glutinosa bildete *Nicotin* (II) statt I. N. glutinosa enthielt im Blattstiel 0,22%, im Stengel 0,19%, in der Wurzel 0,17%, im Blatt kein II. II erfährt eine Entmethylierung zu I, eine Umwandlung, die in typ. II-Pflanzen nur sehr schwach vor sich geht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 247—50. 11/9. 1948. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 4460

**L. L. Balaschew** und **N. M. Ssannikowa,** *Einfluß der Wurzelernährung auf die Geschlechtsmerkmale der Ricinusstaude.* Im Gefäßvers. mit Ricinusstaude wird erstmalig eine femininisierende Wrkg. des K u. eine masculinisierende Wrkg. des P festgestellt. Bei K-Mangel sind die männlichen Blüten sehr stark entwickelt, die weiblichen fast völlig unterdrückt. Der Ertrag (g/Gefäß) sinkt von 16,0 auf 0,7, während bei P-Mangel eine Ertragabnahme von 14,6 auf 4,4 eintritt. Die Lenkung der generativen Entw. durch geeignete Düngung ermöglicht bei den zweihäusigen Pflanzen einen reichen Frühertrag u. die Ausnutzung der Heterosis des Maises bei dessen Hybridenaussaat. Die bei Verwendung der reinen Linien der Maishybridisierung auftretende schlechte Kolbenentwicklung u. der Blütenstaubmangel können dadurch beseitigt werden. Die Beeinflussung des Blühvorganges durch geeignete Düngungsmaßnahmen ermöglicht durch die leichte Ausschaltung der Hermaphroditformen vor der Blütezeit die Ausnutzung der Heterosis der Ricinusstaude. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1061—63. 21/5. 1948. Wiss. Ssamoilow-Inst. für Düngemittel u. Insektofungicide.) Lebtag. 4470

**K. G. Miroschnitschenko,** *Vom Einfluß des Äthylalkohols auf das Wachstum und die Wurzelbildung der Pflanzen.* Die Feststellung der Wrkg. von *A.* (I) auf die Wurzelbldg. ist deshalb von Interesse, weil I gewöhnlich als Lösungsm. für Heteroauxin dient. Bei Verss. mit Bohnen glich die Wrkg. verd. Lsgg. v. I derjenigen von Wuchsstoffen; es wurde der Zustrom von Nährstoffen u. Baustoffen zur Zone des Hypokotyls verstärkt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 165—68. 1/4. 1948. Leningrad, Landwirtsch. Inst.) A. Jacob. 4485

**Ss. O. Grebinski** und **Ss. M. Kaplan,** *Anwendung einer Kombination von Wuchsstoffen zur Bewurzelung von Stecklingen.* Eine Kombination von *Heteroauxin* mit *Honig, Hefebrühe* oder *Vitamin* $B_1$ erwies sich als günstig für die vegetative Vermehrung von Baumarten, die sich nur schwer bewurzeln. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 157—59. 1/4. 1948. Lwow, Franko-Univ., Botan. Garten.) A. Jacob. 4485

**J. Špinka,** *Biokatalyse und Pflanzendüngung.* Übersicht über die letzten Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der mineral. Nährstoffe. Humusstoffe, Spurenelemente, Auxine u. Wuchsstoffe. Die Wrkg. der $\beta$-Indolylessigsäure auf die Wurzelentw., die Bedeutung der Wuchsstoffe für Heilung von Obstbaumverwundungen, sowie die Bedeutung der Vitamine u. Sexualhormone für die Pflanzen wird hervorgehoben. (Chem. Obzor. 23. 209—15. 30/11. 1948. Labor. Dr. J. Špinka f. biol. u. chem. Forschung, Prag.) Steiner. 4485

**Je. A. Makarewskaja** und **T. Ss. Ssulakadse,** *Wassersättigungsvermögen der chlorosen Pflanzen.* Die chlorosen Weinreben verdunsten weniger W. als die gesunden. Die Blätter, meistens auch die jungen Triebe, verschied. Pflanzen weisen bei Chlorose einen erhöhten Wassergehalt gegenüber der gesunden Pflanze auf. Die als Folge der verminderten Transpiration u. des erhöhten Wassergehalts gesteigerte Welkeresistenz bei Chlorose wird auch an den von der Rebe entfernten Trieben beobachtet. Selbst wenn hier der Wasserverlust größer ist als beim gesunden Trieb, wird der n. Wassergehalt nicht unterschritten. Das Verhältnis Blattgew./Triebgew.

(obere Zone) ist bei den gesunden Trieben ungünstiger als bei den chlorosen. Beim Eintauchen in W. nehmen die chlorosen Blätter trotz des höheren Wassergehalts mehr davon auf als die gesunden. Das größere Wassersättigungsvermögen des chlorosen Blattes kann nicht mit dem erhöhten osmot. Saugdruck erklärt werden. Es enthält weniger wasserhaltende Kolloide u. weniger hygroskop. Wasser. Die chlorosen Rebenblätter weisen einen erhöhten Biosgeh. auf. Im Herbst nähert er sich dem n. Gehalt. Die Angabe von Ssuchorukow u. Ssemowskich über einen erhöhten Geh. an freiem Bios. durch Auxinwrkg. wird durch Verss. über die Heteroauxinwrkg. auf den Weinrebenableger bestätigt. Neben der Erhöhung des Biosgeh. wird bei der Chlorose der Auxingeh. erhöht. Das erhöhte Wassersättigungsvermögen des chlorosen Blattes ist von der erhöhten Konz. der Wuchsstoffe abhängig. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 689—92. 1/5. 1948. Inst. für Botanik der Akad. der Wiss. der Grusin. SSR.)
Lebtag. 4490

**Berthe Delaporte** und **Henri Belval**, *Die Zähfäule der gefrorenen Zuckerrübe; Phytobacterium vitrosum n. sp. als Glucofructosanbildner.* Gefrorene Zuckerrüben werden beim Auftauen von verschied. Bakterien befallen, von denen *Pseudomonas betae-gelatae* speziell *Fructosan* u. *Phytobacterium vitrosum* (I), eine neue Art, *Glucofructosan* (II) aus Zucker bildet. I wächst aerob auf Agar in Form durchsichtiger, *Gram*-negativer Stäbchen (Größe 0,7—0,8 $\mu \times 2$—7 $\mu$), die in der Mehrzahl unbeweglich u. monopolar mit 1 oder 2 Geißeln versehen sind. I bildet keinen Farbstoff, verflüssigt Gelatine nicht, koaguliert Milch nicht, bildet weder Indol noch $H_2S$, red. Nitrat nicht u. wirkt nicht proteolytisch. Bei 10tägiger Kultur mit 12% Saccharose (III) erfolgt in geringem Maße *Acetylmethylcarbinol*-Bldg., *Glucose, Galaktose, Fructose, Lactose, Maltose,* III, *Raffinose, Gentianose, Stachyose, Verbascose* werden unter Säurebldg. (außer $CO_2$ nur Milchsäure) vergärt, außerdem geben die 5 letztgenannten Zucker II. *Glycerin, Mannit* u. *Sorbit* sowie *Stärke* werden nicht angegriffen; *Phenosafranin* wird nicht reduziert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1859—60. 31/5. 1948.)
K. Maier. 4490

## $E_5$. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

**H. C. Wu** und **M. B. Visscher**, *Anwendung des Schwanzplethysmographen zu Blutdruckmessungen an der Maus mit Beobachtungen über Temperatureffekte.* Einzelheiten u. Prinzip des Aufbaues u. der Wirkungsweise eines Schwanzplethysmographen zur Blutdruckmessung an intakten Mäusen. Das Gerät wird mittels einer Gummimanschette an der Schwanzwurzel angelegt. Die nach diesem Verf. erhaltenen Werte werden mit Direktmessgg. des Blutdruckes verglichen u. geeicht, wobei von den Vers.-Bedingungen bes. dem Einfl. der Temp. Beachtung geschenkt wird. Indirekte u. direkte Werte zeigen bis auf einen geringen konstanten Mehrwert der ersteren (ca. 5 mm) gute Übereinstimmung. Höhere Tempp. führen zu einem Anstieg der Blutdruckwerte, doch sind trotz dieses Effektes auch die bei gewöhnlicher Zimmertemp. gemessenen Zahlen nicht wertlos. (Amer. J. Physiol. 153. 330 bis 335. 1/5. 1948. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota, Dep. of Physiol.)
Klockmann. 4500

**E. Geiger**, *Biochemie von Fischproteinen.* Biochemie der Fischproteine auf Grund einer umfangreichen Literaturübersicht (109 Zitate). (Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] 5. 267—99. 1948. Los Angeles, Calif.)
Lüpnitz. 4520

**Michel Polonovski, René-Guy Busnel** und **Israel Grundland**, *Über das Augenpigment der melaninfreien Krustaceen.* In scheinbarem Gegensatz zur Klassifizierung (Verne, 1921) der *Krustaceen* nach melaninhaltigen u. -freien haben die letzteren schwarze Augen. Frühere Unterss. der Vff. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. [1943.] 315) über die Pterine zeigten bereits beim Melanin von *Cancer pagurus* Unterschiede in Alkalilöslichkeit unter Rotfärbung sowie roter UV-Fluorescenz in Essigsäure gegenüber den klass. Melaninen. Bei den schwarzen Augen der melaninfreien Arten *Leander serratus* (L ) u. *Crangon vulgaris* (C) nahm man bisher Melanine an, was durch Säureresistenz u. Unlöslichkeit in organ. Lösungsmm. gestützt erscheint; dagegen unterscheidet sie die Löslichkeit in n-Lauge u. Fällbarkeit mit HCl sowie die weinrote, nicht schwarzstichige Färbung des dabei erhaltenen Nd. von den eigentlichen Melaninen. Daher wurde das nach Verreiben der Augen mit Ä., Behandeln mit Aceton, Methanol u. n-HCl, Waschen u. Trocknen bei 100° erhaltene braune Pulver in n-NaOH gelöst u. die rote Lsg. mit dem Mikrophotometer von Chalonge spektrographiert. Die erhaltenen Kurven zeigen beim Pigment aus

*Cancer pagarus* genügend Ähnlichkeit mit denen verschied. Melanine, dagegen bei L. serratus u. Cr. vulgaris ein von diesen verschied. Maximum bei 3450 Å u. ähneln hier denen von Beckers Ommochrom (Z. f. Vererbgsl. 80. [1942.] 157) aus Insekten u. gewissen Krustaceen. Die schwarzen Pigmente dieser melaninfreien Krustaceen sind also von den echten Melaninen verschieden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2182—2184. 28/6. 1948.) Kimpel. 4520

**Paul Valade,** *Histochemische Untersuchungen über die Lipoide der Hirnrinde.* Vff. bedienen sich der Arbeitsweise von Ciaccio, welche darauf beruht, daß die Phosphatide u. Galaktolipoide in Aceton unlösl. sind, u. daß Zusatz von Kaliumbichromat u. Cd-Salzen die Unlöslichkeit der Lipoide in Aceton verstärkt, ohne daß sie dabei ihre Affinität zu den üblichen Fettfarbstoffen (z. B. Sudan III) verlieren. Das verwendete Verf. wird ausführlich beschrieben. Es ergeben sich drei Stellen der Lokalisierung der Lipoide in der Stirngegend (Gyrus sigmoides) des Hundehirns; submeningit., perivasculär u. intracellulär. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 646—48. 27/9. 1948.) Hesse. 4520

**Jaques Bourdillon,** *Kristallines pepsin-resistentes Protein aus Skelettmuskel.* Nach Bourdillon (Arch. Biochemistry 13. [1947.] 199) kann man aus *Pepsin* (I) des Handels eine krist. Substanz erhalten, welche bei sehr hohem Moll.-Gew. einige Kennzeichen eines Proteins bzw. eines hochmol. Polypeptides aufweist u. durch I nicht hydrolysiert werden kann. Eine ähnliche Substanz konnte jetzt aus Skelettmuskel (Ochse, Pferd) erhalten werden. Diese wird *Peptomyosin* (II) genannt. II ist extrem widerstandsfähig gegen Einw. von I; es ist unlösl. in salzfreien Lsgg. bei $p_H$ 5 u. kann leicht krist. werden. Mol.-Gew.: 91000. — II stellt mindestens 2% der gesamten Proteine dar; es scheint nicht ident. zu sein mit irgendeiner der bekannten Fraktionen des Muskels. Seine physiol. Rolle ist noch unbekannt. (Arch. Biochemistry 16. 61—68. Jan. 1948. Albany, New York Stat. Dep. of Health.) Hesse. 4520

**W. N. Orechowitsch, A. A. Tusstanowski, K. D. Orechowitsch und N. Je. Plotnikowa,** *Über das Prokollagen der Haut.* Aus der Haut von Säugetieren, Vögeln, Reptilien, Lurchen u. Fischen wurde ein krist. Protein erhalten, das offenbar zu einer bes. Gruppe von Bindegewebsproteinen gehört; wahrscheinlich stellt es die Vorstufe des Kollagens dar u. wurde daher *Prokollagen* (I) genannt. Der Zander war die reichste Quelle (2,5% I des Rohhautgewichtes). I findet sich nicht nur in der Haut, sondern auch in anderen tier. Geweben u. Organen. I ist ein Sphäroprotein, lösl. in angesäuertem W., unlösl. in neutralem u. schwachalkal. Medien. Es ist leicht aussalzbar (z. B. durch 4%ig. NaCl). Beim Kochen geht es in Gelatine (II) über. — Während Albumin u. Globulin aus der Haut auch in verd. Lsgg. (< 1%) ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 2800 Å (auf Tyrosin- u. Tryptophan-Geh. zurückgehend) zeigen, fehlt dieses in entsprechenden I-Lösungen. In konz. I-Lsgg. (> 3%) treten statt dessen 5 ausgesprochene Absorptionsmaxima bei 2570—2600, 2640—2660, 2690—2710, 2760—2790 u. 2840—2870 Å auf. Die ersten drei Maxima werden auch in konz. II-Lsgg. (6—10%) beobachtet u. werden dem Phenylalanin zugeschrieben; eine Zuordnung der beiden letzten Maxima konnte bisher noch nicht erfolgen. — Bei der Verdauung von I durch krist. Pepsin, Trypsin u. Chymotrypsin nach Kunitz u. Northrop wurden in 24 Std. 14, 15 bzw. 9% des gesamten Protein-N freigesetzt, bei der Einw. von Papain oder Kathepsin (aus Leber) dagegen 30 bzw. 40%. Elementare Zus. des I: 49% C, 16% N, 7,5% H, kein S, kein P. (Биохимия [Biochimia] 13. 55—60. Jan./Febr. 1948. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chem. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor für Eiweißchemie.) Franke. 4520

**Torsten Teorell,** *Membranelektrophorese in Beziehung zu bioelektrischen Polarisationserscheinungen.* Nach Hinweis auf die Mehrdeutigkeit des Begriffes Polarisation in der Elektrophysiologie wird als einfaches Modell, das die charakterist. Kennzeichen der Polarisation aufweist, ein Syst. angegeben:

| Homogene M. I | Poröse Membran | Homogene M. II |
|---|---|---|
| $A^+R^-$ | $A^+R^- + B^+R^-$ | $B^+R^-$ |

Hat die Ionenart $B^+$ eine größere Beweglichkeit als $A^+$, dann verhält sich die Membran wie ein nicht lineares Stromelement. An einem solchen Elektrolytsyst. lassen sich die für einen aus Ohmschen Widerstand, Kapazität u. Selbstinduktion bestehenden Stromkreis typ. Verhältnisse nachahmen. (Nature [London] 162. 961. 18. 12. 1948. Upsala, Univ.) Hentschel. 4550

**J. Leonis**, *N-Dimethylleucylglycin als Puffer.* Das nach Fischer u. Gluud [1909] hergestellte u. vom Vf. durch Umkristallisieren aus Chlf.-A. gereinigte, analysenreine *N-Dimethylleucylglycin*, $C_{10}H_{20}O_3N_2 \cdot {}^3/_2H_2O$ kann zwischen dem $p_H$-Bereich 7—8,5 bei 20—25° als gut wirkender Puffer, bes. bei biochem. Unterss. benutzt werden. Der Puffer besitzt einen relativ niederen Temp.-Koeff. ($p_K$ 7,80$_5$ bei 23°), er reagiert nicht mit carbonylhaltigen Verbb. wie Chinonen, auch nicht mit $CS_2$ u. wird von gewöhnlichen Peptidasen nicht gespalten. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **26**. 357—60. 1948. Brüssel, Univ.) Lang. 4550

**Bernard A. Lindenberg** und **Michel Polonovski** (unter Mitarbeit von **A. Krogh-Lindberg**), *Untersuchungen über die Diffusion nichtelektrolytischer organischer Stoffe im Gewebswasser der Fische.* 2. Mitt. *Ein Vergleich der Diffusibilität von schwerem Wasser, Methanol und Aceton beim Fisch und beim Frosch.* Es wird beim Fisch (*Carassius vulgaris*) u. beim Frosch (*Rana temporaria*) die Geschwindigkeit gemessen, in der der Organismus verschied. Stoffe (Schweres Wasser (I), Methanol (II) u. Aceton (III)) aus der Umgebungsfl. bis zur völligen Sättigung aufnimmt. Als permeabilitätsregulierende Systeme kommen beim Fisch die Kiemen, beim Frosch die Epidermis in Frage. Während jene als lipoproteide Membran betrachtet werden, kann diese mit einem hydrophilen Gel verglichen werden, dessen Intermicellarräume mit W. angefüllt sind. Infolge seiner Lipoid- wie Wasserlöslichkeit, wie auch seiner geringen Mol.-Größe kann II sowohl die Kiemenhaut des Fisches wie auch die Froschhaut gut durchdringen. Dementsprechend wurde auch eine gleichgroße Sättigungsgeschwindigkeit bei beiden gefunden. Für I würde die Froschhaut bessere Permeationsmöglichkeit bieten, da es sich in der Intermicellarfl. gut verteilen kann u. zudem eine geringe Mol.-Größe besitzt. Im Gegensatz hierzu müßte III als gut lipoidlösl. Substanz besser die Kiemen der Fische permeiren können. In der Tat wurde für I eine 2mal größere, für II eine 2mal kleinere Sättigungsgeschwindigkeit gefunden. (Bull. Soc. Chim. biol. **30**. 658—67. Sept./Okt. 1948.) Wallis. 4550

**R. E. Shipley** und **O. M. Helmer**, *Beobachtungen über das „sustained pressor principle" bei verschiedenen Tierarten.* Das Blutplasma von Ratten u. Hunden mit haemorrhag. Hypotension von mindestens 2 Std. Dauer enthält ein pressor. Prinzip, das eine lang anhaltende Blutdrucksteigerung verursacht, wenn man es Katzen, Hunden oder Ratten intravenös injiziert, die 1 bis 3 Tage vor der Injektion nephrektomiert waren. Auch im menschlichen Plasma von Patienten, die nach langer Hypotension gestorben sind, soll ein solches Pressorprinzip vorkommen. (Amer. J. Physiol. **153**. 341—47. 1/5. 1948. Indianapolis, Lilly Labor. for Clinical Res., General Hospital.) Schümann. 4550

**Brunhilde Fang**, *Allergie und Magenerkrankung.* Bei der *Ulcusgenese* wird immer mehr die allerg. Bereitschaft berücksichtigt, was für die Weiterführung der üblichen Milchbreidiät, die im Milcheiweiß oft das spezif. Allergen enthält, bedeutsam ist. Bei Hauttestierungen an 728 Magenkranken (*Ulcus, Gastritis*) zeigten 60,5% eine meist monovalente alimentäre Hautallergie an Häufigkeit abnehmend in der Reihe Fleisch, Milch, Eigelb, Gerste, Hafer, andere Vegetabilien, Eiklar, Roggen, Fisch, Weizen. Von 170 Nichtmagenkranken des gleichen poliklin. Krankengutes zeigten nur 17% positive Reaktion. Der statist. signifikante Unterschied spricht für eine positive Korrelation zwischen diesen Magenerkrankungen und der allerg. Hautreaktion. Die relative Seltenheit polyvalenter Allergie (24 Probanden 2fach, 22 dreifach, 20 vierfach) spricht dafür, daß Allergie seltener als Folge der Erkrankung (parenterale Eiweißaufnahme durch die Wundfläche des Ulcus oder durch die gesteigerte Durchlässigkeit der entzündeten Schleimhaut), denn als zu ihrem Ursachenkomplex gehörig anzusehen ist. Mit der gewählten Anordnung gelang der Nachweis der allerg. Rk. der Magenschleimhaut auf Exposition bei positivem Hauttest nur an den subjektiven Symptomen in 12 v. 15 Fällen. Bei reichlicher Antigenzufuhr peroral reagierten 11 von 15. Mit der Westphalschen Zellsonde oder durch den Verlauf der Sekretionskurve gelang der Nachweis allerg. Schleimhautrk. nicht. Perorale Desensibilisierung erwies sich therapeut. brauchbar. 12 von 17 Probanden wurden nach 6wöchentlicher Kur beschwerdefrei. (Klin. Wschr. **26**. 141—43. 1/3. 1948. Heidelberg, Univ., Med. Poliklin.) Langecker. 4551

**Mark Swerdlow**, *Idiosynkrasie gegen Thiopenton.* Bericht über einen Fall von Idiosynkrasie nach intravenöser Injektion von lösl. *Thiopenton* u. Hinweis auf ähnliche Fälle in der Literatur. (Lancet **254**. 884—85. 5/6. 1948. Manchester.) Kunzmann. 4551

**Pierre Cartier**, *Die Mineralbestandteile der calcificierten Gewebe.* 1. Mitt. *Die Mineralstruktur des Knochens, des Dentins und des Zementes.* In in vitro Verss. wurde

die Löslichkeit des Knochens, des Dentins u. Zementes als Funktion des $p_H$-Wertes untersucht. Der Angriff der sauren Lsgg. geschieht nur bei einem $p_H$-Wert $< 5{,}8$. Die Mineralsalze scheinen nicht mit dem organ. Träger durch enge chem. Verbb. verbunden zu sein. Der Vgl. der Löslichkeitskurven mit denen, die mit Tricalciumphosphat (I), $CaCO_3$ u. Dahllit (natürlicher Carbonat-Apatit) erhalten wurden, vervollständigt durch das Verhältnis Ca : P der Lsg., bestätigt die Folgerungen von Dallemagne. Das Mineral des Knochens, des Dentins u. Zementes kann als einfache Mischung von I u. $CaCO_3$ aufgefaßt werden. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 65—73. Jan./Febr. 1948. Hôpital des Enfants-Malades, Labor. d'étude de l'os et de la croissance.) Patzsch. 4552

**Pierre Cartier**, *Die Mineralbestandteile der calcificierten Gewebe.* 2. Mitt. *Die molekulare Struktur des Knochenmineralstoffes.* (1. vgl. vorst. Ref.) Die Solubilisierung des Knochenmineralstoffes verläuft in 3 verschied. Stufen, die durch ihr Verhältnis Ca : P charakterisiert sind. 1. Stufe (Ca : P zwischen 2,18 u. 1,94), sehr empfindlich gegen Säuren, enthält die Carbonate (Ca u. Mg), Tricalciumcitrat, Trimagnesiumphosphat (I) u. eine ganz geringe Menge Na. Die 2. Stufe (Ca : P = 1,94) ist homogen; quantitativ die wichtigste, wird sie aus Tricalciumphosphat (II) gebildet, das Trinatriumphosphat adsorbiert hat. In der 3. Stufe, deren biochem. Bedeutung eine ursprüngliche ist, enthält der von seinen Mineralsalzen befreite Knochen noch eine beachtliche Menge an Ca u. P (ca. 10% des Ca u. des Gesamt-P). Diese beiden sind nicht untereinander verbunden, sondern unmittelbar auf dem Proteinträger des Knochens fixiert. Mg wurde als Carbonat u. als I gefunden. Na ist an II in Form des Dinatriumphosphates adsorbiert. Die Anwesenheit von Oxyapatit konnte nicht bewiesen werden. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 73—81. Jan./Febr. 1948.) Patzsch. 4552

**J. T. Irving** und **J. P. Weinmann**, *Experimentaluntersuchungen über Calcifizierung.* 6. Mitt. *Reaktion des Dentins des Rattenschneidezahns auf Strontiuminjektionen.* Eine Einzelinjektion Strontiumchlorid verursachte im Dentin Veränderungen, die als calciotraumat. Linie, hypocalcifizierte u. hypercalcifizierte Schicht bezeichnet werden. Die hypocalcifizierte Schicht stellt das präexperimentelle Prädentin dar, während die hypercalcifizierte Schicht unmittelbar nach der Injektion gebildet wurde. Es wird vorgeschlagen, diese Störung in der Bldg. u. Calcifizierung des Dentins als „calciotraumat. Reaktion" zu bezeichnen. (J. Dental Res. 27. 669—80. Dez. 1948. Chicago, Ill., Univ., Coll. of Dentistry; Loyola, Univ., School of Dentistry.) Eberle. 4552

**Humberto Granados, Johannes Glavind** und **Henrik Dam**, *Beobachtungen über experimentelle Zahncaries. Der Einfluß von fettfreier und fetthaltiger Nahrung.* 2 Gruppen von je 14 Syr. Hamstern wurden 105 Tage lang mit einer fettfreien gereinigten Grunddiät gefüttert, zu der die eine Gruppe 7% Schweineschmalz erhielt. Die Tiere, die das fetthaltige Futter erhalten hatten, wiesen etwas geringeren *Caries*befall bzw. kleinere cariöse Defekte auf als die Kontrollgruppe, jedoch war der Unterschied nur von geringer statist. Bedeutung. (Acta pathol. microbiol. scand. 25. 453—59. 1948. Kopenhagen, Polytechn. Inst., Dep. of Biol.) Klesse. 4552

**François Moyson**, *Über den Calciumgehalt des Eiters.* Calcium(I)-Bestimmungen der eitrigen Sekrete sept. u. asept. Affektionen ergaben für beide einen I-Geh. von ca. gleicher Größenordnung, so daß die von Deloyers (Bruxelles médical 25. [1945.] 107) beobachtete Hyperphosphatämie wahrscheinlich nicht als Ursache für eine erhöhte I-Ausscheidung bei Ggw. eiternder Prozesse zu betrachten ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1188—89. Sept. 1948. Bruxelles, Service Univ. de chirurgie M. Deloyers, u. Labor. de méd. exp. M. P. Govaerts.) Sievers. 4552

**Robert J. Gorlin**, *Schwankungen im Proteingehalt des Speichels.* Der Durchschnittsproteingeh. von 280 Speichelproben betrug 280 mg%, bei Schwankungen zwischen 175 u. 442 mg-%. (J. Dental Res. 27. 603—08. Okt. 1948. New York, Columbia Univ., School of Dent. Surgery.) Eberle. 4555

**Hans Selye** und **Paris Constantinides**, *Das allgemeine Anpassungssyndrom und die Anpassungskrankheiten.* Die Anpassungserscheinungen, die sich nicht unter bestimmte Begriffe wie serolog. Rkk., Arbeitshypertrophie einordnen lassen, werden hier unter dem neuen Begriff *„das Allgemeine Anpassungssyndrom"* zusammengefaßt. Das endokrine Syst. spielt dabei eine Hauptrolle. Die wichtigsten morpholog. u. funktionellen Veränderungen sind Vergrößerung der Nebennierenrinde, gesteigerte Cortical-Hormonproduktion, Involution des Thymus u. a. lymphat. Organe, gastrointestinale Geschwüre, u. gewisse metabol. Veränderungen u.

Variationen im Körperwiderstand. Der Begriff wird gegen bekannte ähnliche abgegrenzt, die Stoffwechselvorgänge, die kinet. Bedeutung, die theoret. Grundlagen u. die Angriffspunkte der neuen Theorie besprochen. (Dtsch. med. Rdsch. 2. 161—69. Mai 1948. Montreal, Canada, Univ., Inst. de Medicine. Chirurg. exp.)
Klingmüller. 4558

**Paul Chauchard, Henriette Mazoué** und **Raoul Lecoq**, *Einfluß verschiedener Vitamine auf die nervösen Wirkungen des Adrenalins, Acetylcholins, Cholins und des Adrenochroms.* Wiederholte *Adrenalin*gabe führt an der weißen Ratte zu einer Verlängerung der Chronaxie peripherer Nerven. Dieser Effekt wird neutralisiert durch Vitamin *A*, *K*, $B_6$, *E*, *Folsäure* u. $B_1$. Ohne Wrkg. bleibt *D*, *H*, *Inosit*, $B_2$—$B_5$, *C* u. *P*. *F* verlängert die Chronaxie auch bei alleiniger Gabe. — *Acetylcholin*gabe verkürzt die Chronaxie. Diesen Effekt neutralisieren *C*, *D*, *H*, *P* u. *Inosit*, ohne Wrkg. sind *A*, *K*, $B_6$, *E*, *F*, $B_1$—$B_5$ u. *Folsäure*. Die entsprechende Wrkg. des *Cholins* wird verhindert durch *A*, $B_1$—$B_6$, *E*, *K*, *H*, *P*, *Folsäure* u. *Inosit*. Ohne Wrkg. sind *C*, *D*, *H* u. *F*. Die Verringerung der Chronaxie durch *Adrenochrom* wird gehemmt durch *C*, *D*, *F*, *H* u. *Inosit*. Ohne Wrkg. sind *A*, $B_1$—$B_5$, *E*, *K* u. *Folsäure*. Die Verlängerung der Chronaxie durch $B_6$ u. *P* entspricht der Wrkg. dieser Vitamine allein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1346—48. Nov. 1948.)
Jung. 4558

**Wolfgang von Buddenbrock**, *Die Sexualhormone der Wirbeltiere.* Bei der Befruchtung wird durch den Chromosomenapp. der Wirbeltiere das Geschlecht bzw. die Ausbildung der Gonaden bestimmt u. die in den Gonaden erzeugten Sexualhormone (I) prägen die Erscheinungsform des reifen Individuums. Bei den Insekten werden alle Geschlechtsunterschiede durch den Chromosomenapp. bestimmt. Der Grund für das verschied. Verh. liegt in der Lebensdauer. Das fertige Insekt lebt nur eine kurze Phase der Brunst, während beim Wirbeltier der Wechsel zwischen asexueller u. sexueller Phase durch die (I) bestimmt wird. Die gonadotropen Hormone sind für beide Geschlechter ident., die I differieren sexuell. Beide Geschlechter bilden beide Hormonarten, z. B. enthält der Hengsthoden große Mengen *Follikulin*. — Bei Vögeln gibt es Beispiele für die Wrkg. des anders geschlechtlichen Hormons: Die Schnabelfarbe des Stars ist bei beiden Geschlechtern nur während der Brunst gelb, beim kastrierten Weibchen bewirkt nur das männliche Hormon Gelbfärbung, daher muß auch während der Brunst männliches gebildet werden. — Die I sind Wuchsstoffe für ganz bestimmte Organe. Dabei ist entweder nur eines wirksam (Schnabelfarbe des Stars) oder beide wirken entgegengesetzt (Hahnenkamm) oder synergist., z. B. läßt sich das atroph. Genitale der weiblichen kastrierten Ratte durch männliche I beheben. Die Kastration deckt 2 Arten von sek. Geschlechtsmerkmalen auf: 1. unabhängige, die auch nach Kastration bestehen bleiben (Eckzähne des Hengstes); 2. abhängige, bes. bei Säugern (Geweih, Bart). — Vögel geben Beispiele für Sexualdimorphismus: Das Prachtgefieder ist asexuell, der Fasan verliert durch Kastration dasselbe nicht. Auf die Psyche ist vor allem das männliche I von Einfl.; weibliche Kücken krähen nach *Testosteron* (II), weibliche Kanarienvögel rollen nach II. Durch II wird die Rangordnung beim Picken am Hühnerhof beeinflußt. — Bei niederen Wirbeltieren ist das Geschlecht sehr labil u. ermöglicht eine Umkehr durch I; z. B. Rückbldg. des Hodens u. Entstehen von Eiern bei jungen männlichen *Salmo irideus*. Bei genet. Weibchen von Molchlarven kommt es durch II zur Hodenentwicklung. Bei Molchen gibt es eine genotyp. Determinierung der Haut im Transplantationsvers.: Stücke weibl. Haut auf ein Männchen übertragen, zeigen im Frühjahr keinen Anteil am Hochzeitskleid, wohl aber nach Entfernen des Ovars u. Einpflanzen eines Hodens. Auch bei Vögeln liegt eine gewisse Labilität vor. Weibchen mit Ovarialtumoren bekommen funktionierende Hoden. Bei Vögeln läßt sich durch Injektion von I an Embryonen eine Geschlechtsumkehr erreichen, — bei Meerschweinchen 18—22 Tage nach der Befruchtung ist die Gonade nicht zu beeinflussen. — Die Beeinflussung des senilen Organismus durch I ist in ihrer Wrkg. noch nicht aufgeklärt. Ärztl. Forsch. 2. 165—68. 25/5. 1948. Mainz, Zoolog. Inst. d. Univ.)
Langecker. 4559

**André Soulairac** und **Charles Thibault**, *Die Lokalisierung der phosphatasischen Aktivität im Genitaltraktus der Säugetiere. Wirkungsweise gewisser Steroidhormone bei der männlichen Ratte.* In den verschied. Geweben des Genitaltraktes ist nur die alkal. phosphatas. Aktivität u. nicht die saure von implantiertem Testosteron direkt abhängig. Desoxycorticosteron normalisiert diese Wrkg. bei kastrierten Tieren, während Östradiol dazu nur teilweise fähig ist. (C. R. Séances Soc. Biol.

Filiales 142. 1512—13. Dez. 1948. Faculté des Sciences, Labor. d'évolution des êtres organisés.) Dyrenfurth. 4559

**Kurt Stürmer**, *Die Reaktion des Kaninchenureters auf weibliche Sexualhormone.* Geschlechtsreife, nicht trächtige, weibliche Kaninchen wurden in Pernoctonnarkose laparotomiert u. die Ureterfunktion über Stunden beobachtet. Nach intravenöser Injektion von 0,2 cm³ *Tonephin* (I) oder nach größeren Dosen I bis zu 1,0 cm³ kontrahiert sich das Ureterrohr wenige Sek. maximal, dann hören die Ureterrkk. blitzartig auf u. der Ureter füllt sich zu einem prallen reaktionslosen Schlauch. Die Harnblase wird stark kontrahiert. Diese Wrkg. I wird nach akuten Gaben hoher *Corpus luteum Hormon*(II)-Dosen, nach längerer Vorbehandlung mit großen II-Dosen u. nach längerer Darreichung von *Follikelhormon* abgeschwächt. Der I-Effekt wird in dem Sinne verändert, daß die pharmakol. Grenzdosis von 0,2 cm³ I am unvorbehandelten Tier auf 0,4 cm³ I am hormonvorbehandelten heraufgesetzt wird. Die weiblichen Sexualhormone vermindern den Tonus der Ureter- u. Harnblasenmuskulatur beim Kaninchen. *Prolan* ist in den angewandten Dosierungen (bis 500 Ratteneinheiten) unwirksam. (Arch. Gynäkol. 176. 221—27. 1948. Bonn, Univ., Frauenklinik.) Schümann. 4559

**Pierre Haour** und **H. Selye**, *Verhinderung der durch Follikuloide hervorgerufenen morphogenen Veränderungen der Rattenhypophyse.* Nach kurzer Übersicht über diejenigen Stoffe, die die nach *Stilböstrol* (I) hervorgerufenen Hypophysenveränderung aufzuheben in der Lage sind, werden Verss. mitgeteilt, in denen männlichen Ratten nach vorheriger I-Implantation oder fortlaufender I-Injektion die nachstehend aufgeführten Stoffe injiziert wurden: Ester des *$\Delta^5$-Pregnenolon*, Ester des *$\Delta^5$-Androstendiol-(3β,17α)* (II), das *$\Delta^4$-Androstendion-(3,17)* u. das *$\Delta^4$-Androstenon-(β)-ol-(17β)* (*cis-Testosteron*). Lediglich das *17-(β)-Methyl-*II (*Methyl-trans-Androstendiol*), bereits als testoider Stoff bekannt, vermag die nach I sonst auftretende Hypophysenveränderung aufzuheben. Aber auch das *Dihydroäthyltestosteron* [*17β-Äthyl-androstanon (3)-ol-(17α)*] vermag die durch I hervorgerufenen Veränderungen in *Hypophyse* u. *Nebennierenrinde* zu hemmen, nicht aber die gleichzeitig in den Hoden auftretenden Veränderungen. (Ann. d'Endocrinol. 9. 154—61. 1948.) H. P. Fiedler. 4559

**Gilbert-Dreyfus**, *Maskuline Mastosen und Pregnandiolurie.* Vf. beschreibt 2 Fälle, bei denen außer nachweisbarer Mastosen bei sonst typ. sek. Geschlechtsmerkmalen keinerlei Anzeichen der Feminisierung erkennbar sind u. dennoch eine beträchtliche Pregnandiolurie (20 mg/24 Std.-Harn) festgestellt wird. (Ann. d'Endocrinol. 9. 252—53. 1948.) H. P. Fiedler. 4559

**Carl Djerassi**, *Identifizierung von kristallisiertem Progesteron mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin.* Bei dem Rk.-Prod. zwischen Progesteron (I) u. einem Überschuß 2,4-Dinitrophenylhydrazin handelt es sich nicht, wie Klein u. Mitarbeiter annehmen (C. 1949. I. 102), um 3,5-Pyrazolyl-20-dinitrophenylhydrazon, sondern um das Bisdinitrophenylhydrazon von I, F. 276—281°. — Erwiderung von Nathan Werner, Daniel Klein u. Samuel M. Gordon auf die Ausführungen von Djerassi. (Analytic. Chem. 20. 880—81. Sept. 1948. Summit, N. J., Ciba Pharmaceut. Prod. Inc.) Fresenius. 4559

**R. Devis** und **J. Férin**, *Zum Stoffwechsel von Testosteron und Methyltestosteron. Fraktionierte Bestimmung der nicht phenolischen 17-Ketosteroide im Harn nach Tablettenimplantation.* Die chromatograph. Analyse der ausgeschiedenen nicht phenol. *17-Ketosteroide* gibt in manchen Fällen wichtige Hinweise, wenn die gefundene Summe innerhalb der Norm liegt, z. B. bei einem Fall von Mammacarcinom, der nach Operation u. Radiumbestrahlung mit *Testosteron* (I) behandelt wurde. — Die untersuchten Fälle weisen darauf hin, daß der Abbau von implantierten unverestertem I in gleicher Weise verläuft wie der des für Injektionen verwendeten I-Propionates, im wesentlichen nämlich zu Androsteron u. Ätiocholanolon. Bestimmungsmethode: Bzl.-Extrakt von 24-Std.-Harn von Phenolen befreien, durch nach Brockmann standartisierte Adsorptionssäule geben. 44 Portionen zu je 50 cm³ Bzl.-A. durch die Säule fließen lassen u. getrennt auffangen. Die 45 Portionen der Zimmermann-Rk. unterwerfen. Diagramm aufstellen: γ-Ketosteroide in Abhängigkeit von der durchgelaufenen Fl.-Menge. (Ann. d'Endocrinol. 9. 417—26. 1948. Univ. de Louvain. Belgique. Labor. de Biol. Méd.) Dyrenfurth. 4559

**H. Ezes**, *Kann die Implantation von Testosteron in den Samenkanal mangelhaftes Sperma verbessern?* Werden bei 6 Probanden mit nichtbefruchtungsfähigem Sperma zwei 100 mg *Testosteron*-Kügelchen in den Samenkanal implantiert, wird

eine wesentliche Verbesserung des Spermas, in 2 Fällen sogar Befruchtungsfähigkeit nachgewiesen. (Ann. d'Endocrinol. 9. 272—73. 1948. Alger.)
H. P. Fiedler. 4559

**F. Schennetten,** *Über die Wirkung einer Testosteron-Kristallimplantation in den Hoden eines 18jährigen infantilen Menschen.* Nachdem eine intramuskuläre Behandlung mit 125 mg/5 Tage je 25 mg) *Testoviron* keinerlei Veränderungen hervorgerufen hatte, wurde ein *Testosteron*-Kristall (25 mg) in den linken Hoden implantiert. Schon einige Tage später war das Allgemeinbefinden bei Gewichtszunahme gebessert. Im weiteren Verlauf kam es zu einer Entw. des behandelten Hodens u. der sek. Geschlechtsmerkmale u. einer günstigen Beeinflussung der Psyche. Am (3 Monate nach Implantation) entnommenen Testisgewebe fanden sich keine sicheren Zwischenzellen, während die Spermatogonien, die allerdings z. T. verklumpt in dem Lumen des Tubuli contorti lagen, sich ausreichend entwickelt hatten. Spermatozyten waren nicht einwandfrei aufzufinden. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 696—700. Dez. 1948. Berlin, Univ., Charité, I. Med. Klin.)
Frühwald. 4559

**Louis Gallien,** *Das Reaktionsvermögen des männlichen Xenopus loevis Daudin gegenüber hypophysären und chorionalen Gonadotrophinen. Verwendung zur biologischen Schwangerschaftsdiagnose.* Hypophysenvorderlappenextrakte (Burgos u. Breyter, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. [1946.] 20) u. Gonadotrophine (I) aus Schwangerenharn (Galli-Mainini, J. clin. Endocrinol 7. [1947.] 653) bewirken bei der amerikan. Kröte Spermatozoen(II)-Abgabe, was als *Schwangerschaftstest* (III) benutzt wird. Verss. mit *Xenopus loevis* ergaben als bes. geeignetes Kriterium intensive Schwärzung der Hautschwielen (IV) u. Auftreten von II im Harn unter dem Einfl. von I: Extrakte aus 10—20 Krötenhypophysen in die Bauchhöhle injiciert führen in 24 Std. zu intensiver IV an Zehen u. Armen infolge rascher Entw. u. IV der keratinisierten Epidermispapillen, während sie beim in Gefangenschaft lebenden Tier blaßgrau sind. Nach 2—24 Std. sind im Harn zahlreiche II zu sehen. 2—3 $cm^3$ Schwangerenharn (3.—5. Monat) an 2 aufeinanderfolgenden Tagen in den Lymphsack injiciert, führt gleichfalls zu IV u. nicht konstant zur Abgabe von II im Harn. Bei der Autopsie zeigt der Wolffsche Kanal infolge des II-Zustroms eine milchige Beschaffenheit. Es scheint demnach die Rk. der männlichen Anuren auf hypophysäre u. chorionale I allg. zu sein, wobei die Anwendung von *Xenopus* als III ein besonderes Interesse hat. Man kann damit den Hogben-Test (Ovulatio u. Eiablage) ergänzen u. verfügt über das ganze Jahr über geeignete Tiere zum Unterschied von Fröschen u. Kröten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1141—43. 5/4. 1948.)
Langecker. 4559

**R. Götze,** *Über die gewollte Auslösung der Brunst beim Rind.* Vf. bespricht die wirtschaftlich u. züchter. sehr wichtigen Möglichkeiten einer gewollten Auslösung der Brunst zu einem festgelegten Zeitpunkt. Speziell bei Rindern findet Brunstauslösung statt 1. durch alimentäre Anregung (für eine Auslösung mit zeitlich weiterem Spielraum) durch Zuführung biol. hochwertiger, vielseitiger Futtermittel, u. U. unter Zusatz von Mineralstoffen; 2. durch Anregung mittels plötzlicher äußerer Einwrkgg. (Standortwechsel, vermehrte Bewegungsmöglichkeit, auch Reizspülungen u. Massagen); 3. durch Abdrücken des die Brunsthemmungen steuernden gelben Körpers (bevorzugtes Verf. zur engterminierten Auslösung); 4. durch Medikamente (z. B. *Paprika, Canthariden, Strychnin, Yohimbin*); 5. durch Hormone oder hormonanaloge Stoffe (*Follikelhormon, Cyren B,* bes. *Prolan*). Die unterschiedliche Wrkg. u. die spezif. Erfolgsaussichten der Methoden werden diskutiert u. Vorschriften für ihre prakt. Durchführung mitgeteilt. (Dtsch. tierärztl. Wschr., 55. 145—51. 15/5. 1948. Hannover, Tierärztl. Hochschule.)
Klockmann. 4559

**W. K. Whitten,** *Inaktivierung von Gonadotropinen.* 1. Mitt. *Inaktivierung von Serumgonadotropin durch Influenzavirus und das rezeptorzerstörende Enzym von Vibrio cholerae. Serumgonadotropin* (I) wurde in vitro durch Präpp. des *rezeptorzerstörenden Enzyms* (II) aus *Vibrio cholerae,* sowie durch Allantoisfl. von Hühnerembryonen, die mit adaptiertem *LEE-B*-Influenzavirus (III) infiziert worden waren, rasch inaktiviert. Ein von II freies *Mucinase*-Präp. aus *V. cholerae* wirkte auf I nicht ein, ebenso nicht n. Hühnerallantoisfl. mit Zusatz von zerriebener Chorioallantoishaut. Wurde II gleichzeitig mit I, jedoch an voneinander getrennten Körperstellen Ratten injiziert, so erfolgte keine Inaktivierung von I. Gleichzeitige, getrennte Injektion von II- oder III-Präpp. u. I bewirkte im 1. Fall vollständige, im 2. teilweise Hemmung von I. Nach diesen Verss. ist für die Inaktivierung von I die

rezeptorzerstörende Wrkg. von II u. III verantwortlich. (Austral. J. sci. Res., Ser. B. 1. 271—77. Mai 1948. Sydney, Gordon Craig Research Labor., u. Div. of Animal Health and Production, C. S. I. R.) K. Maier. 4560

**W. K. Whitten**, *Die Inaktivierung von Gonadotropinen.* 2. Mitt. *Die Inaktivierung von Hypophysen- und Choriongonadotropinen durch Influenzavirus und rezeptorzerstörendes Enzym.* (1. vgl. vorst. Ref.) In Fortführung früherer Verss., die eine Inaktivierung von *Serumgonadotropin* durch Präpp. von *LEE-B-Influenzavirus* (I) u. rezeptorzerstörendem Enzym (II) aus *Vibria cholerae* ergeben hatten, wurde nunmehr auch die rasche Inaktivierung von *Choriongonadotropin* (IV) festgestellt. Ein Rohpräp. von *Hypophysenvorderlappengonadotropin* (III) verlor bei Einw. von I oder II die Fähigkeit zur Auslösung der Öffnung der Vagina u. zur Steigerung des Ovargewichtes unreifer Ratten. Vf. nimmt an, daß durch I oder II die follikelstimulierende Komponente von III zerstört wird, während hinsichtlich der Wrkg. auf das *Luteinisierungshormon* von III noch keine Schlüsse möglich sind. Da bei *Mucoproteinen* in einigen Fällen die Beteiligung an spezif. Adsorptionsvorgängen durch rezeptorzerstörende Enzyme verhindert werden konnte, liegt die Annahme nahe, daß die Enzyminaktivierung der Gonadotropine auf einer Änderung, die ihre Adsorption durch die Gonaden unmöglich macht, beruht. IV wurde aus menschlichem Schwangerenharn, III aus acetontrockenen Wallach-Hypophysenvorderlappen extrahiert u. durch Fällung mit 75%ig. A. bei $p_H$ 5,0 fraktioniert. Die I- u. II-Einw. erfolgte auf das in Boratpuffer ($p_H$ 7,0) gelösten III u. IV 3 Std. bei 37°. (Austral. J. sci. Res., Ser. B. 1. 388—90. Aug. 1948. Sydney, Univ., Gordon Craig Res. Labor., u. Div. of Animal Health and Prod., C. S. I. R.)
K. Maier. 4560

**L. Gayral** und **R. Dauty**, *Ausschüttung der thyreotropen Substanz bei fehlender Hypophyse.* Bei Patienten, denen die Hyophyse entfernt worden war, war der Nachw. der thyreotropen Substanz im Harn nicht möglich. (Ann. d'Endocrinol. 9. 276—78. 1948. Toulouse, Clin. Neurolog. de la Fac. de Méd.) H. P. Fiedler. 4560

**H. Heller** und **B. Smith**, *Das den Wasserhaushalt beeinflussende Prinzip der Crustaceenaugenstielextrakte.* Werden die Augenstiele der Krabbe *Carcinus moenas* oder des Krebses *Potamobius fluviatilis* in der gleichen Weise extrahiert, wie Hypophysenhinterlappenextrakte gewonnen werden, werden Extrakte erhalten, die beim Frosch eine vorübergehende Zunahme des Körperwassers bedingen. Der Extrakt aus einem Carcinus-Augenstiel entspricht dabei in seiner Wrkg. 20 Milli-einheiten *Pitocin*, der oxytox. Fraktion des Säugetierneurohypophysenextraktes. Da der Augenstielextrakt keinerlei antidiuret. Wrkg. bei Kaninchen oder oxytox. Wrkg. auf den isolierten Meerschweinchenuterus u. keine chloruret. Wrkg. bei Ratten hervorruft, ist anzunehmen, daß in den Curstaceenaugenstielen ein Stoff vorkommt, welcher mit dem in Vertebratenhypophysen vorkommenden Stoff verwandt ist, ohne jedoch die übrige Eigg. der Neurohypophysenextrakte zu besitzen. (J. exp. Biology 25. 388—94. Dez. 1948. Bristol, Univ., Dep. of Pharmacol.)
H. P. Fiedler. 4560

**G. W. Harris**, *Ausscheidung einer antidiuretischen Substanz durch die Niere nach elektrischer Reizung der Neurohypophyse beim nichtanaesthesierten Kaninchen.* Nach intravenöser Injektion von *Hypophysenhinterlappen(HH)*-Extrakt tritt beim Kaninchen eine antidiuret. Substanz im Harn auf. Sie erscheint dort auch nach direkter elektr. Reizung der Neurohypophyse beim nichtanaesthesierten Tier, wodurch ihr hypophysärer Ursprung besser gestützt wird als durch die negativen Befunde an hypophysektomierten Dursttieren. Die antidiuret. Wrkg. des nach der Injektion von $^{50}/_{1000}$ Einheiten *HH*-Extrakt ausgeschiedenen Harns ist größer als nach elektr. Reizung der Neurohypophyse für 1 Min., aber geringer als nach ½std. Reizung (1 Min. Reiz, 1 Min. Pause). Elektr. Reizung des Vorderlappens oder anderer dazu in Beziehung stehender Teile lieferte keine erkennbaren Mengen antidiuret. Substanz. Kontrollurin mit geringem Zusatz von *HH*-Extrakt hatte eine ähnliche Antiwrkg. wie die gleicher Voll. isoton. NaCl-Lsg. mit derselben Menge *HH*-Extrakt. (J. Physiology 107. 430—35. 30/9. 1948. Cambridge, Univ., Anatomy School.) Schulenburg. 4560

**G. W. Harris**, *Weiterer Beweis für die endokrine Funktion der Neurohypophyse.* Weitere Beweise für den Zusammenhang der Wrkgg. des *Hypophysenhinterlappenextrakts* (*HHE*) mit der endokrinen Funktion der Hypophyse (vgl. vorst. Ref.) werden erbracht durch die Möglichkeit, eine Sekretion der Drüse mit den gleichen Wrkgg. durch „natürliche" Reize hervorzurufen. So bewirkt intravenöse Injektion von *HHE* (50—500/1000 Einheiten) eine durch die Bauchdecke sichtbare Steigerung

der Peristaltik u. elektr. Reizung der Neurohypophyse eine gleichartige, wenn auch schwächere, Steigerung (in der Stärke von 100/1000 *HHE*-Einheiten) bei denselben Tieren. 50—500/1000 Einheiten *HHE* verursachen ferner eine Erhöhung des systol. Blutdrucks, während die Reizung der Neurohypophyse eine undeutliche Wrkg. in der Stärke von < 100/1000 Einheiten hervorruft; dagegen entspricht die oxytocinartige Wrkg. auf den Uterus der von 200—500/1000 Einheiten *HHE*. Die Beobachtung, daß die Neurohypophysen-Reizung die Sekretion eines im Vgl. zu unfraktioniertem *HHE* weniger drucksteigernden als oxytocinartig wirkenden Stoffes verursacht, wirft 2 Fragen auf: erzeugt die Neurohypophyse eine einzige Substanz mit verschied. Wrkgg., die als Ganzes an den Blutstrom abgegeben wird, oder gelangt sie in Form akt. Fragmente der Stammsubstanz je nach den biolog. Anforderungen in den Kreislauf? Orientierende Verss. sprechen gegen die „Einheits"-Theorie. (J. Physiology **107**. 436—48. 30/9. 1948.) Schulenburg. 4560

**François Contamin**, *Betrachtungen über die medullo-suprarenale Physiologie.* Allg. u. spezielle Betrachtungen über Entstehung, Wrkg.-Effekte u. Wrkg.-Mechanismus des *Adrenalins*. Betont wird der vorwiegend korrektive Charakter dieses Hormons; der Mechanismus seiner Sekretion scheint ausschließlich nervöser Art zu sein. (Semaine Hôpitaux Paris **24**. 2690—94. 6/11. 1948.) Klockmann. 4561

**R. Grandpierre, C. Franck** und **R. Lemaire**, *Einfluß der Änderungen in der Zusammensetzung der Atemluft auf die Wirksamkeit von Adrenalin.* Die Wirksamkeit des *Adrenalins* hängt von versch. Umständen ab: von den Eigg. des Flüssigkeitmilieus u. von der Erregbarkeit der Erfolgsorgane; Veränderungen in der Atemluft spielen eine bes. Rolle: $O_2$ u. $CO_2$ müssen im Blut in adäquaten Verhältnissen stehen. (J. de Physiol. **40**. 199—201. 1948. Nancy, Fac. de Méd., Lab. de physiol. Centre d'études.) Kunzmann. 4561

**Henri Hermann, J. Chatonnet** und **J. Vial**, *Adrenalin und Muskelarbeit.* Während der Tetanisierung durch Faradisierung ändert sich der arterielle Druck. Kleine Mengen *Adrenalin* (I) (einige $\mu$g bei einem Hunde von 20 kg) verlieren 2—3 Min. nach der Tetanisierung teilweise, nach 4—5 Min. vollständig ihre hypertensive Wrkg., nach Unterbrechung der Tetanisierung stark. Ähnlich bei großen Dosen (10—15 $\mu$g). Mit der Faradayreizung kann man die tetanisierende Wrkg. des *Strychnins* ersetzen. Längere Muskelarbeit verringert die hypertensive Wrkg. des I, die bei Dosen von einigen $\mu$g vollständig unterdrückt werden kann. (J. de Physiol. **40**. 217—19. 1948. Lyon, Inst. de Physiol. Fac. de Méd.) Kunzmann. 4561

**Henri Hermann, J. Chatonnet** und **J. Vial**, *Änderungen der Adrenalinwirkung durch Muskelarbeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Am geeignet vorbereiteten, muskelbeanspruchten Hund wurde festgestellt, daß die n. Drucksteigerung nach physiol. Dosen von *Adrenalin* (I) in der 1. Min. nach Einstellung der Arbeit stark vermindert oder sogar aufgehoben ist u. ihren Anfangswert langsam erst wieder in den folgenden 5—7 Min. erreicht. Während der Arbeit tritt bis zum Ende der 2.—3. Min. ein Rückgang der I-Wrkg. auf, der von der Stärke u. Dauer der Muskelkontraktionen abhängt. Die Ursache dafür kann man in Stoffwechselprodd. bei der Muskelarbeit erblicken, die entweder die Reaktionsfähigkeit der Blutgefäße gegen I herabsetzen oder dieses selbst inaktivieren. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **142**. 977—80. Aug. 1948. Lyon, Fac. de méd., Inst. de physiol.) Schulenburg. 4561

**B. Minz**, *Die Reaktionsfähigkeit von Effektorzellen auf chemische Überträgerstoffe. Adrenalin* (I) wie *Acetylcholin* bringen den Kaninchenuterus zur Kontraktion, die Wrkgg. beider sind durch *Eserin* zu steigern, durch *Atropin* zu hemmen. Die *Adrenalin*-Wrkg. allein wird durch *Yohimbin* reduziert. 30—50 $\gamma$ *Östrin*, 1—10 mg *Testosteron*, *Progesteron* u. *Desoxycorticosteron* machen den zunächst für beide Synergisten unempfindlichen Uterus junger oder ovarialektomierter Tiere empfindlich. — Während n. Kaninchenuterus für 15—90 Min. in Tyrode von 37° suspendiert eine Substanz ins Bad abgibt, welche eine isolierte Darmpräparation zur Erschlaffung bringt, gibt der Uterus eines mit *Testosteron* behandelten Tieres eine tonussteigernde Substanz ab. — Wird unter denselben Bedingungen I zugegeben u. nach 15—40 Min. die Badflüssigkeit einem isolierten Meerschweinchenuterus zugegeben, so wird dieser ebenfalls kontrahiert, obwohl er sonst auf I erschlafft u. dieselbe Badflüssigkeit am Dünndarm noch die typ. I-Wrkg. zeigt. — Es wird angenommen, daß im Kaninchenuterus ein besonderes Agens ist, das die paradoxe Rk. des I herbeiführt. (Nature [London] **162**. 254—55. 14/8. 1948. Paris, Sorbonne, Labor. de Physiol. générale.) Jung. 4561

**W. Menzel** und **I. Othlinghaus**, *Inversion des Blutzuckertagesrhythmus durch Percorten.* Die große Bedeutung der Nebennierenrinde bei der Auslösung der Leber- u. Kohlehydrattagesrhythmen veranlaßte Unterss. über die Wrkg. von Nebennierenrindenhormon auf den Tagesrhythmus von Blutzucker, rectaler Temp., Pulsfrequenz u. Diurese bei 2 Kranken (1 Cholangitis, 1 Lymphdrüsentuberkulose) u. 2 n. Individuen. Die 4 Personen zeigten bei Bettruhe u. gleichmäßig verteilter Nahrungs- u. Flüssigkeitszufuhr im Durchschnitt von 10 Unterss. den bekannten Blutzuckerverlauf mit Maximum um 14 u. Minimum um 2 Uhr. *Percorten* (ölige Lsg. intramuskulär, Glucosid intravenös, Kristallimplantat) führt bei Verabreichung zu versch. Tageszeiten zu einer Inversion der Blutzuckerkurve mit Minimum am Vormittag u. Maximum 2 Uhr nachts, u. zwar trat in 12 von 13 Unterss. ein ungewöhnlicher Blutzuckeranstieg zwischen 20—23 u. 5 Uhr ein, d. ist die Zeit, in der gewöhnlich das Tagesminimum liegt. Rectaltemp., Pulsfrequenz, Menge u. spezif. Gewicht des Harns änderten sich nicht. (Dtsch. med. Wschr. 73. 326—29. 13. 8. 1948. Tübingen, Univ., Klin.) Langecker. 4561

**B. Chauchard**, **P. Chauchard** und **H. Mazoué**, *Die Wirkung des Acetylcholins und des Adrenalins sowie ihrer Antagonisten (Atropin und Yohimbin) auf die nervöse Erregbarkeit der Ratte.* Die Erregbarkeit des zentralen u. peripheren Nervensyst. der Ratte wurde durch Messung der Chronaxie festgelegt. Im Anschluß an Gabe von *Adrenalin* (I) *Atropin* (II), *Acetylcholin* (III) u. *Yohimbin* (IV) vermindert sich zunächst die Chronaxie, dann steigt sie bei I, III u. IV über die Norm an, während sie bei II erniedrigt bleibt. Der Effekt kann durch Narkose verhindert werden. Wird die Gabe täglich wiederholt, so stellt sich nach 2—3 Tagen eine anhaltende Änderung des Reaktionsvermögens ein: I u. II vermehren, III u. IV vermindern dabei die Chronaxie. Die Wrkg. von I u. II einerseits wie III u. IV andererseits ist additiv, die Wrkgg. von I bzw. II sind durch III bzw. IV zu vermindern oder aufzuheben. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 131—32. Febr. 1948.) Jung. 4561

**Th. Gayet-Hallion** und **D. Quivy**, *Bemerkungen zur Bestimmung des Adrenalins durch Perfusion des Froschherzens.* Vff. prüften die Auswertung von *Adrenalin* nach Thompson, indem sie auf das Froschherz abwechselnd eine best. Menge des gleichen Wirkstoffs u. mehrere Dosen einer Lsg. unbekannten Titers einwirken ließen u. aus der Zunahme der Kontraktionsstärke auf die relative Stärke der unbekannten Lsg. u. die Art der auftretenden Fehler schlossen. Die Adrenalinmenge lag zwischen 0,5 u. 1 $\gamma$ je Perfusion. Die Ergebnisse sind jedoch aus unbekannten Gründen ungenauer als beim Novocain (Abweichungen bis 10%). Vff. ziehen daher die klass., statist. verbesserte Technik, die Messung der Blutdrucksteigerung beim Hund, vor. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 915—16. Juli 1948.) Schulenburg. 4561

**A. A. Woitkewitsch**, *Die Abhängigkeit der Reaktion der Meerschweinchenschilddrüse auf Thioharnstoff vom Zustand des Hypophysen-Schilddrüsenkomplexes.* Trächtige Meerschweinchen erhielten 3—20 Tage vor dem Werfen *Thiouracil* (I) (1% der Trockendiät). Die Schilddrüse von Weibchen war im wesentlichen n., jedoch stand die der Jungen in direkter Abhängigkeit von der Dauer der I-Zufuhr. Bei 10-tägigen I-Gaben an die Muttertiere zeigten die Schilddrüsen der Jungen mehr als das doppelte Gew. der Norm u. eine ca. 27%ig. Abnahme des Gesamtkörpergewichts. Histolog. lag eine Überfunktion der Schilddrüse vor. Die Veränderungen waren geringer als die bei jungen Hunden oder Ratten beobachteten. Die hyperplast. Veränderungen in den Schilddrüsen der Jungtiere erreichten 10 Tage nach der Geburt ein Maximum. Die typ. Überfunktion der Schilddrüse kann durch I-Gaben am Ende der Trächtigkeits- oder während der Laktationsperiode hervorgerufen werden. Injektion kleiner Mengen (0,2 $cm^3$/täglich) von Schilddrüsenhormon (II) bei erwachsenen sterilen Meerschweinchen (5 Tage lang), nach dem 2. Tag gefolgt von einer 10 tägigen Verfütterung von I (1% der Trockendiät), bewirkte einen 60—80%ig. Anstieg des Schilddrüsengew. über die Norm, während II allein nur eine 20—35%ig. Erhöhung hervorrief. Junge Tiere wurden durch eine derartige kombinierte Behandlung stärker beeinflußt als ältere. Der hypophysäre Schilddrüsenkomplex ist beim Meerschweinchen gegen Ende der Embryonalperiode anscheinend vollständig differenziert. Im Zeitpunkt der Geburt ist die thyreotrope Aktivität der Hypophyse nicht groß u. nimmt dann noch weiter ab. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 1113—16 21/8. 1948. Alma-Ata, Kasach. Med. Molotow-Inst.) K. Maier. 4562

**Samuel A. Matthews** und **Dietrich C. Smith**, *Konzentration von radioaktivem Jod in der Schilddrüse des Papageifischs Sparisoma Sp.* Wie die Vss. mit Hilfe von

Radiographie zeigen, besitzen die Sparisomen eine Schilddrüse in der Nähe der Kiemen. In ihrer Schilddrüse wird $^{131}J$ angereichert, sie wichen in dieser Eig. von den meisten Knochenfischen ab. Genaue Unterss. sind noch durchzuführen. (Amer. J. Physiol. 153. 222—25. 1. 5. 1948. Williamstown, Mass. Thompson Biol. Labor.) Heerdt. 4562

**J. Méhes** und **B. Berde**, *Vergleichende Untersuchungen über Metamorphose- und Stoffwechselwirkungen von Thyroxin und α-Dinitrophenol auf Kaulquappen.* An Larven von Rana esculenta konnte mit *Thyroxin* (I) ($1 : 10^9$—$1 : 10^6$) die bekannte, Metamorphose (II) beschleunigende Wrkg. erzielt werden. *α-Dinitrophenollösg.* (III) ($< 1 : 2 \cdot 10^6$) scheinen die II der Kaulquappen überhaupt nicht zu beeinflussen. Konz. zwischen $1 : 2 \cdot 10^6$ — $1 : 2 \cdot 10^5$ hemmen die II. Konzz. über 1 : 100000 wirken in wenigen Tagen, die über 1 : 50000 innerhalb einiger Std. tödlich. Wahrscheinlich wird die Entwicklungshemmung durch eine Umstellung in der Schilddrüsenfunktion durch III-Einw. verursacht. III-Verdünnung von 1 : 100000 u. 1 : 200000 haben weder positiven noch negativen Einfl. auf die durch I ($1 : 5 \cdot 10^7$) beschleunigte II der Quappen. I in Verdünnung von $1 : 10^7$ bis $1 : 10^8$ bewirkt — nach einer Latenzperiode von 24 Std. oder etwas mehr — eine bedeutende Zunahme des $O_2$-Verbrauches der Larven, die sogar einige Tage nach dem Aussetzen der I-Behandlung andauert. I-Lg. in Konz. von $1 : 10^6$ bis 1 : 400000, hat auch bei mehrtägiger Einwirkungsdauer auf den Stoffwechsel der Larven keinen Einfluß. Der $O_2$-Verbrauch von Larven, die monatelang mit I-Lsg. behandelt waren, zeigte dem der n. gegenüber keine bedeutende Abweichung. Wurden diese Larven nur für 24 Std. in ein I-Milieu gebracht, so konnte erheblicher Stoffwechselanstieg erzielt werden. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. 1. 408—23. 1947/48. ausgegeb. 15. 3. 1948.) Itzerott. 4562

**P. Peltola** und **M. Paasonen**, *Wirkung von Scopolamin auf den Grundumsatz von normalen und mit Thyroxin vorbehandelten Tieren.* Wiederholte Injektionen (zweimal tägl. 0,1–200 mg/kg) *Scopolaminhydrobromid* (I) (Merck) bei n. oder mit *Thyroxin* (II) (jeweils 2 mg/kg, Hoffmann-La Roche) vorbehandelten Ratten beeinflußten weder Körpergewicht noch Grundumsatz. Höhere Dosen von I führen zum Tod. I zeigte keinen entscheidenden Einfl. auf die durch II bedingte Anregung des Grundumsatzes u. der Gewichtsabnahme. Die Ansicht von Isskutz (Nordisk Med. 9. [1943.] 432), daß II durch Erregung auf die Stoffwechselzentren wirkt, kann nicht gestützt werden. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 26. 135—44. 1948. Helsinki, Univ., Pharmakol. Inst.) Kunzmann. 4562

**J. F. Sykes**, **T. R. Wrenn**, **L. A. Moore** und **J. W. Thomas**, *Wirkung der Energiezufuhr durch Thyreoproteingabe auf den Herzschlag bei Hyperthyreose.* Die Herztätigkeit kann nach statist. Material durch Hyperthyreose gelenkt werden. Durch Thyreoprotein scheint eine zunehmende Herztätigkeit erreichbar zu sein. (Amer. J. Physiol. 153. 412—16. 1. 6. 1948.) Rauschning. 4562

**L. de Gennes** und **G. Deltour**, *Synthetische Jodcaseine besitzen thyreoidale Eigenschaften bei der Behandlung von Hypothyreoidien.* 12 Myxödemfälle werden mit selbsthergestellten *Jodcaseinen* (I) (8,8—9,18% J) allein oder abwechselnd mit *Thyreoidin* oder *Thyroxin* mit Erfolg behandelt. Die Wirksamkeit der I hängt mit deren Herst. zusammen u. ist nicht abhängig von der chem. Zusammensetzung. (Ann. d'Endocrinol. 9. 223—34. 1948.) H. P. Fiedler. 4562

**B. Chauchard**, **P. Chauchard** und **H. Mazoué**, *Schilddrüse und neuromuskuläre Reizbarkeit.* Geprüft an Ratten, kann gezeigt werden, daß mit Hilfe der chronaximetr. Analyse, die die nach Thyreoidektomie u. nach *Thyroxin* (I)-Gabe auf den neuromuskulären App. ausgeübten Wrkgg. zu registrieren gestattet, die sich als I-Antagonisten bekannten Stoffe, bes. versch. *Vitamine* u. *Acetylcholin*, einwandfrei als solche identifizieren lassen. (Ann. d'Endocrinol. 9. 254—57. 1948.) H. P. Fiedler. 4562

**A. Chamorro**, *Experimentelle Darstellung von Knötchen einer cystenartigen Hyperplasie der Brustdrüse weiblicher Ratten, die durch schwache Dosen einer antithyreoidalen Substanz verursacht werden kann.* Subcutane Injektionen von *Propylthiouracil* in Dosen von 0,3—8 mg pro Tag (Versuchsdauer 10 Tage) bei 18—20 Monate alten weiblichen Ratten (Vers. mit je 2 bis 3 Tieren) ergaben in dem Zustand eines Hypothyreoidismus in den untersuchten Brustdrüsen Knötchen einer cystenartigen Hyperplasie, eine Aktivierung der Acini mammalis, begleitet von einer Milchsekretion, wobei das gemittelte Gewicht der Schilddrüse je nach Dosis von 0,3—8 mg auf 33 mg ansteigt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 426—28. April 1948.) W. Engel. 4562

**B. Minz** und **Odette Thibault**, *Über die zweiphasische Adrenalinreaktion des Thyroxin-behandelten Darms.* Ausgehend von einer Zufallsbeobachtung an einem Kaninchen mit Schilddrüsentumor wurde festgestellt, daß ein unter übermäßiger *Thyroxin* (I)-Einw. stehender Kaninchendarm bei gleichzeitiger Gabe von *Adrenalin* (II) u. Cholin zwar zunächst die Tonus- u. Rythmus hemmende Wrkg. des II zeigt, diese aber schnell in eine erhebliche Aktivierung übergeht. Es wird vermutet, daß I die Wrkg. des II auf die *Acetylcholin*synth. fördert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1380—82. Nov. 1948.) Jung. 4562

**B. Minz** und **Odette Thibault**, *Thyroxin und Adrenochrom.* (Vgl. vorst. Ref.) *Ascorbinsäure* (I) vermag am *Thyroxin* (II)-behandelten Darm die konjugierte Wrkg. des *Adrenalins* u. *Cholins* zu hemmen. Es hemmt übrigens diese konjugierte Wrkg. auch an n. Darm. *Adrenochrom* in geringen Dosen führt am Darm unter II zu einer sehr starken cholinerg. Wrkg., am Darm eines schilddrüsenlosen Tiers ist es ohne Effekt. Wird jedoch eine geringe Menge I zugegeben, so tritt eine Wrkg. auf. Auf Grund dieser Verss. wird die Wrkg. des II in seiner antioxydativen Fähigkeit gesucht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1382—85. Nov. 1948.) Jung. 4562

**Sam. Nordfeldt** und **Stig Hydén**, *Der Einfluß von thyreoaktivem jodiertem Casein auf das Wachstum von Mastferkeln.* Je 9—10 Ferkel erhielten als Zusatz zum Mastfutter 0,5—1,0 2,0 g/100 kg jodiertes Casein. Begonnen wurde mit 31 kg schweren Tieren, abgeschlossen wurden die Verss. bei 100 kg Gewicht. Bei Zusatz von 0,5 g liegt die Wachstumsrate 10—15% über der Norm, wenn die Tiere nach Belieben Nahrung aufnehmen können. (Kungl. Lantbrukshögskolans Ann. 15. 173—88. 1948. Schweden, Royal Agricultural College, Animal Res. Station u. Inst. of Animal Physiology.) Lüpnitz. 4562

**B. H. Ershoff** und **H. B. Mc Williams**, *Effekte des antithyreotoxischen Faktors der Leber auf Wachstum und Überleben von unreifen, mit starken Dosen von thyreoaktivem Material gefütterten Ratten.* Die Versuchstiere wurden mit einer vitaminhaltigen Diät mit oder ohne Zusatz von extrahiertem Leberrückstand gefüttert. Dazu wurde allen Tieren 0,5% getrocknete *Thyreoidea*, 50 mg/kg Diät *Thyroxin*, 0,1% *Thyreoglobulin* oder jodhaltiges *Casein* (0,25 oder 0,5%) gegeben. In allen Fällen bewirkte der Leberrückstand ein doppelt so großes Ansteigen des Körpergewichts. Die Überlebenszeit wurde durch die den Leberrückstand enthaltende Diät erheblich verlängert. Sie betrug bei Thyroxinzusatz in einer achtwöchigen Periode 100%, während sie ohne Leberrückstand nur 30% betrug. (Science [New York] 108. 632—33. 3/12. 1948. Los Angeles, Univ. of South. California.) Niemann. 4562

**Müller-Lenhartz**, *Wirkstoffe für die Gesundheit.* Besprechung der günstigen Erfolge, die in Finnland durch J-Zusatz zur Mineralsalzfütterung der Haustiere auf die Kropferkrankungen erzielt wurden. (Mh. Veterinärmed. 3. 127—29. Juli 1948. Leipzig. Univ., Inst. für Tierzucht u. Milchwissenschaft.) Kunzmann. 4562

**Müller-Lenhartz**, *Jod und Mineralstoffe in der Ernährung.* Die Gefahr einer J-Verarmung besteht, seit der jodreiche Chilesalpeter als N-haltiges Düngemittel nicht mehr verwendet wird. Heute muß bezweifelt werden, ob Menschen u. Haustiere genügend J zugeführt erhalten. Eine physiol. richtig zusammengesetzte, jodierte Mineralsalz-Futtermischung ist für das Tier unschädlich u. bewirkt keine Überdosierung von J in tier. Nahrungsmitteln (Milch, Eiweiß usw.) für den Menschen. Vf. empfiehlt die Herst. dieser Mineralsalzmischung auf Grundlage der in der Landwirtschaft anfallenden Knochen. (Dtsch. Landwirtsch. 2. 171. Nov./Dez. 1948.) Thomas. 4562

**Henri De Waele**, *Ein Pankreashormon mit dem Insulin entgegengesetzter Wirkung.* (Vgl. C. 1949. E. 1064.) Beschrieben wird die Gewinnung u. Herst. eines fettlösl. Kontra-Insulinhormons aus dem Pankreas, das im Blut zirkuliert u. in vitro unwirksam ist. Es mobilisiert die Zucker u. verhindert deren Ablagerung. Es wirkt ohne Anwesenheit von Schilddrüsenhormon u. auch bei Vers.-Tieren ohne Pankreas u. Nebennierenkapseln, u. bei Unterbrechung des Vagus u. Sympathicus. Es regt die Pankreasfunktion an, ohne giftig zu wirken (wie Alloxan). Demnach muß man künftig den Diabetes nicht nur vom Insulinmangel, sondern auch von Contrainsulinüberschuß her betrachten. Verss. werden fortgesetzt. (Arch. int. Physiol. 55. 209—35. Febr. 1948. Frankreich, Physiol. Labor. der Univ. Gand.) Weltzien. 4564

**G. M. Wauchope**, *Globin-Insulin: eine klinische Untersuchung.* Beobachtung von 366 Diabetikern verschied. Altersklassen in ambulanter Behandlung ergaben,

daß alle Typen durch eine Einzeltagesgabe von *Globin-Insulin* so zu beeinflussen sind, wie mit Protamin-Zink-Insulin u. in Kombination mit lösl. Insulin. Die einfache Verwendungsart bietet einen Vorzug. Das Globin-Insulin wird für unkomplizierte Fälle ambulanter Behandlung bes. empfohlen. (Brit. med. J. 1948. II. 191—94. 24. 7. 1948. Brighton.) Langecker. 4564

**Jakob Möllerström**, *Die 24-Std.-Rhythmik der Leberfunktion und der intermediäre Stoffwechsel. Eine die Diabetes-Pathogenese und ihre Behandlung betreffende praktische Anwendung.* Vf. weist auf die für den intermediären Stoffwechsel wichtige rhythmisch arbeitende Funktion der Leber hin. Er zeigt die Zusammenhänge zwischen gestörtem Glykogenaufbau u. Diabetes. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1693—95. 10/7. 1948. Stockholm.) Dörner. 4564

**Earl W. Sutherland** und **Christian de Duve**, *Ursprung und Verteilung des hyperglykämischen glykogenolytischen Faktors des Pankreas.* Pankreas, Magen- u. Darmschleimhaut von Hund, Schwein, Schaf, Rind u. Kaninchen wurde mit Hilfe der *Glykogen*-(I)-Mobilisierung von Leberschnitten auf ihren Geh. an *hyperglykäm.-glykogenolyt. Faktor* (II) untersucht. Es zeigte sich, daß der Geh. an II der Verteilung der Inseln im Pankreas parallel geht. Beim Hund war bes. viel II im Magenfundus vorhanden. Zerstörung des exkretor. Pankreasgewebes zeigte eine Zunahme von II pro Gewebemenge. Auch im Pankreas von Alloxan-diabet. Kaninchen war noch reichlich II vorhanden. Danach wird der I in den α-Zellen gebildet. (J. biol. Chemistry 175. 663—74. Sept. 1948. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Dep. of Biol. Chem.) Klingmüller. 4564

**Félix-Pierre Merklen, Paul Berthaux** und **Olivier Sabouraud**, *Wirkung eines Insulin-Blut-Gemischs auf die Glykämie des Hundes.* Die bei der Darreichung von Penicillin im Gemisch mit Eigenblut beobachtete Streckung der Wrkg. zeigte sich beim *Insulin* (I), gemischt mit Eigenblut ± Citrat u. Novocain, nicht. Im Vgl. mit reinem I trat zunächst eine schnellere Senkung des Blutzuckergeh., aber auch ein rascherer u. stärkerer Wiederanstieg über den ursprünglichen Spiegel hinaus ein (sek. Hyperglykämie). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 920—21. Juli 1948. Faculté de médecine, Lab. de pathol. experiment.) Schulenburg. 4564

**G. Mohnike**, *Klinische Erfahrungen mit insulinspritzenden Diabetikern.* Mitteilung von Erfahrungen u. Beobachtungen bei der stationären Kontrolle von 400 insulinspritzenden Zuckerkranken. Dauernde Zufuhr kleinster Mengen Insulin (I) ist am sparsamsten u. wirksamsten, da sich die Wrkg. der einzelnen Einheit I bei zunehmender Dosierung verringert. Im allg. hat Depot-I dem Alt-I gegenüber den Vorzug des langsameren u. ausgeglicheneren Eingreifens in den Stoffwechsel, wogegen Alt-I bei labilen Diabetikern exakter zu dosieren u. zeitlich genauer zu begrenzen ist. Eine abwechselnde Einspritzung mit Alt-I u. Depot-I ist gefährlich u. zu vermeiden. Die mehrmalige Injektion hat sich sowohl auf den Stoffwechsel als auch auf die Einsparung am günstigsten erwiesen. Das Verhältnis Morgenspritze/Abendspritze soll höchstens 2/1 sein, eine häufigere Einspritzung führt nach Ansicht des Vf. zu Stoffwechselverschlechterungen als Folge von Überschneidungen u. Summationen. Zu hohe I-Dosen beeinträchtigen den Stoffwechsel, da der Organismus sich an eine übersteigerte I-Menge gewöhnt. Bei kleinen I-Gaben ist Wert auf die Zuverlässigkeit der Kostführung zu legen. Ein Beweis für die gezüchtete Gewöhnung ist nach Vf. in dem Auftreten manifester Hypoglykämien nach Red. der I-Menge zu sehen. Ein mit der Red. einhergehender Gewichtsverlust, bedingt durch Wasserverlust des Organismus, kann durch Nebennierenrindenhormon (z. B. Percorten) behoben werden. Eine weitere Unterschreitung der nötigen I-Menge ist nicht zu verantworten. So betrug die mittlere Tagesdosis 37,7 E I bei einer Kost von 2135 Kcal mit 360 g Kohlenhydraten. Im allg. wird der I-Bedarf auch durch die Fett- u. Eiweißquote der Nahrung mitbestimmt, die I-Wrkg. ist bei einer an Fett u. Eiweiß ärmeren Nahrung am günstigsten. (Dtsch. med. Rdsch. 2. 501—10. 20/12. 1948. Greifswald-Garz/Rügen. Univ., Med. Klin. u. Poliklin./Diabetikerheim u. Forschungsinst. f. Diabetes.) Grau. 4564

**H. W. Hering**, *Hypoglykämische Zustandsbilder bei der Anwendung von Depotinsulinen.* Die hypoglykäm. Zustandsbilder bei der Anwendung von Altinsulin beginnen mit neuro-vegetativen Symptomen (Heißhunger, Schweiß, Gesichtsröte, Tachycardie, Zittern) u. werden rasch von Bewußtlosigkeit abgelöst, wodurch psychiatr. Symptome überdeckt werden. Der Anfall tritt in den ersten Std. ein u. verläuft dramatisch. Bei Anwendung von Depotinsulinen mit langsamerem Blutzuckerabfall kommen Gegenregulationen nur allmählich in Gang, u. erst die Unter-

zuckerung des Gewebes führt zu neurolog. u. ganz individuellen psychiatr. Erscheinungen. Die Anfälle treten erst nach Std., meist nachts auf. Die Behebung durch Zuckerzufuhr ist hier nicht so prompt zu erreichen wie bei Altinsulin. Die Hypoglykämie dauert oft Std., u. bei niedriger Kohlenhydratzufuhr gibt es Recidive. Bei hypoglykäm. gefährdeten Diabetikern ist eine Restglykosurie weniger gefährlich als cerebrale Schädigungen durch Hypoglykämie. (Ärztl. Wschr. 3. 312—15. 30/5. 1948. Würzburg.) Langecker. 4564

**L. Hédon, A. Loubatières** und **J. Macabies**, *Schnelle und verlängerte Wirkung eines Insulinpräparates — Diinsulin — beim depankreatisierten Hund. Diinsulin*, ein Pankreashormonpräp., dessen Wrkg.-Mechanismus zwischen dem des *Insulins* u. dem des *Insulinprotaminzink* steht, zeigt eine ebenso schnelle Wrkg. wie das Insulin, seine Wrkg. bleibt jedoch weitaus länger erhalten. (Ann. d'Endocrinol. 9. 177—79. 1948. Montpellier, Fac. de Méd., Labor. de Physiol.)
H. P. Fiedler. 4564

**R. H. Micks**, *Diabetisches Koma.* Die Behandlungsweise nach Root mit hoher *Insulin*dosierung im Frühstadium wird befürwortet. Die Magenfunktion muß überwacht werden. Nahrungsaufnahme durch den Mund darf in den ersten krit. Stdn. nicht erfolgen. Intravenöse Salzgaben sind in vielen Fällen, manchmal in hohen Dosen, erforderlich. Der K-Spiegel muß im Auge behalten werden. *Glucose* ist zuerst nicht notwendig, muß aber später gegeben werden, um Hypoglykämieattacken auszuschalten. (Brit. med. J. 1948. II. 200—03. 24/7.) Kunzmann. 4564

**P. Gley, R. Bénard** und **R. Goossens**, *Wirkung des Pankreas auf den Vernarbungsprozeß.* Gaben von insulinfreiem Pankreasextrakt, der die aus dem hypoglykäm. Hormon abtrennbare hypotensive Substanz enthält, stellt das n. Verhalten der durch Alloxandiabetes verzögerten Wundvernarbung wieder her. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1375—76. Nov. 1948.) Grau. 4564

**H. F. Hellauer** und **K. Umrath**, *Die cholinerge Natur von Sinneszellen.* Carotissinus von Hund u. Katze enthält ca. 0,007 $\gamma$ *Acetylcholin* mehr als ein entsprechendes Carotisstück. Ein erhöhter *Cholinesterasegeh.* ist ebenfalls nachweisbar. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 250. 704—05. 1948. Graz, Univ. Physiol. u. Zool. Inst.) Jung. 4569

**V. Aasted Frandsen**, *Untersuchungen über den Histamingehalt des Serums. Histaminase* (I) in vitro kann *Histamin* (II) zerstören. Die darmkontrahierenden Substanzen in Ultrafiltraten von Hundeserum werden durch I nicht angegriffen. Hundeserum kann bei 37° etwa 900 $\mu$g II pro Liter Serum in 24 Std. zerstören. Die Menge darmkontrahierender Stoffe (entsprechen 100—200 $\mu$g II Liter Serum) wird nach 24-std. Stehen bei 37° nicht vermindert. (Acta pharmacol. toxicol. [Köbenhavn] 4. 65—70. Kopenhagen, Univ., Medico-anatom. Inst.)
Fuhrmann. 4569

**E. I. Arschawskaja**, *Zum Mechanismus der Widerstandsfähigkeit des Organismus gegenüber der Wirkung von Histamin in verschiedenen Altersstufen.* Verss. wurden an 60 jungen (a) u. erwachsenen (b) Hunden durchgeführt. Es konnten zwei Altersgruppen mit jeweils verschied. Verh. gegenüber *Histamin* (I) festgestellt werden: bis $1^1/_2$ Monate u. darüber. Die tödliche Dosis für a übersteigt die für erwachsene Tiere um das 8—10-fache. Die a-Tiere reagieren mit Sinken des arteriellen Blutdrucks etwa auf die gleichen Dosen des I wie b. Doch verläuft das Absinken bei ihnen flach, bei b steil. Dieses Verh. bleibt auch dann, wenn der Schwellenwert des I um das 60—80 fache überstiegen wird. Im Gegensatz zu dem Verh. von b sinkt bei a der venöse Blutdruck dabei nicht. Auch die typ. Beschleunigung und Vertiefung der Atemtätigkeit fehlt bei a. Bei einer I-Dosis, die oberhalb von 8—10 mg pro kg liegt, reagiert a mit einem irreversiblen Schock. Der arterielle Blutdruck fällt nach u. nach beinahe bis Null, der Herz- u. Atemrhythmus wird sehr langsam. Diese Rk. dauert 30—60 Minuten. Die große Resistenz der a gegenüber I beruht auf den Besonderheiten der Rk. ihres Gefäßsystems. Diese schließen das Entstehen einer Gefäßanoxämie, die die Hauptursache des Todes bei b zu sein scheint, aus. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 34. 495—504. Juli—Aug. 1948. Moskau, Pädiatr. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor für Altersphysiol.)
du Mans. 4569

**V. Erspamer**, *Aktive Stoffe in den hinteren Speicheldrüsen von Octopoden.* 1. Mitt. *Ein enteraminähnlicher Stoff.* Bei der Aufarbeitung der hinteren Speicheldrüsen von *Eledone moschata* u. *Octopus vulgaris* werden Extrakte erhalten, die, geprüft am atropinisierten Uterus ovaricktomisierter Ratten, Enteramin-(I)-Wrkg. zeigen. Die

fragliche Substanz liegt in 2 Formen vor, Form *A* ist akt., Form *I* ist inakt., kann jedoch durch Behandlung bei $p_H$ 6—9 leicht in Form *A* umgewandelt werden; nur Form *A* wird von *Enteraminase* angegriffen. *Eledone moschata* enthält sehr viel I-ähnlichen Stoff, die Speicheldrüsen von *Octopus macropus* sind dagegen frei von I, wie auch kein I in Leber, Eingeweiden, Ovarien, Hoden u. Muskeln von *Eledone moschata* nachweisbar ist. (Acta pharmacol. toxicol. [Köbenhavn] 4. 213—23. 1948. Rom, Univ., Dep. of Pharmacol. & Naples, Biol. Centre of the Nat. Res. Council, Zool. Stat.) H. P. Fiedler. 4569

**V. Erspamer**, *Aktive Stoffe in den hinteren Speicheldrüsen von Octopoden.* 2. Mitt. *Tyramin und Octopamin* (*Oxyoctopamin*). (1. vgl. vorst. Ref.) Wird der aus den Speicheldrüsen erhaltene Extrakt mit *UV-Licht* bestrahlt, mit $H_2O_2$ oder *Tyrosinase* behandelt, wird eine Substanz erhalten, die, auf Beeinflussung des Blutdruckes von Kaninchen u. auch auf andere Weise geprüft, deutlich *Adrenalin* (I)-ähnliche Wrkg. zeigt, wobei Ggw. von *Cocain* die Wrkg. steigert u. Ggw. von *Ergotamin* eine Senkung herbeiführt. Es kann gezeigt werden, daß die Substanz nicht ident. ist mit I u. *Oxytyramin*, weshalb *Tyramin* als Stammsubstanz nicht in Frage kommt. Vf. nennt den Stoff *Octopamin* (II), der nach Bestrahlung *Oxyoctopamin* (III) u. damit die I-Wrkg. zeigende Substanz bildet. In seiner Wrkg. ähnelt III dem *Methyloxytyramin* bzw. dem *Epinin*, weshalb eine Identität des III mit dem *Methyltyramin* nicht ausgeschlossen ist. — II kann nur in den Speicheldrüsen von *Eledona moschata* in geringen Mengen nachgewiesen werden. *Octopus macropus*-Speicheldrüsen sind frei von II. (Acta pharmacol. toxicol. [Köbenhavn] 4. 224—47. 1948. Rom, Univ., Dep. of Pharmacol., & Naples, Biol. Centre of the Nat. Res. Council, Zool. Stat.) H. P. Fiedler. 4569

**Ikuyo Sakuraoka**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber* (*Yakriton*). 101. Mitt. *Antitoxinwirkung von Yakriton gegen Schlangengift; vorläufiger Bericht über Blutchlor und Prognose.* (100. vgl. Sato, Tohoku J. exp. Med. 46. [1944.] 252.) Das von Sato 1926 isolierte *Yakriton* (als Antitoxin wirkendes Leberhormon) findet in einer Konz. von $^1/_2$ R. A. U. (Rabbit-Ammonia-Units) als Serum gegen Schlangengift bei rechtzeitiger Injektion gute Verwendung, insofern als der hohe Blutchlorgeh., der bei Vergiftung sofort eintritt, durch Yakriton herabgesetzt wird u. die Prognose der Vergiftung durch den Blutchlorgeh. angezeigt werden kann. (Tohoku J. exp. Med. 49. 257—61. 11/10. 1948. [Orig. engl.] Sendai, Tohoku Imperial Univ., Faculty of Med., Dep. of Pediatrics.) Reichardt. 4569

**Haruka Umemura**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber* (*Yakriton*). 102. Mitt. *Wirkung von Yakriton auf die Chlorausscheidung im Urin.* (101. vgl. vorst. Ref.) Der Einfl. von *Yakriton* (I) auf die Chlorausscheidung im Urin von Kaninchen wurde untersucht. Die Kaninchen zeigten im Funktionstest nach Sato-Sakurada geringe Leberaktivität u. erhielten eine bestimmte Diät. Es wurde 5 oder 10 cm³ einer 5 oder 10%ig. NaCl-Lsg. subcutan eingespritzt. I wurde ebenfalls in Suspension in bestimmter Dosis subcutan verabfolgt. Vf. fand keinen Unterschied zwischen unbehandelten u. mit I gespritzten Tieren bei Verabreichung von NaCl-Lsgg. der angegebenen Konzz., dagegen war die Chlorausscheidung nach $NH_4Cl$-Gabe bei den mit I behandelten Tieren bedeutend höher als bei den unbehandelten. (Tohoku J. exp. Med. 49. 263–68. 11/10. 1948. [Orig: engl.] Sendai. Tohoku Imp. Univ., Faculty of Med. Dept. of Pediatrics.) Wolfgang Albrecht. 4569

**S. A. Raiko**, *Über die Bildung von Nichtfarbstoff-Eisen aus Hämoglobin in Gegenwart von Ascorbinsäure.* In Lsgg. von frischbereitetem krist. Hämoglobin (I) u. in verd. Hämolysaten (I-Geh. jeweils 1—1,5%) wurde nach versch. Zeiten u. verschied. Vorbehandlung das Nichtfarbstoff-Fe (II) bestimmt (Enteiweißung mit 20%ig. Trichloressigsäure). Der Ausgangsgeh. an II lag in Hämolysaten verschied. Tiere (Frosch, Kaninchen, Hund, Pferd) u. beim Menschen zwischen 1 u. 3% des Gesamt-Fe. Werden die Hämolysate bei 38° mehrere Tage inkubiert, dann steigt der II-Geh. langsam bis 3—5% an. Eine Beschleunigung der II-Bldg. erfolgt bei Zusatz von Milch-, Bernstein-, Glutamin-, Nicotin-, Phosphor- u. Salzsäure. Sehr viel wirksamer ist *Ascorbinsäure* III. In 48 Std. steigt der II-Geh. von ca. 0,05 mg% linear auf 0,65—0,75 mg% Fe an. Variiert der III-Zusatz zwischen 0,0005 u. 0,01 mol., dann steigt der II-Geh. nach 48 Std. von 0,14 auf 0,9 mg% an. Parallel zur I-Spaltung nimmt die III Menge ab. Da bei der II-Oxydation in I kleine Mengen $H_2O_2$ nachgewiesen wurden, erfolgten Verss. mit $H_2O_2$-Zusatz u. mit SH-Glutathion (mögliche $H_2O_2$-Quelle). Beide Zusätze zeigten jedoch nur einen Bruchteil der Wrkg. von III. Die letztere scheint also bei der Hämoglobinspaltung sowohl an der

Bldg. von Choleglobin als auch an dessen Spaltung unter Fe-Freisetzung beteiligt zu sein. (Биохимия [Biochimia] 13. 179—84. März/April 1948. Militärmed. Kirow-Akad., Lehrstuhl für biol. Chemie.) Franke. 4572

**A. Beaumont**, *Beitrag zur Untersuchung der Hämoglobinumwandlung bei Gastrophilus intestinalis.* Vf. beschreibt die Entstehung u. Umwandlung des *Hämoglobins* (I) in den einzelnen Entwicklungsstadien von *Gastrophilus intestinalis.* Das im 1. Stadium auftretende I wird vom I des Wirtstieres abgeleitet; durch geringe chem. Umwandlungen erhält es andere physicochem. Eigenschaften. Im 2. Stadium findet eine I-Synth. statt, die im 3. wieder zurückgeht. Mit der Verpuppung erfolgt eine Umwandlung von I in *Biliverdin* unter Freiwerden des I-*Eisens* u. unter Grün- bzw. Schwarzfärbung der Ablagerungsorgane. Bei der ausgewachsenen Fliege ist I nicht mehr nachweisbar. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1369—71. Nov. 1948. Sorbonne, Lab. d'Anat. et d'Histolog. comp.) Schulenburg. 4572

**J. Clifford Stickney, David W. Northup** und **Edward J. van Liere**, *Blutzucker und Glucosetoleranz während der Anoxämie beim Hunde.* 90 gesunde Hunde, die niemals in einer Anoxie gewesen waren, wurden nach 20 Std. Fasten in einer Unterdruckkammer verschied. Höhen ausgesetzt. Die Anpassungszeit betrug zu Beginn 70—160 Sek., am Ende 20—25 Sek. Das Blut aus der Vena saph. wurde auf *Glucose* (I) u. Hämoglobin untersucht. 7 Hunden wurde zur Toleranzbest. 1,5 g pro kg I als 25%ig. Lsg. intravenös injiziert. — Bei einer Höhe von 24000 Fuß trat zuerst Hyperglykämie auf, die bei weiterer Steigerung noch zunahm. Die Hyperglykämie war von der Expositionszeit abhängig; bei einer Höhe von 28000 Fuß war das Maximum nach 30 Min. erreicht, u. I fiel wieder ab. Hämoglobin nimmt auch, ohne größere Korrelation zu I, ab. Die Toleranz für I war bei 28000 Fuß signifikant erniedrigt. (Amer. J. Physiol. 154. 423—27. 1. 9. 1948. West Virginia Univ., School of Med., Dep. Physic.) Klingmüller. 4572

**Wilhelm Geissen** und **Bruno Schuler**, *Klinische Untersuchungen über den Cholesteringehalt des Blutes.* 2. Mitt. *Tuberkulose, Rheumatismus.* (1. vgl. C. 1948. E. 80.) Akute exsudative Stadien rheumat. Erkrankungen, aber auch klin. gesunde Herdträger zeigen erniedrigte *Serumcholesterin*werte, bei Heilung oder Übergang in chron. Prozesse steigen sie wieder an. Häufiger als bei anderen Infektionen ist eine relative Esterverminderung nachweisbar. Beziehungen zur Blutkörperchensenkung bestehen nicht, ebensowenig zur Körpertemperatur. — Entsprechend weisen akute exsudative tuberkulöse Prozesse niedere, produktive u. chron. Prozesse n. Werte auf. (Dtsch. Arch. klin. Med. 193. 496—511. 1948. Bonn, Med. Univ.-Klinik.) Jung. 4572

**Siegfried Niedermeier**, *Pentdyopent und Leukopoese. Pentdyopent* (I) nimmt als Propentdyopent (nicht red. Form von I) im Blutfarbstoffwechsel eine zentrale Stellung ein. Es entsteht biol. aus Derivv. vor allem in der Niere, der der Katalaseschutz fehlt. Als genet. Vorstufe des *Mesobilifuscins* hat es ein positives Redoxpotential u. kann katalysierend im Regulationsmechanismus des Hämoglobin-Stoffwechsels eingreifen. *Urobiline* geben mit $H_2O_2$ zum Unterschied von *Stercobilin* die I-Reaktion. Bei der Anaemia perniciosa schwindet I aus dem Harn. Nach Verabreichung von selbst dargestelltem I (30—40 $cm^3$ in Propentdyopent umgewandeltes Blut) durch 2—3 Tage hindurch bessert sich bei gleichbleibendem roten Blutbild das weiße, es steigen die Segmentkernigen an u. die Lymphozyten fallen ab. Auch Leukopenien nach Sulfonamiden sprechen an. Es wird auf analoge C-Vitaminwkgg. hingewiesen u. dem I eine Bedeutung bei der Leukopoese zugeschrieben. Das Ausbleiben von *Urobilinogen-* u. I-Bldg. wird durch die Anacidität u. damit hochwandernde Darmbakterienflora, Redoxmangel u. Resorptionsstörungen erklärt. (Ärztl. Forsch. 2. Nr. 9/10. Arbeits- u. Problember. 41—42. 25/5. 1948. Düsseldorf, Marinehosp.) Langecker. 4573

**R. Stodtmeister** und **P. Büchmann**, *Über hyperchrome Verlaufsformen bei Eisenmangelanämien.* Es wird über einen Fall von essentieller hypochromer Anämie (achyl. Chloranämie) berichtet, der abweichend von dem gewohnten klin. Bild einen hyperchromen Charakter zeigte u. diesen auch während einer erfolgreichen *Fe*-Therapie konstant beibehielt. Perniziöse Anämie konnte infolge des extrem niedrigen Bilirubinwerts im Blutserum u. des Fehlens einer megaloblast. Erythropoese nach dem Knochenmarksbefund ausgeschlossen werden. Zur Erklärung dieser Anomalie wurde eine Überlagerung von 2 pathogenet. Faktoren angenommen. Der therapeut. Erfolg einer energ. Fe-Behandlung sprach für das Dominieren einer Fe-Mangelanämie in Verb. mit einer aplast. Anämie, mit der sich der nicht erniedrigte Fe-

Spiegel zwanglos vereinbaren läßt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 193. 398—402. 1948. Heidelberg, Univ., Med. Klinik.) Schulenburg. 4573

**Jacques Polonovski, Marguerite Faure** und **Michel Macheboeuf**, *Über den Niederschlag, der sich im Verlauf der Serumalterung bildet.* Entgegen der geltenden Annahme, bei dem Nd., welcher sich aus Humanserum während der Aufbewahrung bildet, handele es sich um phosphorsaure Calciumsalze, wurde festgestellt, daß die 0,367 g Nd., welche aus 4 Liter 8 Jahre altem Serum abzentrifugiert waren, 0,58% P, 2,4% N, 17,3% unverbrennbaren Rückstand u. 5% Ca aufwiesen u. folgende Stoffe enthielten: Cholesterin, gesätt. Fettsäuren (Mol.-Gew. zwischen Stearin- u. Palmitinsäure), denaturiertes Eiweiß, Ca, P, Fe, Si, B, Carbonate u. Phosphate; einige dieser Elemente mochten aus dem Glas der zur Aufbewahrung des Serums dienenden Ampullen stammen. Die Fettsäuren u. die Phosphorsäure waren möglicherweise aus Phosphatiden unter Einw. einer Lecithase entstanden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1420—22. 20/12. 1948.) W. Brandt. 4574

**A. Fischer, C. Sellei** und **M. Bretán**, *Anomales Serumprotein bei parenchymatischen Leberkrankheiten.* Bei Fraktionierungsverss. mit verschied. A.-Konzz. u. bei niedriger Temp. (5—10°) ergab n. Serum nur Fällungen mit A.-Konz. höher als 20%, während Seren von Leberkranken solche mit 5—10% A. geben. Beim Verdünnen des A. mit 0,9—10%ig. NaCl-Lsg. oder wenn bidest. W. ohne A. zugesetzt wurde oder wenn das $p_H$ des verd. A. weniger als 5,5 beträgt, erfolgte keine Fällung. Die mit 10% A. gefällte Proteinfraktion ist unlösl. in 0,9%ig. NaCl-Lsg., sie wird teilweise gefällt durch 30%ig. u. vollständig durch 50%ig. Ammonsulfatlösung. Gesätt. NaCl-Lsg. fällt den größten Teil des Proteins. Der isoelektr. Punkt ist etwa bei $p_H$ 5,5, der *Tryptophan*geh. zwischen 3,0—3,8%. Der Anteil der Fraktion macht 30—50% des gesamten Globulins des Krankenserums aus. Die gereinigte Fraktion gibt positive Gold-, Benzoin- u. Takatark. von gleicher Stärke wie das Serum selbst. Das zurückbleibende Protein gibt keine Kolloidreaktionen. Die Wrkg. der isolierten Fraktion auf die Thymoltrübung ist etwas geringer als die durch das Serum verursachte. Die Weltmann-Rk. mit der isolierten Fraktion führt zur Koagulation in Ggw. von $0{,}1^1/_{00}$ $CaCl_2$, wohingegen beim Serum Mengen von 0,2 bis $0{,}4^1/_{00}$ erforderlich sind. (Nature [London] 162. 1002. 25/12. 1948. Budapest, Univ., II. Med. Klinik.) Lang. 4574

**M. Noverraz** und **P. Schneider**, *Bestimmung der Diastaseaktivität des Blutes.* Die Diastaseaktivität des Blutes oder Serums wird mit Hilfe der nach Hagedorn-Jensen titrierten Zuckerbldg. bestimmt. Die verringerte Aktivität des Gesamtblutes ist nicht auf ein Glykolysevermögen der Zellen zurückzuführen, sondern beruht quantitativ auf dem ca. 30% des Vol. einnehmenden inakt. Zellvolumen. Serum ändert bei 24std. Aufbewahrung auf Eis seine Aktivität nicht. Als Maß der Aktivität wird vorteilhaft die Steigerung des Red.-Vermögens (in mg Zucker bestimmt) während einer Std. angegeben. Als Normalwerte ergaben sich 190—390 mg-% je Stunde. — Eindeutig erhöhte Werte (bis 900 mg-% je Std.) ergaben sich bei akuter Pankreatitis, bei anderen Erkrankungen nur gelegentlich. Sehr niedere Werte (96 bis 4 mg-% je Std.) enthält das Retroplacentarblut, sie steigen beim Neugeborenen dann im Verlauf von 6—24 Monaten auf die Norm. (Schweiz. med. Wschr. 78. 898—903. 18/9. 1948. Basel, Med. Univ.-Poliklinik.) Jung. 4574

**Charles C. Price, David H. Read, Thomas J. Bardos** und **Chiadao Chen**, *Die Isolierung einer Substanz mit Rh-Haptenaktivität.* — Aus dem Ätherextrakt aus Rh-positiven roten Blutzellen, der *Rh-Hapten* enthält, isolieren Vff. durch Ausfällen der Phospholipide mit Ae. + Aceton u. Chromatographie aus pentangesätt. 95%ig. $CH_3OH$ an $SiO_2$ neben Cholesterin reines *Hapten*, $C_{12}H_{18}O_5$, glitzernde Nadeln aus Pentan + Ae. oder Pentan + Chlf., F. 156,9—157,2°; $\lambda_{max}$ 2220 Å (log $\varepsilon$ 2,38), $\lambda_{max}$ 2350—2450 Å (log $\varepsilon$ 2,74; Alkali); hat saure Eigg.; gibt keine Fe-Rk., kein Semicarbazon u. ist nicht acetylierbar. — Der Cholesterinextrakt enthält ein weiteres neutrales Hapten, bisher nicht isoliert, mit einer Aktivität in Lsg. von 1 : 100000. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3527—28. Okt. 1948. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Chem.) Lehwald. 4574

**D. Quivy** und **Ivan Bertrand**, *Vergleichende Untersuchung einiger Antikoagulantien.* In vitro wurden folgende antikoagulierende Dosen in Mikrogramm gefunden. *Heparin* 1, *Cobragift* 3—4, *Liquoid* 10, *Protamin* (Salmin) 15, *Acetylcholin* 50, $CdSO_4$ 50, *Novirudin* 50, *Trypanblau* 100, $K_4Fe(CN)_6$ 100, „*Chlorazol fast pink*" 100, $\alpha$- u. $\beta$-*Glycerophosphat* 4000. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit der Antikoagulantien wurde gemessen. Als Aktivator wurde *Cerastesgift* zu Verss. heran-

gezogen. Weitere Verss. wurden in Ggw. von *Thrombokinase* ausgeführt. (J. de Physiol. 40. 283—86. 1948. École pratique des Hautes Études, Lab. de Physiol. path.)
Kunzmann. 4574

**I. M. Chak** und **K. V. Giri**, *Regeneration der Prothrombinaktivität durch Kohlendioxyd.* (Vgl. C. 1947. 1864). Der beim Lagern auftretende Aktivitätsverlust des *Prothrombins* im Plasma kann durch $CO_2$-Durchleitung (I) rückgängig gemacht werden. Dabei hat I keinen direkten Einfl. auf das Enzym, sondern schaltet die Wrkg. von bei der Lagerung entstehenden Inhibitoren (II) aus. Die II sind ultrafiltrabel u. der Rückstand nach Ultrafiltration, der das Enzym enthält, zeigt hinsichtlich Aktivität vor u. nach I keinen Unterschied. Enzym, mit I-behandeltem Ultrafiltrat versetzt, ergibt eine höhere Aktivität als mit unbehandeltem Ultrafiltrat. (Nature [London] 161. 354—55. 6/3. 1948. Bangalore, Indian Inst. of Science.)
Langecker. 4574

**P. Nolf**, *Herstellung und koagulierende Eigenschaften von Thrombozym.* Man verd. Oxalatplasma vom Pferd mit 16% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, fügt NaOH-Lsg. tropfenweise bis zu $p_H$ 10 zu, läßt 1 Std. bei 0° einwirken, zentrifugiert u. wäscht 3mal bei 0° mit NaOH-Lsg., suspendiert in dest. W. u. bringt das $p_H$ mit $H_3PO_4$ auf 7. Das Phosphatplasma enthält als Koagulationsfaktor das Thrombogen. Durch Änderung des $p_H$ lassen sich Thrombogen u. Thrombozym trennen. (Arch. int. Physiol. 55. 288—89. Febr. 1948. Belgien, Brüssel, Med. Stiftung Königin Elisabeth.)
Weltzien. 4574

**Paul Gibson**, *Salicylsäure bei Koronarthrombose.* Bis weitere Beobachtungen über *Dicumarin* vorliegen, wird bei Koronarthrombose Salicylsäurebehandlung vorgeschlagen. (Lancet 254. 965. 19/6. 1948. Torquay.)
Kunzmann. 4574

**C. E. Davies**, *Ein Fall einer verschleppten Dicumarinintoxikation.* 10 Tage nach Verabreichung von insgesamt 2400 mg *Dicumarin* wurde Intoxitation festgestellt. Durch Bluttransfusion konnte das Blut normalisiert werden. Auf einen von Thorensen (Lancet 43. [1947] 421) berichteten Fall wird hingewiesen. (Brit. med. J. 1948. II. 943. 27/11. 1948. Sheffield, Univ. Dep. of Med.)
Kunzmann. 4574

**J. O. Shircore**, *Refraktorische Eisenmangelanämie.* Hinweis auf die Behandlung der Anämie mit *Fe-Arsanilat.* (Brit. med. J. 1948. I. 1207. 19/6. Fort Johnston, Nyassaland.)
Kunzmann. 4575

**Siegfried Niedermeier**, *Zur Frage der perniciösen Anämie.* Bei der *perniciösen Anämie* (II) liegt eine gestörte Ausnützung der *Folsäure* (I) vor infolge Fehlens des *intrinsic-Faktors*, eines Ferments mit spezif. Spaltfunktionen. I als solche ist nicht der *extrinsic Faktor*; dagegen spricht die hohe Erhaltungsdosis von 2 mg/Tag, sondern I wirkt nur als Katalyt, u. der Antiperniciosa-Faktor (III) ist entweder ein Makromol. mit Folsäure als prosthet. Gruppe oder ein wirksames Deriv. von I. Bei Fehlen des *intrinsic-Faktors* ist die Aufspaltbarkeit gewisser Fermente nicht möglich u. es müssen sich diese Umstände auch durch das Fehlen anderer Wirkstoffe für den Fermentaufbau äußern. Es sind daher die Störungen bei II viel komplexerer Genese; so spricht z. B. das Zungenbrennen auf *Lactoflavin* u. *Nicotinsäure* an. Polyneurit. Erscheinungen der II reagieren auf *Aneurin*. Es gibt bei II Eisenresorptionsstörungen, der *A-Vitamin*spiegel ist erniedrigt. Es wird angenommen, daß bei II eine gewisse Schwäche des Redoxsyst. besteht infolge Mangels des Castle-Ferments, was sich auch in der Achylie sowie in dem Schwinden des Pentdyopents aus Blut u. Harn äußert. Infolge Mangel an Zellfermenten scheint eine bes. Gefährdung durch cancerogene Stoffe vorzuliegen. (Ärztl. Forsch. 2. Nr. 9/10. Arbeits- u. Problember. 42—43. 25/5. 1948. Düsseldorf. Marine-Hosp.)
Langecker. 4575

**Hans Goldeck** und **Peter Siegel**, *Die 24-Stunden-Periodik der Blutreticulocyten unter vegetativen Pharmaka.* Zur Frage einer vegetativen Beeinflußbarkeit der Erythrocytenausschwemmungen aus dem Knochenmark untersuchten Vff. bei 5 Patienten mit perniciöser u. hämolyt. Anämie auf dem Optimum der Reticulocytenkrise den 24-Std.-Rhythmus der Blutretiklozyten 1 Tag lang. Hieran schloß sich ein *Ephetonin*(I)-Tag an. I als sympathicomimet. Stoff wurde alle 3 Std. 30 Min. vor Blutentnahme in einer Gesamt-Tagesdosis von 0,2 g verabreicht. Nach einem Ruhetag folgten dann Reticulocytenzählungen bei 24std. Dauerwrkg. des parasympathicomimet. Doryls (II) (Gesamtdosis: 5 $cm^3$). Bei allen Patienten wurde der physiol. 24-Std.-Rhythmus der Erythrocytenausschwemmung erneut bestätigt gefunden. I u. II erwiesen sich aber nicht als Antagonisten, sondern bewirkten beide einen Reticulocytenanstieg nur mit unterschiedlicher Dauer u. Schnelligkeit des

Eintretens der Wirkung. Bei beiden fällt auch wegen der schon vorher in die Blutbahn geworfenen Retikulocyten der Gipfel am späten Abend aus, aber das nächtliche Tief gegen 2 Uhr bleibt erhalten. Dieses läßt sich jedoch durch das schneller wirkende I durchbrechen, nur kehrt die Kurve nach kurzem bedeutenden Anstieg bald wieder zu dem physiol. Tief zurück. Die vegetativen Pharmaka besitzen also in diesem Falle eine amphotrope Wrkg. auf die period., endogenen Schwankungen der Blutretikulocyten. (Ärztl. Forsch. 2. 245—48. 25/8. 1948. Hamburg-Eppendorf, II. Med. Univ.-Klinik.) U. Jahn. 4575

**Kurt Hausmann**, *Über Anahämin, Folsäure und einen dritten Leberstoff in der Behandlung perniciöser Anämien.* Es werden Verss. mitgeteilt, bei denen 13 Patienten mit perniciöser Anämie u. ein einheim. Spruefall mit Anahämin (I), 7 Patienten mit perniciöser Anämie u. eine symptomat. Sprue mit täglich 10—30 mg natürlicher *Folsäure* (II) (Mulli, Uvocal-Werke, Hamburg) u. 13 perniciöse Anämie-Fälle mit ungereinigten Leberextrakten behandelt wurden. Es gelang, durch die beiden einzelnen Fraktionen den völlig gleichen Effekt wie durch ungereinigte Präpp. (*Campolon*) zu erzielen. Behandlung von 7 perniciöse Anämie-Fällen mit einer I- u. II-freien Lebersubstanz (hergestellt von Mulli, Uvocal-Werke, Hamburg), vom Vf. als „*Leberstoff* III" bezeichnet, beseitigte die perniciöse Knochenmark-Panmyelopathie in kurzer Zeit u. erreichte einen Anstieg von Hämoglobin, Erythrocyten, Leukocyten, Thrombocyten, Aufhören der Hämolyse u. völliges subjektives Wohlbefinden der Patienten. Verss. an Harn von unbehandelten u. behandelten Perniciosapatienten über die Wachstumswrkg. des Harnes gegenüber *Lact. casei* führen Vf. zu der Vermutung, daß der kranke Organismus nach Zugabe des „Leberstoffes III", II zu synthetisieren oder aus Nahrungsstoffen freizusetzen vermag. Weitere Verss. über den „Leberstoff III" u. das Zusammenwirken der bisher bekannten antianäm. Substanzen werden in einer ausführlichen Veröffentlichung angekündigt. (Dtsch. med. Wschr. 73. 203—04. 14/5. 1948. Hamburg, I. Med. Klinik des allg. Krankenhauses St. Georg.) Schormüller. 4575

**J. C. Patel**, *Der kristalline Antiperniciosafaktor bei der Behandlung von zwei Fällen tropischer makrocytärer Anämie.* 2 Fälle von trop. makrocytärer Anämie sprachen auf Behandlung mit 80 $\gamma$ krist. Antiperniciosafaktor (Lester Smith) gut an. (Brit. med. J. 1948. II. 934—35. 27/11. 1948. Bombay, Ind. Singhal. Hindu-Hosp.) Kunzmann. 4575

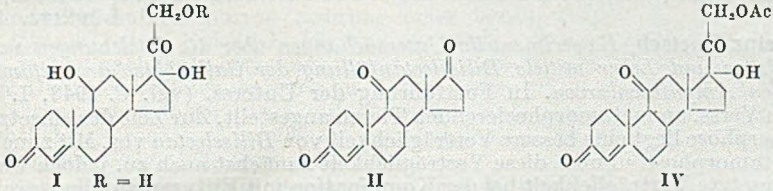
**Walter Menaker**, *Puffergleichgewicht u. Reabsorption beim Zustandekommen der Urinacidität.* Wie experimentell gezeigt werden konnte, kann zur Erreichung eines Puffer-Gleichgewichts (für welches eine Gleichung abgeleitet wird) zusätzlich zu $HCO_3'$ genügend $CO_3''$ reabsorbiert werden, um eine titrierbare Urinacidität (I) entstehen zu lassen. Die physikal.-chem. Voraussetzungen des Mechanismus werden diskutiert sowie die Bedingungen aufgezeigt, unter welchen eine I auf Grund akt. tubularer Reabsorption von $HCO_3'$ zustande kommen kann. Hohe I kann erklärt werden 1. durch akt. tubulare Reabsorption von Alkaliverbb. (ob die Membrane des Tubenlumens für die Diffusion von $CO_2(H_2CO_3)$ durchlässig ist oder nicht); 2. durch akt. tubularen Säuretransport (Ionenaustausch oder Säuresekretion) in das Tubenlumen, gefolgt vom Austritt von $CO_2(H_2CO_3)$ aus letzterem oder 3. durch eine Kombination von 1. u. 2. Der für das Zustandekommen der I verantwortliche Mechanismus konnte noch nicht schlüssig bewiesen werden. (Amer. J. Physiol. 154. 174—84. 1/7. 1948. New Haven, Conn., u. New York City, Yale Univ. School of Medicine, Dep. of Internal Medicine u. Montefiore Hospital, Med. Division.) Frühwald. 4577

**Meyer Friedman** und **Sanford O. Byers**, *Beobachtungen über den Grund der erhöhten Ausscheidung von Harnsäure beim Dalmatiner Hund.* Es wurde versucht festzustellen, ob eine beschleunigte *Purin*umsetzung, ein Mangel der Leber bei der Umbildung von *Harnsäure* in *Allantoin* oder eine Unregelmäßigkeit in der Niere vorliegt. Es ergab sich, daß der Hauptgrund für die erhöhte Harnsäuremenge im Harn auf einer Unregelmäßigkeit der Niere beruht. Die Gesamtbldg. u. Excretion von Purin u. seinen Endprodd. ist bei Dalmatiner Hunden nicht anders als bei den übrigen Rassen. (J. biol. Chemistry 175. 727—35. Sept. 1948. San Francisco, Mount Zion Hosp.) Lüpnitz. 4577

**F. E. Szontágh**, *Beiträge zur Frage des Menotoxins.* An Kaulquappen wird nachgewiesen, daß *Menstruationsharn* erheblich toxischer ist als Kontrollharn. (Experientia [Basel] 4. 447—48. 15/11. 1948. Pécs, Univ., Frauenklinik.) Jung. 4577

**Z. Fejfar,** *Die neutralen 17-Ketosteroide im Harn.* Die chem. Eigg. der neutralen 17-Ketosteroide des Harns, die Best. u. die Konzz. in n. u. patholog. Fällen, ihre Herkunft u. Entstehung werden beschrieben. (Chem. Listy Vědu Prümysl 42. 107—15. Mai 1948.) Steiner. 4577

**Harold L. Mason** und **Randall G. Sprague,** *Isolierung von 17-Oxycorticosteron aus dem Urin bei einem Fall von Cushing-Syndrom, verbunden mit einem schweren Diabetes mellitus.* Da Cushing-Syndrom sehr häufig mit einer reichlichen Ausschüttung von Nebennierenrindenhormon verbunden ist, isolierten Vff. aus dem Urin eines an Cushing-Syndrom u. Diabetes mellitus erkrankten 14 jährig. Jungen *17-Oxycorticosteron* (I). Bei dem Patienten wurden chirurg. u. später autopt. hypoplast. Nebennierenrinden gefunden. Die Struktur von I wurde durch Oxydation zum Adrenosteron (II) u. durch Oxydation des Acetats (III) zum *11-Oxy-17-dehydrocorticosteronacetat* (IV) bewiesen.




I R = H
III R = Ac

II

IV

*Versuche*: Der Urin von 24 Std. wurde mit konz. HCl auf $p_H$ 1 gebracht, 1—3 Tage stehengelassen u. mit Chlf. extrahiert. Die eingeengten Extrakte wurden mit 0,1 n NaOH u. W. gewaschen, eingedampft, mit etwas feuchtem Chlf. versetzt u. abgekühlt. Nach 16 Tagen wurde zur Trockne eingedampft u. der Rest mit reinem Bzl. extrahiert. Die Bzl.-Lsg. wurde mit W. geschüttelt, die wss. Extrakte mit Bzl. gewaschen, eingeengt, mit Chlf. extrahiert u. bis auf 3 cm³ eingeengt. 292 mg einer kristallinen Substanz vom F. 200—205° wurden isoliert, aus absol. A., Aceton u. Methanol *17-Oxycorticosteron* (I), $C_{21}H_{30}O_5$, F. 213—215°; $[\alpha]_D^{25}$ + 167 ± 3° (14,7 mg in 5 cm³ 95%ig. A.); $\lambda_{max}$ 242 mμ, ε 15,800. — *Acetat* (III), $C_{23}H_{32}O_6$, aus I in Pyridin mit Essigsäure-anhydrid, aus Aceton F. 219—220°. — *Adrenosteron* (II) aus I in Eisessig mit $CrO_3$, aus Ae. F. 217—219°, keine Depression mit dem von Reichstein (Helv. chim. Acta 19. [1936] 29) dargestellten Produkt. — *17-Oxy-11-dehydrocorticosteronacetat* (IV), aus III in Essigsäure mit $CrO_3$, aus Aceton F. u. Misch-F. 239—240°. (J. biol. Chemistry 175. 451—56. Aug. 1948. Rochester, Minn., Mayo Foundation, Div. of Biochem.) Schorre. 4577

**Willis E. Pequegnat,** *Verhinderung der Befruchtung von Arbacia durch Blutextrakte.* An mehreren Versuchsreihen wird erneut die Ggw. eines auf die Befruchtung als Inhibitor (I)wirkenden Stoffes im Blute von *Arbacia* bestätigt u. in den Blutzellen lokalisiert gefunden. Setzt man n. Eier bis zu 24 Std. I aus, so können sie nur nach gründlichem Abspülen mit Seewasser befruchtet werden, ebenso wie sich befruchtete Eier in Ggw. von I n. entwickeln, dagegen trat bei Ggw. von I im Sperma keine Befruchtung ein. Es wird daraus geschlossen, daß I je nach Konz. u. Dauer der Einw. auf die Oberfläche des Eies wirkt. Fertilizin hat nur geringen Einfl. auf die Aktivität von I, andererseits kann die spermaagglutinierende Kraft fertilizinhaltiger Lsgg. durch genügenden I-Zusatz vermindert bzw. aufgehoben werden. Es wird vermutet, daß dieser Blut-I in Beziehung zu einem Ei-Agglutinin, das vom Ei selbst stammt, steht. (Biol. Bull. 95. 69—82. Aug. 1948. Woods Hole, Mass., Marine Biol. Lab., Claremont, Calif., Pomona Coll., Dep. of Zool.) Sievers. 4582

**Ralph Holt Cheney,** *Die Wirkung von Coffein auf Befruchtung und Entwicklung von Arbacia punctulata.* Coffein in Konzz. zwischen 0,1 u. 0,5% in Seewasser beeinflußt $O_2$-Umsatz, Entw. u. Befruchtungsfähigkeit von Eiern u. Sperma, wobei die Eier sensibler zu sein scheinen. Der Osmosemechanismus des Wassertransportes wird nicht beeinflußt. (Biol. Bull. 94. 16—24. Febr. 1948. Woods Hole, Mass., Marine Biological Lab. u. Brooklin College, Biology Dep.) Lüpnitz. 4582

**W. Gardner Lynn,** *Die Wirkung von Thioharnstoff und Phenylthioharnstoff auf die Entwicklung von Eleutherodactylus Ricordii.* Die n. auf dem Land abgelegten Eier der Anure *Eleutherodactylus Ricordii planirostris* (*Cope*) entwickeln sich unter bestimmten Bedingungen auch im Wasser. Zusatz von 0,05% Thioharnstoff (I) oder 0,005% Phenylthioharnstoff (II) hemmen die Entw. der Extremitäten. Bei 0,05% I bleibt während der Behandlung der Schwanz bestehen, 0,001% bleiben

ohne Wirkung. Histolog. Unters. ergab bei 0,05% bzw. 0,005% Hyperplasie, Hyperämie u. Red. des Colloides der larvalen Schilddrüsen. Ebenso kommt es bei 0,005% II zu Störungen im Pigmentstoffwechsel: Pigment ging in Haut u. Augen verloren. (Biol. Bull. 94. 1—15. Febr. 1948. Washington, D. C., Catholic Univ., Dep. of Biology.) Lüpnitz. 4583

**Pierre Grison**, *Wirkung der Lecithine auf die Fruchtbarkeit von Doryphora.* Verss. mit künstlicher Ernährung von *Leptinotarsa decemlineata Say* (*Doryphora*) ergaben, daß die Fruchtbarkeit der Tiere durch Lecithingaben erhöht werden kann: bei n. Pflanzenkost beträgt ihre mittlere Fruchtbarkeit (Eier/Tag) 0,35, bei Zusatz von Saccharose 1,07, Glycerin 1,61, Saccharose + Lecithin 3,13, Glycerin + Lecithin 3,65. Da diese Stoffe im wesentlichen in den jungen Blättern der Kartoffelstauden enthalten sind, wird angenommen, daß diese für die Eierproduktion obligator. sind. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1172—74. 29/11. 1948.) Lüpnitz. 4583

**Heinz Doetsch**, *Experimentelle Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Schilddrüse und Leber mittels Biliselectanfüllung der Gallenblase an metamorphosierenden Amphibienlarven.* In Fortführung der Unterss. (vgl. C. 1948. I. 1222.) wurden Verss. an metamorphosierenden Tieren angestellt. Zur Zeit der einsetzenden Metamorphose liegt eine bessere Verträglichkeit von *Biliselectan* vor. Mit zunehmender Metamorphose nimmt diese Verträglichkeit zunächst noch zu, jedoch weist die herabgesetzte Verträglichkeit bei der Kombination mit Elityran auf eine erschöpfte Leberregulation hin: Schilddrüsenüberdosierung, Nachw. durch künstliche Auslösung der Metamorphose. Auf der Höhe der Metamorphose wirkt *Biliselectan* auch in kleinsten Dosen tödlich; der Zusatz von Elityran wirkt sich dann noch ungünstiger aus. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 315. 645—52. 1948. Stieldorf [Siegkr.].) Lüpnitz. 4583

**Raymond Borchers, C. W. Ackerson** und **F. E. Mussehl**, *Trypsin-Inhibitor.* 8. Mitt. *Die das Wachstum verhindernden Eigenschaften des Trypsin-Inhibitors aus Sojabohnen.* (Vgl. Ham u. Mitarbeiter, C. 1946. I. 1897.) Es gelang den Vff. nicht, den von Kunitz (J. gen. Physiol. 29. [1946.] 149) beschriebenen krist. Inhibitor zu isolieren. Jedoch wurde ein wirksames Präp. erhalten, wenn das nach Kunitz vorbereitete Sojamehl zunächst mit verd. $H_2SO_4$ in der Kälte behandelt wurde, dann das Filtrat mit Papain (bei $p_H$ 4,5) 24 Std. bei 35° digeriert wurde; nach Entfernen von inakt. Material durch Fällen mit Ammoniumsulfat bei $p_H$ 7 wurde bei $p_H$ 2,0 u. 30%ig. Sättigung mit Ammoniumsulfat der Inhibitor erhalten. Das Präp. war ohne bes. Wrkg. auf das Wachstum von Ratten oder Kücken. (Arch. Biochemistry 19. 317—22. Nov. 1948. Lincoln, Nebr., Nebraska. Agric. Exp. Stat.) Hesse. 4584

**B. S. Schweigert**, *Ausnutzbarkeit von Tryptophan aus verschiedenen Produkten für das Wachstum von Kücken.* Die Aufnahme von *Tryptophan* (I) aus verschied. Prodd. (rohes Sojamehl; „expeller"-Sojamehl; mit Lösungsm. extrahiertes Sojamehl; Fischmehl; Casein) wurde ermittelt durch Vgl. des so erzielten Wachstums mit Wachstum beim Verfüttern von *l*-Tryptophan. Die Ausnutzbarkeit von I beträgt 20% bei rohem, 65% bei vorbehandeltem Sojamehl u. 40% bei Fischmehl. I in Casein ist prakt. vollkommen ausnutzbar. (Arch. Biochemistry 19. 265—72. Nov. 1948. Agric. and Mechanical Coll. of Texas.) Hesse. 4584

**L. Golberg** und **B. De Meillon**, *Die Ernährung der Larven von Aëdes aegyptii L.* 3. Mitt. *Lipoid-Bedarf.* (Vgl. C. 1948. II. 985.) Bestimmt wurden „*Wachstums-Faktor*" (Zeit zur Erreichung der einzelnen Wachstumsstadien) u. „Erlebens-Zahl" (Anzahl der Tiere, die das jeweilige Stadium erreichten). Entw. in fettfreier Substanz bewirkt keine zu hohe Änderung in bezug auf Larvenentwicklung. Lipoidmangel bewirkt Verhinderung der Metamorphose. Der Bedarf an Lipoiden ist durch Cholesterin, Ovarlecithin u. pflanzliche Sterine zu decken. Erforderlich ist jedoch stets entweder ein Gemisch dieser Lipoide oder die Beigabe eines fettfreien Hefeproduktes. Ohne fördernden Einfl. auf die Entw. blieben gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren, Triglyceride, Lecithin u. Cholesterin in gelöster Form. Eine Anzahl von Steroiden (Cholesterinderivv. usw.) waren wirkungslos. (Biochem. J. 43. 372—79. 1948. Johannesburg, South African Inst. f. Med. Res.) Lüpnitz. 4585

**L. Golberg** und **B. de Meillon**, *Die Ernährung der Larven von Aëdes aegyptii L.* 4. Mitt. *Protein- und Aminosäurebedarf.* (3. vgl. vorst. Ref.) Wenn im sonst vollständigen Nährgemisch Aminosäuren oder Proteine fehlen, erreichen die Larven nicht das 2. Stadium. Gute Wrkg. auf das *Wachstum* haben Gemische von Amino-

säuren, zusammen mit Gelatine. Wesentlich für das Gedeihen sind *Glycin, l-Leucin, dl-Isoleucin, l-Histidin, l-Arginin, l-Lysin, l-Tryptophan, dl-Threonin, dl-Phenylalanin, dl-Methionin.* Einige Stoffe sind von Einfl. auf die Pigmentierung. (Biochem. J. 43. 379—87. 1948.) Lüpnitz. 4585

**Margot Noack,** *Zur Frage des Eisenmangels bei künstlich ernährten Säuglingen.* Vf. konnte die von Albers (C. 1942. I. 2671) mit Ferro-Milch erreichte Steigerung der Erythrocyten-, Hämoglobin- u. Serumeisenwerte nicht bestätigen. Lediglich eine auch von anderen schon beobachtete geringe Steigerung der Infektresistenz trat auf. (Mschr. Kinderheilkunde 96. 81—85. Juli 1948. Berlin, Reichsanst. z. Bekämpfung d. Säuglings- u. Kleinkindersterblichkeit.) W. Wunderlich. 4585

**R. P. Cook,** *Nahrungsaufnahme von Studenten.* Bei einer Gruppe von 44 männlichen u. 14 weiblichen Personen von 17—31 Jahren wurde die nach dem Logbuchverf. freiwillig aufgenommene Nahrung einer Woche geprüft u. der Calorien-, Gesamteiweiß-, tier. Eiweiß-Kohlenhydrat-, Fett-, Eisen-, Kalk-Vitamin B- u. C-Geh. je Tag nach Tab. berechnet u. mit den Verss. von Widdowson (1936) verglichen. Die Stickstoffausscheidung im Harn ergaben nach Multiplikation mit 6,25 Übereinstimmung mit der Eiweißaufnahme. Die Nahrungsaufnahme schwankte in beträchtlichen Grenzen. Einzelheiten vgl. Original. (Brit. med. J. 1948. II. 711. 16/10. Dundee. Univ. Coll., Dep. of Biochem.) Kunzmann. 4585

**C. Gonzalez Diaz, Ofelia Fernandez V** und **R. O. Cravioto,** *Nährwert der im Stadtgebiet von Mexico verzehrten Frischfische.* Bei 22 verschied. Fischarten wurden die zur Nährwertbest. üblichen Unterss. ausgeführt u. tabellar. zusammengefaßt. Während bei allen anderen Arten die einzelnen Werte nur geringe Abweichungen zeigen, konnte bei der Anchove ein außerordentlich hoher Kalk- u. Phosphorgeh. festgestellt werden. (An. Escuela nac. Ci. biol. 5. 283—90. 25/12. 1948.) Rauschning. 4585

**B. S. Platt** und **R. A. Webb,** *Mikrobiologisches Protein und menschliche Ernährung.* Die Bedeutung der Hefe als Proteinquelle u. Ergänzung für pflanzliches Protein wird besprochen. (Chem. and Ind. 1948. 88—89. 7/2. London.) Eberle. 4585

**Rosa M. Campbell** und **H. W. Kosterlitz,** *Die Wirkung von Nahrungseiweiß auf den Umsatz von Phospholipiden, Ribonucleinsäure und Desoxyribonucleinsäure in der Leber.* Vff. untersuchten den Umsatz der P-haltigen Verbb. in verschied. Stadien einer eiweißfreien Diät bei Ratten. Sie gaben 7 Tage lang eine 23% Casein enthaltende Kost (Diät 1), ferner Diät 1 u. 1 Tag, 4 Tage u. 7 Tage eiweißfreie Kost. $^{32}P$ wurde 6 Std. vor Tötung der Ratten subcutan injiziert. Das Verhältnis $^{32}P : {}^{31}P$ der organ. P-Verbindungen (Phospholipide (I), Ribonukleinsäure (II), Desoxyribonukleinsäure (III)] zu anorgan. Leber $^{32}P : {}^{31}P$ wurde als Maß für die Höhe des Umsatzes angenommen. Während der ersten Tage der eiweißfreien Kost wuchs die relative spezif. Aktivität des I-P u. des II-P, während sich III-P verminderte. Die relative Gesamtaktivität des I-P u. II-P zeigte keine wesentliche Änderung, bis auf den 7-Tagewert, was anzeigt, daß die erhöhte Erneuerungsrate den Verlust kompensiert. Der Umsatz von I u. II scheint demnach den Stoffwechselbedürfnissen der Leber angepaßt u. unabhängig von ihrer Menge in der Leber zu sein. (J. biol. Chemistry 175. 989—90. Sept. 1948. Aberdeen, Scotland, Univ., Marichal Coll. Physiol. Dep.) Wolfgang Albrecht. 4585

**Richard U. Byerrum, Wilma F. Erway** und **Kenneth P. DuBois,** *Der Einfluß von Cystin und Cholin in der Nahrung auf den Gesamtgehalt an Cystin, oxydierbaren Sulfhydrylen sowie Bernsteinsäuredehydrogenase in der Rattenleber.* Das Verfüttern von Nahrung mit hohem Geh. an *Cystin* (I) in Abwesenheit von *Cholin* führte zu einer Erhöhung im Geh. an oxydierbaren SH-Verbb. u. an Gesamt-I, verbunden mit einer Verminderung der *Bernsteinsäuredehydrogenase* (II). Setzt man aber außerdem *Cholin* zu, so wird das Anwachsen der SH-Verbb. in der Leber als auch von Gesamt-I verhindert. Auch scheint die Verminderung der II verhindert zu werden; jedoch sind die Unterschiede nicht erheblich. (Arch. Biochemistry 17. 41 bis 49. April 1948. Chicago Ill., Univ. of Chicago.) Hesse. 4585

**Ryszard Szretter,** *Der Einfluß der Milch auf den Stoffwechsel in den ersten Lebenswochen des Kalbes.* Bei Verss. an Kälbern der roten poln. Zuchtrinder in den ersten 3 Lebenswochen umfaßte die Hauptgruppe schwächere, aber nicht kranke Tiere, deren wöchentliche Gewichtszunahme 300—600 g betrug. Sie wurden mit kräftigen, um 1—2 kg je Woche zunehmenden Tieren verglichen. Zweimal in der Woche wurden die Tiere für 6—8 Std. in den Respirations-App. gebracht, in dem

$N_2$, W., $CO_2$ u. einige Male $O_2$ bestimmt wurde. In der restlichen Zeit wurde der Harn gesammelt. Die schwachen Tiere zeigten sehr hohen N-Stoffwechsel. Fleisch bildete sich in kleiner Menge. An Fett werden mehrere g täglich gespeichert. Bei gut entwickelten Tieren übertrifft die Fleischbldg. die anderer Stoffe. Der N im Harn spielt eine sek. Rolle. Aus dem Verh. beider Tiergruppen ist zu schließen, daß bei schwächeren Kälbern bei der Geburt Rumen, Reticulum, Omasus, Abomasus u. Duodenum nicht völlig entwickelt sind. Der hohe N-Stoffwechsel beweist den Ablauf von Wiederaufbauvorgängen, die auf Vollendung des Darmtraktus abzielen. In einer zweiten Vers.-Reihe erhielten Kälber beider Gruppen statt Milch des Muttertieres die einer Kuh gleicher Rasse, die vor 8—9 Monaten gekalbt hatte. Die Verdauung schwacher Kälber war sehr gestört. Eine große Menge halbverdauter Milch wurde ausgeschieden. Der N-Metabolismus nahm ab u. Fett wurde in unbedeutenden Mengen gebildet. Kurze Zeit nach Verabreichung der Milch eines fremden Muttertieres steigerte sich die Zahl weißer Blutkörperchen im Blut dieser Kälber abnorm. Gleichzeitig schwankten die Körpertempp. zwischen 36,2 u. 40,3°. Sonach ist die Muttermilch für nicht ausreichend entwickelte Kälber unerläßlich; sie steigert die Verdauungs- u. Resorptionsvorgänge sowie den Gesamtstoffwechsel. (Sprawozdania Posiedzeń Wydziału IV, Towarzystwo Naukowe Warszawskie [C. R. Séances Cl. IV, Soc. Sci. Lettres Varsovie) 41. 9—42. 1947/48.) Freytag. 4585

**J. E. Bowstead** und **H. T. Fredeen**, *Verfüttern von Harnstoff an Milchkühe mit besonderer Bezugnahme auf die Schmackhaftigkeit der harnstoffhaltigen Futtermischungen.* 1943–45 durchgeführte Fütterungsverss. mit Harnstoff (I) enthaltenden Mischungen deuten darauf hin, daß nicht der Geschmack des I per se der die Schmackhaftigkeit der I-Mischung bestimmende Faktor ist. Für die Annahme des I-haltigen Futters sind vielmehr gewisse Rkk. entscheidend, die sich während der Verdauung abspielen. Die Schmackhaftigkeit der I-Ration wird durch die Individualität der Kuh beeinflußt. *Jersey*-Kühe scheinen gegen I-Mischungen mehr Abneigung zu haben als *Holstein*-Kühe. Melasse scheint die Schmackhaftigkeit zu verbessern, doch reichen auch 10% davon nicht hin, um alle Versuchstiere zur Annahme einer 3%ig. I-Mischung zu bewegen. In beschränktem Maße läßt sich die Unschmackhaftigkeit der I-Mischung durch Zugabe von Korn zum Silagefutter beseitigen. Am besten wurden I-Kornmischungen mit 0,5% I angenommen. Ergänzung mit 0,05 g $CoCl_2$ täglich scheint die Aufnahmefreudigkeit der Tiere zu erhöhen, was darauf hindeutet, daß I-Zugabe die Mikroflora u. damit die Verdauungsphysiol. im Wanst der Wiederkäuer verändert. (Sci. Agric. 28. 66—78. Februar 1948. Dept. Animal Science, Univ. Alberta, Edmonton, Can.)
Scheifele. 4585

**Johs. Glavind, Humberto Granados, L. Alfred Hansen, Kurt Schilling, Inger Kruse** und **Henrik Dam**, *Über die Anwesenheit von Vitaminen im Speichel.* Im menschlichen Speichel wurden die Vitamine *Thiamin* (0,007 mg/cm³), *Riboflavin* (0,05), *Nicotinsäure* (0,03), *Pyridoxin* (0,6, als Hydrochlorid), *Folsäure* (0,0001). *Biotin* (0,0008) u. *Vitamin K* nachgewiesen u. die Anwesenheit von *Vitamin C* u. *Pantothensäure* (0,08, als Ca-Salz) bestätigt. (Int. Z. Vitaminforsch. 20. 234—37. Kopenhagen, Polytechn. Inst., Biolog. Abt.) Fuhrmann. 4587

**D. L. Fox**, *Einige biochemische Aspekte mariner Carotinoide.* Übersicht über das Vork. von *Carotinoiden* (I) im Meere (Meeresschlamm, Meerestiere: Protisten, Schwämme, Cölenteraten, Würmer, Echinodermen, Mollusken, Crustaceen, Tunicaten, Fische, Säugetiere). In den Meerespflanzen u. im Sapropel sind *Xanthophylle* (II) stärker als die übrigen I vertreten. Im Meeresschlamm, wo Licht- u. $O_2$-Mangel sowie reduzierende Bedingungen bestehen, überwiegen die Carotine (III). Die Mehrzahl der untersuchten Meerestiere absorbieren u. speichern in den Geweben bevorzugt II unter Ausscheidung von III. Schlammbewohnende Bakterien u. Pilze bilden seltenere I. — 68 Literaturzitate. (Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] 5. 20—39. 1948. La Jolla, Univ. of Calif., Scripps Inst. of Oceanography.)
K. Maier. 4587

**J. Lahousse**, *Die optischen Verfahren zur Bestimmung der Vitamine A und D.* 1. Mitt. Allgem. Bemerkungen über Lichtabsorptionsmessung u. Lichtquellen für die Absorptionsspektrographie. Einfl. des Lösungsmittels auf die Absorptionsmessungen u. Lichtempfindlichkeit der Vitamine. (Chim. et Ind. 60. 119—23. Aug. 1948.) Reitz. 4587

**J. Lahousse**, *Die optischen Verfahren zur Bestimmung der Vitamine A und D.* 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Fehlerquellen bei der Aufnahme u. Photometrierung des Spektrogramms im UV-Gebiet werden besprochen u. die Brauchbarkeit der

verschied. colorimetr. Verff. für das vorliegende Analysenproblem diskutiert. (Chim. et Ind. **60**. 241—47. September 1948.) Nonnenmacher. 4587

**J. Lahousse**, *Die optischen Verfahren zur Bestimmung der Vitamine A und D.* 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Behandelt werden die Absorptionsspektren verschiedener, die Vitamine A u. D enthaltenden Fette u. Öle u. ihre unverseifbaren Bestandteile. Es werden die verschied. Verff. zur Herst. des Unverseifbaren unter Hinweis auf die Originalliteratur besprochen, wobei auf die Fehler hingewiesen wird, die durch störende Verunreinigungen der Lösungsmm. verursacht werden können. (Chim. et Ind. **60**. 340—43. Okt. 1948.) Nonnenmacher. 4587

**J. Lahousse**, *Die optischen Verfahren zur Bestimmung der Vitamine A und D.* 4. Mitt. (3. vgl. vorst. Ref.) Best. von Vitamin A durch UV-Absorptionsmessungen; Fehlerquellen durch Begleitstoffe, deren Spektren u. charakterist. physikal. Daten zusammengestellt werden. Die verschied. Ursachen für Unregelmäßigkeiten der biolog. Ergebnisse sowie für eine Änderung der Leberöle werden diskutiert u. die Methoden zur Korrektur gewisser spektraler Verschiebungen ausführlicher besprochen. (Chim. et Ind. **60**. 443—54. Nov. 1948.) Reitz. 4587

**J. Lahousse**, *Die optischen Verfahren zur Bestimmung der Vitamine A und D.* 5. Mitt. (4. vgl. vorst. Ref.) Überblick über die verschied. Ausführungsformen der Carr-Priceschen Farbrk. mit $SbCl_3$ u. ihre Fehlerquellen sowohl opt. wie chem. Ursprungs. Absorption des Vitamins D im UV u. im Sichtbaren; störende Begleitstoffe; opt. Best. in Ggw. von Vitamin A. (Chim. et Ind. **60**. 559—69. Dez. 1948. Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc). Reitz. 4587

**D. K. O'Donovan**, *Die Diagnose der latenten Tetanie mit Beobachtungen über die Calciferolwirkung. Hypocalcämie* kann bei Patienten verschied. Alters als Index für latente Tetanie gewertet werden. Die bekannten Teste sind unbrauchbar. Ein neuer Test, der den Tourniquet-Test u. Hyperventilation verbindet, wird beschrieben. *Calciferol* hat auf die Anzeichen der latenten Tetanie einen hemmenden Einfluß. (Brit. med. J. **1948**. II. 900—02. 20/11. Dublin, St. Vincent's Hosp. and Univ. Coll. Dep. of Physiol.) Kunzmann. 4587

**René Lenggenhager**, *Erfahrungen über die Lupusbehandlung mit Vitamin $D_2$.* Die beachtlichen Erfolge der *Lupus*-Behandlung mit *Vitamin $D_2$* werden an Hand einer Tabelle erläutert. Ein bestimmter Prozentsatz von Heilungen kann jedoch noch nicht endgültig angegeben werden, da häufig auch nach langer Behandlungszeit Rezidive zu beobachten sind. In den ersten 2 Monaten wurden täglich 150000 I. E., in den folgenden 100000 I. E. täglich in Tablettenform verabreicht. Dabei wurden bei 23 von 82 Patienten Intoleranzerscheinungen festgestellt. Bei Unterss. des Blutspiegels von Ca, P u. Phosphatase erwies sich nur in ganz wenigen Fällen der Ca-Wert bedeutend erhöht. *Lungentuberkulose* wird durch diese Therapie nicht geheilt. Dagegen liegen Anhaltspunkte dafür vor, daß gelegentlich Lungenprozesse aktiviert werden. Aus diesem Grunde wird eine ständige Kontrolle der Patienten auf das Vorliegen einer Organtuberkulose während der Vitaminbehandlung angeraten. (Dermatologica [Basel] **97**. 40—49. Zürich, Univ., Dermatol. Klin.) Hildegard Baganz. 4587

**K. Winkler**, *Zur Vigantolbehandlung des Lupus vulgaris, des Erythematodes und der Psoriasis.* (Vgl. C. **1948**. II. 749.) Vf. behandelte verschied. Hautkrankheiten mit *Vigantol forte*. Er gab alle 4 Tage 1 $cm^3$, nach Verbrauch von 10 $cm^3$ alle 6 Tage 1 $cm^3$, nach Verbrauch von 20 $cm^3$ alle 10 Tage 1 $cm^3$ mit einem Geh. von 10 mg *Vitamin $D_2$* = 400000 I. E. je $cm^3$. Diese Behandlung ist bei *Lupus vulgaris* das Mittel der Wahl, bei *Psoriasis* wird sie versuchsweise empfohlen, bei dem Erythematodes wird sie abgelehnt. (Dtsch. Gesundheitswes. **3**. 560—62. 15/9. 1948. Berlin, Städt. Krankenhaus Friedrichshain.) Lemke. 4587

**E. H. Mawson** und **S. Y. Thompson**, *Bemerkung zur Vitamin $B_1$-Bestimmung in Harn.* 2—20 ml Harn (~ 2—3 $\gamma$ *Vitamin $B_1$*) (I) werden mit Eisessig auf $p_H$ 4,5 eingestellt u. mit W. auf 50 ml aufgefüllt. 25 ml werden auf eine „Decalso"-Säule (5 cm lang, 0,6 cm Durchmesser) gegeben, 3mal mit 10 ml W. gewaschen, I sukzessive mit 3,3 u. 5 ml 25%ig. KCl-Lsg. in 0,1 n HCl eluiert u. das Eluat auf 11,0 ml aufgefüllt. Die zweiten 25 ml werden nach Zusatz von 1,3 I in gleicher Weise behandelt. Zu 5 ml Eluat werden 1 ml 40%ig. NaOH, 0,1 ml frische 1%ig. $K_3Fe(CN)_6$-Lsg. u. 15 ml Isobutylalkohol gegeben u. 1 Std. stehen gelassen. In 10 ml der Isobutylalkoholschicht wird die Fluoreszenz gemessen, 7 Tropfen einer Mischung von 3 Teilen Methylalkohol u. 4 Teilen n-HCl zugegeben u. erneut die Fluoreszenz gemessen. Da durch die HCl-Zugabe die Thiochromfluoreszenz zerstört wird, während

die durch *Nicotinsäureamidmethylchlorid* (II) erhaltene bleibt, ergibt die Differenz beider Messungen die wahre Thiochromfluoreszenz. Ergebnisse von mit dieser Meth. durchgeführten Unterss. werden mitgeteilt. Sie zeigen, daß das bei anderen Verff. mit erfaßte II hierbei vollständig eliminiert wird. (Biochem. J. 43. 2—5. 1948. Reading, Univ., National Inst. f. Res. in Dairying.) Krusen. 4587

**Boleslaw Skarzyński**, *Vitamin $B_2$-Riboflavin.* Übersicht. (Wiadomości chem. 2. 160—63. Juli/Aug. 1948.) Loch. 4587

**A. Giroud** und **J. Boisselot**, *Die Rückwirkung des Mangels an Vitaminen und besonders an Vitamin $B_2$ beim Embryo.* Verkürzte Wiedergabe der C. 1947. E. 765 referierten Arbeit (vgl. auch C. 1949. I. 220). (J. de Physiol. 40. 189—91 A. 1948. Paris, Fac. de Méd. Labor. d'Embryol.) Schwaibold. 4587

**A. Escalier, P. Desclaux** und **A. Soulairac**, *Wirkung des Lactoflavins auf den Diabetes.* In 2 Diabetes-Fällen wird durch fortlaufende orale *Lactoflavin*gabe (10 mg/die für 7—8 Monate) ein starkes Abfallen der Glykämie bei Fortsetzung der kohlenhydratreichen Kost u. fast völliges Verschwinden der Glykosurie beobachtet. Von einer Heilung kann allerdings nicht gesprochen werden, da nach der Behandlung die Hyperglykämie prakt. unverändert ist. (Ann. d'Endocrinol. 9. 168—70. 1948.) H. P. Fiedler. 4587

**Edgar Leifer, John R. Hogness, Lloyd J. Roth** und **Wright Langham**, *Ausnutzung von Nicotinsäure und ihrem Amid durch menschliche Erythrocyten in vitro.* — Nach Hogland u. Mitarbeiter, (C. 1944. II. 1080) sowie Handler u. Kohn (C. 1944. II. 553) ist *Nicotinsäure* (I) in vivo u. in vitro eine Vorstufe des Coenzyms in menschlichen Erythrocyten; dagegen wirkt Nicotinsäureamid (II) nicht als Vorstufe. Es wurde diese Frage mit den kürzlich von Murray, Foreman u. Langham (C. 1949. I. 984) synthet. mit $^{13}C$ hergestellten Verbb. untersucht. I wird in vitro quantitativ durch die Erythrocyten aufgenommen u. in den Zellen in einer nicht diffundierenden Form fixiert, vermutlich als Coenzym. — II sowie auch *p-Aminobenzoesäure* diffundieren ebenfalls leicht durch die Zellwand, unterscheiden sich aber insofern von I, als sie bis auf einen kleinen Rest (0,5 $\gamma$ je cm³ Blut) durch wiederholtes Waschen aus den Zellen entfernt werden können. I u. II werden also offenbar von der Zelle in verschied. Weise verwertet. — Durch die Isotopenverdünnungsmeth. wird an zwei n. Menschen festgestellt, daß annähernd 10 $\gamma$ I je cm³ zusammengeballte Erythrocyten verwertet werden. — Erythrocyten der Mäuse können I u. II in vitro fast ohne Unterschied verwerten. (J. Amer. chem. 70. 2908—10. Sept. 1948. Los Alamos, N. M., Univ. of California, Los Alamos Scientific Labor.) Hesse. 4587

**Rosemary D. Hawkins**, *Folsäure und Cholinesterasen.* Inkubation von Ratten- bzw. Hundeplasma mit *Folsäure* (I) führt nicht zu einem Anwachsen der Wirksamkeit von *Cholinesterase* (II) oder von *Pseudocholinesterase* (III). Orale Verabreichung von 15 mg I bewirkt keine wesentliche Änderung in der Aktivität der II im Plasma von Hunden oder Menschen. Unter den vorhandenen Bedingungen kann also kein Hinweis dafür erhalten werden, daß die Wrkg. der I bei den Befunden von Davis (Science [New York] 104. [1946.] 37) über eine durch sie bewirkte Heilung der durch Verabreichen von *Acetylcholin* oder *Cholin* hervorgerufenen hyperchrom. Anämie etwa auf Erhöhen der II oder III beruht. (Arch. Biochemistry 17. 97—104. April 1948. Toronto, Canada, Univ. of Toronto, Banting-Inst.) Hesse. 4587

**Tadeusz Urbański**, *Vitamin $B_6$-Pyridoxin.* Übersicht. — 30 Literaturangaben. (Wiadomości chem. 2. 169—75. Juli/Aug. 1948.) Loch. 4587

**A. A. Kolen, I. N. Koslow** und **O. I. Scherschewskaja**, *Über die minimale Dosierung von Vitamin C (in Form eines wäßrigen Hagebuttenaufgusses) zur Erhöhung der Dunkeladaption des Auges.* An 14 Jugendlichen im Alter von 17—19 Jahren im Frühjahr vorgenommene Verss. ergaben, daß 100—300 mg *Vitamin C* täglich, als wss. Hagebuttenaufguß verabreicht, in 3—10 Tagen die Dunkeladaption des Auges um das 2—3fache erhöht. Optimale Wrkg. mit 300 mg/Tag. (Проблемы Физиологической Оптики [Probleme physiol. Optik] 5. 74—77. 1948. Nowosibirsk, Inst. für Ärztefortbildg., Augenklinik.) Rentz. 4587

**Paavo Roine**, *Einfluß des Redoxpotentials auf die Stabilität der Ascorbinsäure in Milch und in fermentierter Milch.* Bei den bisherigen Unterss. über die Haltbarkeit von *Ascorbinsäure* (I) (vgl. z. B. Somogyi, C. 1946. II. 427) sind zwar alle möglichen Einfll., jedoch nie der Einfl. des Redoxpotentials berücksichtigt worden. Dies ist jedoch wichtig, da das Gleichgewicht zwischen I u. *Dehydroascorbinsäure* (II) in der Weise von dem Potential abhängig ist, daß bei hohem Potential I zu II oxydiert wird u. die II wegen ihrer Unstabilität allmählich verschwindet. — I ist in

Kulturen von *Lactobacillus acidophilus*, in denen durch das Bakterienwachstum das Redoxpotential verringert ist, sehr stabil. Dagegen erfolgt in sterilem Medium mit hohem Potential rasche Zerstörung. Die Stabilität ist innerhalb des Bereiches 4—7 vom $p_H$ unabhängig. — Wird Milch mit Milchsäure auf $p_H$ 6,0 bzw. 5,2 bzw. 4,2 angesäuert, so wird dadurch die Stabilität der I nicht erhöht. Beim Aufbewahren von frischer Milch bei Zimmertemp. verringert sich der Geh. an I sowie der Gesamtgeh. an Vitamin C zunächst rasch. Diese Abnahme hört jedoch auf, wenn nach Auftreten von Bakterienwachstum das Redoxpotential plötzlich vermindert wurde. Hält man Milch bei 1—3°, so bleibt das Redoxpotential mehrere Tage lang hoch; dementsprechend fällt der Geh. an I ständig. — Das Redoxpotential der mit *L. acidophilus* oder mit *Streptococcus lactis* als Säurewecker geimpften Milch fällt rasch. Der Verlust an I ist dann bei Zimmertemp. sehr gering. — II wird bei Zusatz zu fermentierter Milch in großem Umfang zu I reduziert. — Die Best. der I erfolgte nach Lunde (Vitamine in frischen u. konservierten Nahrungsmitteln, Berlin 1943) nach Fällen des Milcheiweißes mit Trichloressigsäure durch Titration mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol. (Acta chem. scand. 2. 97—108. 1948. Helsinki, Univ., Biochem. Inst.) Hesse. 4587

**B. L. Frank**, *Wie Sulfonamide wirken. Ascorbinsäure* unterstützt die Wrkg. der *Sulfonamide*. (Lancet 254. 345. 28/2. 1948.) Kunzmann. 4587

**Louis A. Soloff** und **C. T. Bello**, *Capillarresistenz bei Hypertension. Der Einfluß einer Antiskorbuttherapie auf das Ergebnis von Messungen der Capillarresistenz.* An 50 hochdruckkranken Patienten wurde nach 1 monatiger Zufuhr von *Vitamin C* u. a. Vitaminen in ausreichender Menge festgestellt, daß nur bei 2 eine positive Göthlinsche u. bei 33 eine positive Rumpel-Leede-Rk. nachweisbar war. *Rutin*gabe beeinflußte das Ergebnis der Capillarresistenzprüfung nicht. (Amer. J. med. Sci. 215. 655—59. Juni 1948. Philadelphia, Pa., Temple Univ., Dep. of Med.)
Jung. 4587

**Th. Sabalitschka** und **Ilse Marggraff**, *Zur Bestimmung von Vitamin C. 7. Mitt. Zur Annahme einer in Pflanzenmaterial an Eiweiß gebundenen, schwerer nachweisbaren Ascorbinsäure.* (Vgl. C. 1948. II. 1463.) Vff. konnten die Ansicht von Schwarze u. Günther (C. 1948. I. 385 u. C. 1949. I. 406) nicht bestätigen, daß in Pflanzenteilen ein Teil der *Ascorbinsäure* an Eiweiß gebunden vorliege u. daß zur Lsg. dieser Bindung die Extraktion mit HCl, nicht $HPO_3$, erforderlich sei. Zwar findet man in $HPO_3$-Auszügen weniger direkt reduzierende Stoffe, aber der Gesamtgeh. von Vitamin C ist bei allen Extraktionsverff. gleich. (Pharmazie 3. 127—29. März 1948. Berlin, Biol.-chem. Forschungsanstalt u. Inst. f. Vorratsschutz u. Vorratspflege.)
Hotzel. 4587

**D. Molho**, **J. Moraux** und **P. Meunier**, *Beitrag zum Problem der K-Antivitamine. 5. Mitt. Über die hämorrhagische Aktivität des 2-Methoxy-1,4-naphthochinons und verwandter Verbindungen für das Kaninchen.* (4. vgl. C. 1947. E. 1336.) Zur Darst. von *2-Methoxy-1.4-naphthochinon* (I), dem antibiot. in *Impatiens Balsamina* enthaltenen Prinzip, wurde vom Rohprod. zur Darst. von *2-Oxy-1.4-naphthochinon* (II) (Fieser, Org. Syntheses 21. [1941.] 56) ausgegangen, aus dem es als unlösl. in verd. $NH_4OH$ abgetrennt werden konnte. Auch durch Oxydation von *Nerolin* mit Chromsäure konnte es erhalten werden (F. 183,5°). — Durch Behandeln des Ag-Salzes von II mit $CH_3J$ u. Trennung der o-chinoiden von der p-chinoiden Verb. durch Kristallisation aus Bzl. konnte *4-Methoxy-1,2-naphthochinon* (III) erhalten werden (F. 190°). Beim Behandeln von *1,2-Naphthochinon-4-ammoniumsulfonat* mit Methanol + $H_2SO_4$ entsteht II (F. 191°). Nach Reinigung enthält dieses noch ca. 0,2% der tautomeren o-chinoiden Verbindung. Nach Verabfolgung per os an Kaninchen erhöhte nur I die Zeit für die Plasmakoagulation (hämorrhag. Wrkg.), die durch *2-Methyl-1,4-naphthochinon* (10% der I-Menge) antagonist. kompensiert werden konnte. Die Antivitamin-K-Wrkg. von I wurde durch „Molekular"-Sublimation, wahrscheinlich durch verminderte Teilchengröße, ausgelöscht. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 637 bis 642. Sept./Okt. 1948. Lyon, Fac. des Sciences, Labor de Chimie Biol.)
Loch. 4587

**J. P. Soulier** und **P. Bay**, *Eingehende Untersuchung von 2 Fällen von Dicumarinvergiftungen. Physiopathologie der Schädigungen. Wirksamkeit von Vitamin K in großen Dosen.* Nach Vergiftungen mit 4,2 bzw. 7 g *Dicumarin* (I) brachten eine *Transfusion* u. eine Injektion von 1000 mg *Vitamin K* intravenös Heilung. Die Wrkg. von I wird diskutiert. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1044—48. 6. 5. 1948. Paris, Centre National de Transfus. et de Recherch. Hematol.)
Kunzmann. 4587

**William G. Clark, Rex P. Uncapher** und **Mary L. Jordan**, *Effekt der Flavonoide (Vitamin P) auf die Sterblichkeit bei Ganzkörper-Röntgenbestrahlung.* Verschied. Versuchstieren wurde eine Woche lang mit der Nahrung ein Flavonextrakt aus Citronen gegeben. Dann wurden die Tiere mit der mittleren tödlichen Dosis bestrahlt. Die hämorrhag. Symptome waren gegenüber n. bestrahlten Tieren stark vermindert. Die Sterblichkeit sank auf etwa die Hälfte ab. (Science [New York] **108**. 629—30. 3/12. 1948. La Jolla, Calif. Scripps Memorial Hosp.) Niemann. 4587

**V. Steensberg** und **J. E. Winther**, *Verdaulichkeitsversuche mit Rüben, Wiesenpflanzen usw.* Verdaulichkeit von Rüben, einigen Wiesenpflanzen usw. Untersucht wurde die Verdaulichkeit von Zuckerrüben zu verschied. Zeiten der Fütterungsperioden von frischen u. getrockneten Zuckerrüben u. deren Silage, von Kohlrüben großer u. kleiner Sorte in verschied. Zeiten, ferner die von frischen u. insilierten Zuckerrübenköpfen u. Wiesengras, von frischer u. künstlich getrockneter Luzerne, von Luzernensilage, auch unter Anwendung von Aminosäuren (Amasil), von Stein- oder Süßklee, von künstlich getrockneter Süßlupine u. Wiesenheu. — Fütterungsversuche mit Zuckerrüben u. Kohlrüben im Vgl. zu Gerste. — Die Veränderung in der chem. Zus. von Zucker- u. Kohlrüben bei der Aufbewahrung. — Mittelfehlerberechnung der Analysen von Zucker- u. Kohlrüben. — Ausführliche Tabellen über Analysen u. Fütterungsversuche. (Beretn. Forsøgslab. [Statens Husdyrbrugsudvalg] 1948. 1—67.) Kanitz. 4594

**Norbert Hamar** und **Arisztid Gy. B. Kovách**, *Über Unterschiede in der Zucker-, Milchsäure- und Kaliumkonzentration des arteriellen und venösen Blutes während Ruhe, erschöpfender Arbeit und folgender Erholung.* Unterss. an 5 Hunden mit 2—3-maliger Wiederholung der Einzelversuche. 24 Std. Fasten, 2 Std. Lauf mit 7—8 km/Std. Geschwindigkeit u. 7° Steigung, 3 Std. Erholung bei vollkommener Ruhe. Bestimmung des Blutzuckers (I) nach Fugitawa u. Iwatake, der Blutmilchsäure (II) nach Laurensen u. von K im Serum (III) nach Hoffmann. Der I-Spiegel sinkt bis zum Ende der ersten Arbeitsstunde im venösen Blut stärker, bis zum Ende der 2. Std. weiteres Absinken im venös. u. ater. Blut unter Verringerung der arteriovenös. Differenz. II u. III steigen in der 1. Std. im arter. u. besonders im venös Blut u. bleiben während der 2. Std. etwa auf gleicher Höhe unter gleichbleibender arteriovenös. Differenz. Während der Ruhe steigen die I-Werte wieder an, bleiben im venös. Blut aber noch nach 3 Std. unter der Norm. II u. III sinken in der 1. Ruhestd. auf n. Werte, III noch unter den Ausgangswert. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die Mechanismen der I-, II- u. III-Freisetzung, -Bindung u. -Elimination u. Glykogensynth. erörtert. (Arch. biol. hungarica [2] **18**. 398—406. 1948. Budapest, Univ., Physiol. Inst. a. Tihany, Lake Balaton, Hungarian Biol. Res. Inst.) Alberty. 4595

**Hermann Giersberg** und **Robert G. A. Lotz**, *Strahlung und Stoffwechsel.* 2. Mitt. *Die Wirksamkeit der Ultraviolett- und Ultrarotstrahlung einschließlich des sichtbaren Lichtes.* (1. vgl. Z. wiss. Zool. **155**. [1942]. 343.) Bei weißen Mäusen u. Hühnern senken Bestrahlungen mit durch Lichtquellen u. Filter definierten Mischungen von IR-, sichtbarem u. UV-Licht bei kurzdauernden (5—20 Min.) Verss. etwa 5%ig. den Gasstoffwechsel u. bei Dauerverss. eindeutig den Grundstoffwechsel. Lichtmangel erhöht den Stoffwechsel. *Histamin, Vitamin D, SH-Verbb.* usw. kommen als Zwischensubstanzen nicht in Frage; weil aber sympathicuserregende u. vagushemmende Medikamente (*Atropin, Ergotin* u. a.) die Lichtwrkg. aufheben, wird eine prim. Beeinflussung des vegetativen Nervensyst. angenommen, die zu einer Senkung des Sympathicotonus u. einer erhöhten Vagotonie führt. Im Selbstvers. konnte der erhöhte Grundumsatz bei Hyperthyreose erfolgreich durch Mischlicht behandelt werden. (Z. Naturforsch. **3b**. 349—56. Sept./Okt. 1948.)
Klingmüller. 4595

**W. A. Scholochow**, *Morphologie des Eiweißaustausches in den Zellen der Planaria.* Bei Fütterung von Polycelis nigra mit *Ferratin* (I) u. *Hämoglobin* (II) wurde festgestellt, daß das nach der Verdauung abgespaltene Fe bei I in den Bindegewebszellen des Schlundes, bei II ebenda u. noch in manchen Parenchym-, Verdauungszellen usw. abgelagert wird. Die Intensität der Verdauung des II korreliert mit dem vom *Planaria*-Körper resorbierten u. abgelagerten Quantum von Fe. Das Fe des II wird fast vollständig resorbiert, während das des I vom Organismus teilweise ausgeschieden wird. (Известия Академии Наук СССР, Серия Биологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. biol.] 1948. 697—708. Nov./Dez. Inst. für Cytol., Histol. u. Embryol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) M. Gordienko. 4596

**Jesse P. Greenstein** und **Florence M. Leuthardt**, *Einfluß von Phosphat und anderen Anionen auf die enzymatische Desaminierung verschiedener Amide.* Die Desaminierung von *Glutamin* (I) in Leber kann durch *Phosphat, Arsenat* oder *Sulfat*, nicht aber durch NaCl, Nitrat oder Bicarbonat beschleunigt werden (Carter u. Greenstein, J. nat. Cancer Inst. 7. [1947.] 433). In Erweiterung dieser Befunde wurde festgestellt, daß Phosphat, Arsenat, Sulfat u. Äthylphosphonat die Desaminierung von I wohl in den Extrakten aus Leber, Gehirn u. Milz, nicht aber in den Extrakten aus Niere förderten. *Brenztraubensäure* fördert lediglich in Leberextrakten. Hierzu kommen Befunde aus anderen Arbeiten: mit oder ohne Phosphat ist die Desaminierung (Leber) optimal bei $p_H$ 8,1, mit *Pyruvat* jedoch bei 7,0. Die beschleunigende Wrkg. von Phosphat wird durch Ansäuern auf $p_H$ unter 5 oder durch Erhitzen auf 50° zerstört, wogegen unter diesen Bedingungen die Wrkg. von Pyruvat unbeeinflußt bleibt. Während die Wrkg. von Phosphat bei 2 Mol je Mol Glutamin optimal ist u. Erhöhung keine Änderung bewirkt, findet man bei Erhöhung der Konz. an Pyruvat über 2—3 Mol hinaus eine Abnahme der Wirkung. Daraus ist zu schließen, daß die Wrkgg. von Pyruvat u. Phosphat sich auf verschied. Enzymwrkgg. beziehen. — Phosphat, Arsenat u. Sulfat haben keinen Einfl. auf die Desaminierung von *Asparagin, Isoglutamin, Glykokollamid* u. *Leucinamid*. Phosphat u. Arsenat bewirken eine ausgeprägte Hemmung der Fähigkeit der Gewebeextrakte zur Hydrolyse von *Benzoylargininamid*. Die Wrkg. der *Benzoylargininamidase* wirkt optimal bei $p_H$ 6,2, u. zwar in Ggw. wie in Abwesenheit von Phosphat. (Arch. Biochemistry **17**. 105—14. April 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.)

Hesse. 4596

**Nathan Lifson, Victor Lorber, Warwick Sakami** und **Harland G. Wood**, *Der Einbau von Acetat- und Butyrat-Kohlenstoff in Rattenleber-Glykogen auf anderen Wegen als über eine Kohlensäure-Fixierung. Acetat* oder *Butyrat* werden in verschied. Weise mit $^{13}C$ synthetisiert u. mit der Magensonde an Ratten (120—240 g) verfüttert: 1,7—3,3 mMol Fettsäure mit 353—477 mg Glucose pro 100 g Körpergewicht. Das Atmungs-$CO_2$ wird aufgefangen, die Tiere nach $2^1/_2$ Std. getötet u. das Leberglykogen isoliert, hydrolysiert u. in der Glucose der verschied. Einbau von $^{13}C$ untersucht. — Von allen verabreichten $CH_3 \cdot {}^{13}COOH$ *u.* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot {}^{13}COOH$ *u.* $CH_3 \cdot {}^{13}CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ wird aller $^{13}C$ in der Glucose als $C_3$ u. $C_4$ wiedergefunden; so würde auch verabfolgtes $^{13}CO_2$ eingebaut, so daß man, da in der Atmungsluft auch $^{13}CO_2$ auftritt, nicht sagen kann, ob die Glykogenbldg. direkt oder nach Abbau zu $CO_2$ erfolgt. Von $^{13}CH_3 \cdot COOH$, $^{13}CH_3 \cdot {}^{13}COOH$ u. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot {}^{13}CH_2 \cdot COOH$ wird in alle Glucose-C-Atome $^{13}C$ eingebaut, so daß mindestens die α-C-Atome von Acetat u. Butyrat nicht über $CO_2$ fixiert worden sind. Diese Isotopenverteilung im Leberglykogen ist im Einklang mit der Bldg. von $C_3$-Verbb. über den Tricarbonsäurecyclus oder von Triosen bei den üblichen Glykolysereaktionen. Auf Grund des Butyrat-Abbaus ist nur die β-Oxydation mit Bldg. von 2 Essigsäure-Moll. möglich, nicht eine ω-Oxydation mit Bldg. von Bernsteinsäure.

Versuche: Die Carboxyl-markierten Fettsäuren werden mit $^{13}CO_2$ u. dem entspr. Bromid durch Grignard-Rk. dargestellt. — $^{13}CH_3 \cdot {}^{13}COOH$: aus Bariumcarbid-magnesium wird Acetylen hergestellt, Überführung in Acetaldehyd, Oxydation mit Bichromat. — $CH_3 \cdot CH_2 \cdot {}^{13}CH_2 \cdot COOH$: Carboxylmarkierte Propionsäure wird als Äthylester mit Kupfer/Barium/Chromoxyd-Katalysator (250°, 220 atm.) zu Propylalkohol red., Überführung mit HJ in Propyljodid; Ausbeute: 60 mMol $Ba^{13}CO_3$ geben 13,1 mMol Buttersäure mit 5,3 mMol isotopenfreier Propionsäure. — $CH_3 \cdot {}^{13}CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$: $CH_3 \cdot {}^{13}COOH$ wird wie oben behandelt; das Isotopen-Äthyljodid mit Malonestersynth. in Buttersäure überführt, Isolierung durch fraktionierte Dest. der Methylester; Ausbeute: 93,5 mMol Natriumacetat liefern 24,5 mMol Buttersäure mit 0,96 mMol isotopenfreier Essigsäure. — *Abbau der Glucose: durch Gärung*: aus der Gärungsmilchsäure wird mit $KMnO_4$ $CO_2$ (entspr. $C_3$ u. $C_4$) gewonnen u. aus dem Acetaldehyd mit der Jodoform-Rk. $C_1$ u. $C_6$ als Jodoform u. $C_2$ u. $C_5$ als Ameisensäure erhalten; *Chem. Abbau*: $C_1$, $C_2$, $C_4$ u. $C_5$ werden als Ameisensäure, $C_3$ als Methanol u. $C_6$ als Formaldehyd erhalten. (J. biol. Chemistry **176**. 1263—84. Dez. 1948. Minneapolis, Univ. Minnesota, Dep. Physiol.; Cleveland, Western Reserve Univ., School of Med., Dep. Biochem.)

Klingmüller. 4596

**Ivar Sperber**, *Einige Versuche zur Bildung von Glucuronsäure-Derivaten beim Huhn.* Mit Hilfe eines neuen Verf. zum Sammeln unvermischten Harns von Hühnern wurde die Ausscheidung von Glucuronsäure-Derivv. nach der Injektion von Phenol, Resorcin u. α-Naphthol, Phloroglucin, Benzoesäure, p-Aminobenzoesäure u.

Chloral bestimmt. (Kungl. Lantbrukshögskolans Ann. 15. 108—12. 1948. Schweden, Royal Agricult. Coll., Inst. of Animal Physiol.) Lüpnitz. 4596

**Ivar Sperber,** *Die Exkretion einiger Glucuronsäure-Derivate und Phenolschwefelsäure-Ester beim Huhn.* In den Nieren-Tubuli werden ausgeschieden: Menthylglucuronid, Phenylglucuronid, Resorcinglucuronid, Ester der Schwefelsäure von Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Brenzcatechin, Dischwefelsäureester von Resorcin, Hydrochinon. Nicht ausgeschieden werden Glucuronsäure, Pregnandiolglucuronid, Resorcin (möglicherweise jedoch gekuppelt mit Glucuronsäure). Hippursäure kann, in großen Dosen verabfolgt, die Ausscheidung der erwähnten Substanzen verringern. — Zahlreiche Literaturnachweise. (Kungl. Lantbrukshögskolans Ann. 15. 317—49. 1948.) Lüpnitz. 4596

**H. G. Bray, Brenda E. Ryman** und **W. V. Thorpe,** *Das Schicksal gewisser organischer Säuren und Amide im Kaninchen.* 5. Mitt. *o-und m-Oxybenzoesäure und Amide.* (4. vgl. Biochem. J. 42. [1948.] 434.) 85% *Salicylsäure* werden als Ae.-lösl. Säure (II), 3—4% als *Glucuronsäureester* (III) 5—14% als *Glucuronsäureäther* (IV) ausgeschieden. *Salicylsäureamid* (V) führt zur Ausscheidung von 0,1% II, 4—6% III u. 67—76% IV u. 13—16% *Aethylschwefelsäure* (VI), während I keine VI liefert. *m-Oxybenzoesäure* (VII) wird zu 70—97% als II, 6—11% als III, 2—19% als IV u. 2—4% als VI ausgeschieden. Das *m-Oxybenzoesäureamid* (VIII) lieferte 4—14% II, 0—16% III, 25—60% IV u. 10—19% VI. Der Hydrolysegrad der Carbamidgruppe von V beträgt 4—7% u. von VIII 4—16%. Als wichtigstes Stoffwechselprod. von V u. VIII wurde 2- u. 3-Carbamidophenylglucuronid isoliert. Als Stoffwechselprod. von I wurden 4—5% *Gentisinsäure* u. von V *Gentisinamid* isoliert. *Glycin*-Verbb. von I u. VII wurden nicht gefunden. (Biochemic. J. 43. 561—67. 1948. Birmingham, Univ., Med. School, Dep. of Physiol.) Carls. 4596

**Hansjürgen Oettel,** *Folgen der Leberinsuffizienz.* Die Folgen der Leberinsuffizienz sind: 1) Abweichung der Gallensäurewerte im Blut u. in den Geweben; die übrigen Stoffe haben wohl keine so entscheidende Bedeutung. 2) Ausfall von Leberfunktionen u. Entgleisung von Leberfunktionen, die zur Entstehung tox. Substanzen führt, wie aromat. Oxysäuren, Oxyphenylmilchsäure, Phenol, Kresol, Indol, Skatol. Indolacetursäure, Bldg. von Cyan. 3) Durch Leberzerfall Freiwerden von tox. Leberzerfallsprodd., Peptonen u. organtox. Aminosäuren. 4) Extrahepat. Symptome a) Durchlässigkeitssteigerung der Gefäße, überhaupt Abnahme der Gefäßdichte, hämolyt. bedeutsam sind splenogene Wirkungen. b) Die „Cholämie" als vorwiegende Autointoxikation: neben den genannten Giften spielen vielleicht auch organ. Amine eine Rolle; sie könnten als Gleitschiene für hochwirksame Substanzen anderer Art wirken. (Schweiz. med. Wschr. 78. 833—35. 28/8. 1948. Berlin, Charité, II. Med. Univ.-Klin.) Lemke. 4597

**Francois Reubi,** *Der Einfluß der Leber auf die Lipoproteine des Serums.* Durch Vgl. der in der Kälte (18°) durch Ä. extrahierbaren, mit den durch ein kochendes A.-Ä.-Gemisch im Verhältnis 3/1 ausziehbaren *Lipoiden* werden die Bindungsverhältnisse der Lipoide im Serum bestimmt. — Bei Gesunden sind höchstens 2—5% der *Phosphatide*, 20% der *Fettsäuren* u. 5—15% des *Cholesterins* durch Ä. auszuziehen. N. Extrahierbarkeit zeigte sich ferner bei einigen Fällen von Diabetes, Nephritis, Amyloidose u. auch Lebercirrhose. Eine vermehrte Extrahierbarkeit des *Cholesterins* wurde bei einer Reihe von Lebercirrhosen, Hepatitiden u. Atrophien beobachtet (bis ca. 40%). In einem Fall von Nephrose u. Perniciosa war die Extrahierbarkeit von Cholesterin u. *Fettsäuren* (letztere bis 40%) vermehrt, ebenso verhielten sich die gelben Leberatrophien. Sehr vermehrte Extrahierbarkeit aller Fraktionen (bis zu 100%) wurde bei einem Lebercarcinom, bei einer biliären Cirrhose u. einer carcinomatösen Gallengangsocclusion beobachtet. — Zwischen Serumspiegel der einzelnen Lipoide, dem *Gallensäuregeh.* des Blutes, dem Vork. *patholog. Phosphatide*, dem *Veresterungsgrad* des *Cholesterins*, dem *Serumeiweißspiegel*, dem *Albuminglobulinquotienten* einerseits u. der Extrahierbarkeit andererseits ergab sich keine eindeutige bzw. überhaupt keine Korrelation. — Im Tiervers. an Kaninchen ergab sich, daß nur bei Choledochusligatur eine Vermehrung der Phosphatidextraktion auftritt, daß eine Vermehrung der Cholesterin- u. Fettsäureextrahierbarkeit bei alimentärer Hyperlipämie, Leberschädigung durch $CHCl_3$ u. *P* u. ein wenig bei Hunger zu beobachten ist u. schließlich, daß im Gegensatz zum Menschen das Kaninchen bei Leberläsion eine erhebliche Steigerung der Serumfettsäuren aufweist. (Helv. med. Acta 15. 262—80. Juni 1948. Bern, Univ., Med. Klinik.)

Jung. 4597

**Abraham Mazur** und **Ephraim Shorr** (unter techn. Mitarbeit von **Irene Litt**), *Hepatorenale Faktoren beim Kreislaufversagen. 9. Mitt. Identifizierung des blutdrucksenkenden Wirkstoffs der Leber mit Ferritin.* Es gelang den Vff., aus Salzextrakten der Leber von Rindern, Hunden, Pferden, sowie von Menschen anaerob. einen blutdrucksenkenden Wirkstoff anzureichern, der offenbar an der Regelung der peripheren Zirkulation mitbeteiligt ist. Die Aktivität dieser Konzentrate erwies sich als ihrem Ferritin (I)-Geh. proportional; umgekehrt ließen sich mit I u. seinem eisenfreien Spaltprod. Apoferritin (II) ähnliche vasculäre Effekte erzielen. Durch immunochem. Verff. wurde die Identität des Wirkstoffs der Konzentrate mit I, ferner der in Leber u. Blut (von Menschen u. Hund) bei Hypertension vorliegenden Wirkstoffe mit I oder II bewiesen. (J. biol. Chemistry **176**. 771—87. Nov. 1948. New York, Cornell Univ. Medical College, Departm. of Medicine, and New York Hospital.) Klockmann. 4597

**Kurt Felix**, *Zur Physiologie und Funktionsprüfung der Leber.* Zur Prüfung der Funktionsfähigkeit der Leber wird der Abbau der *p-Oxyphenylbrenztraubensäure* (I) benützt. 2 g I werden nüchtern dem Patienten verabreicht u. die ausgeschiedene Menge im Harn bestimmt, u. zwar wird entweder der Oxyphenylrest nach der Millon-Rk. nach Medes (Biochem. J. **26**. [1932.] 922) stufenphotometr. oder der Brenztraubensäurerest nach Lu (C. **1939**. I. 4074) bestimmt. Über die Ursache der Leberfunktionsstörung sagt die Probe nichts aus. (Schweiz. med. Wschr. **78**. 1165—70. 4/12. 1948. Frankfurt a. M., Inst. für veget. Physiol.) Kunzmann. 4597

**Jürgen Münzenmaier**, *Über die Zuverlässigkeit der Ehrlichschen Aldehydprobe auf Urobilinogen als Leberfunktionsprüfung.* Die geringe Zuverlässigkeit der Ehrlichschen Aldehydprobe (I) auf *Urobilinogen* in den letzten Jahren (z. B. bei Kreislaufdekompensation mit Leberschwellung) kann nicht auf veränderte Zus. des Reagens oder Abweichungen in der Ausführung, vielleicht aber auf den Eiweißmangel in der Nahrung bezogen werden. Zur Erhöhung der Brauchbarkeit wurde der 24 Std.-Rhythmus von I herangezogen. In der Zeit von 16—18 Uhr fällt I etwa 3mal so häufig positiv aus als in den Morgenstunden. Die alimentär bedingte Urobilinogenurie 3—5 Std. nach der Mittagmahlzeit kann in patholog. Fällen den Ausschlag zur positiven Rk. geben. (Dtsch. med. Wschr. **73**. 315—17. 13/8. 1948. Univ. Klin. Tübingen.) Langecker. 4597

**D. Stucki**, *Funktionsprüfungen und Schwangerenleber.* Die *Novocainhydrolyse* (NH), die colorimetr. bestimmbare Spaltung des Novocains durch eine spezif. Esterase des Leberserums, ist ein relativ einfacher, hochempfindlicher Funktionstest für die Schwangerenleber. Geeignet für direkte u. Differentialdiagnose bei Leberkomplikationen, gestattet sie durch die Anschaulichkeit ihrer Darst. in Ziffern u. Kurven nicht nur die Verfolgung einer entstehenden Insuffizienz, sondern auch die Aufspürung der ersten, anderweitig noch nicht erfaßbaren Anzeichen dafür. Anhand der NH wurden die üblichen Funktionsprüfungen charakterisiert: Die Best. der *Cholinesterase* ist nicht so empfindlich, genau u. spezif. wie die NH; ihre Bedeutung als Test für die Schwangerenleber ist begrenzt ebenso wie die der Rk. nach Takata. Diese kann in der Hand eines erfahrenen Klinikers für die Differentialdiagnose von Bedeutung sein; für die Erkennung von Frühsymptomen u. für die Prognose spielt sie keine Rolle. Die techn. sehr einfache *Cd-Meth.* ist empfindlicher als die Rk. nach Takata, hat aber sonst die gleichen Nachteile; vor allem ist sie gar zu wenig spezifisch. Die *Agglutination* in der Kälte wird von der Schwangerschaft nicht beeinflußt u. kann nicht als Leberfunktionstest benutzt werden. (Schweiz. med. Wschr. **78**. 487—91. 22. 5. 1948. Bern, Clinique univ. obstétricale et gynécologique.) Schulenburg. 4597

**John Goodwin**, *Leberfunktionsbestimmungen von Fällen, die mit Thiouracilverbindungen behandelt wurden.* An 81 Patienten, die wegen Thyreotoxikose mit *Thiouracil, Methylthiouracil* u. *Propylthiouracil* behandelt wurden, wurden Unterss. der Leberfunktion vorgenommen. Folgende Faktoren wurden bestimmt: Serumbilirubin, Serum-Alkali-Phosphatase, Takata-Ara-Rk., Thymoltrübung, Gesamtserumproteingeh. u. Geh. an verschied. Proteinen. 40% aller Fälle wiesen nach einer oder mehreren Unterss. Anomalitäten auf. Diese Beeinträchtigungen können jedoch ebenso gut von der Krankheit selbst herrühren, da andererseits in manchen Fällen eine Besserung oder gar keine Beeinflussung der Leberfunktion vorlag. Eine Absetzung der Therapie scheint daher nicht erforderlich zu sein. (Brit. med. J. **1948**. II. 64—67. 10. Juli. Sheffield, Univ., Dep. of Pharmacol. a. Therapeut.; Royal Infirmary.) Hildegard Baganz. 4597

**Johannes Moustgaard**, *Über den Einfluß der Proteinstoffe auf die Nierenfunktion beim Hund.* Das Nierengewicht läßt sich beim Hund als Funktion des Gewichtes u. der Länge des Körpers berechnen. Die Bilanz des *Inulins* (I) ist auf 100 g Niere 64 cm³ ± 12, des *Hippodins* (II) 191 cm³ ± 21. Der Faktor I/II 0,335. Nach 24 Std. Nahrungskarenz ist die Nierenfunktion des Hundes konstant, nach Proteinzufuhr steigt sie in 3—6 Std. zu einem Maximum an, um in 20—24 Std. zu n. Werten zurückzukehren. Bei wiederholter Zufuhr von Protein (III) in Abständen von 10 bis 12 Std. kehrt die Nierenfunktion nicht zu den n. Werten zurück, dagegen tritt eine kumulierende Wrkg. von III auf. Bei einmaliger Zufuhr von III entspricht der Anstieg der III-Menge, wenn nicht mehr als 60 g/kg Fleisch gegeben werden. Beim Überschreiten dieser Gabe gibt es keinen weiteren Anstieg. Das Maximum des Anstieges bei einmaliger Gabe liegt bei 80% u. 70% für I u. II. Die Injektion von hydrolysiertem Casein (5 cm³ 8%ig. Lsg./Min. während 25 Min.) steigert die Nierenleistung um 50—60%. Die Konz. der Aminosäuren im Blut steigt von 7—8 mg-% auf 14—15 mg-%. Die i. v. Injektion von *Milch-* oder *Bernsteinsäure* gibt keine Steigerung. Einseitige Nephrektomie ruft 16—18 Std. nach Operation einen Abfall der Nierenleistung von 60—80% hervor, die während der folgenden Tage dann wieder auf die Leistung vor der Operation ansteigt, um nach 2—4 Wochen auf einen konstanten Wert zurückzukehren, der 65—75% der Leistung des gesunden Tieres beträgt. Während der ersten Zeit nach Operation gibt III keinen Anstieg der Nierenleistung. Die bilaterale Denervation der Nieren gibt keine Veränderung der Nierenfunktion in diesem Test. Thyreoidektomie ruft während 4 Tagen einen 15- bis 20%ig. Abfall der Nierenleistung hervor. Es wurde die maximale Kapazität der *Glucose*-Reabsorption (*Glucose Tm*) bestimmt. III verursacht keinen Anstieg. Die Steigerung der glomulären Filtration bei Proteinbelastung induziert einen Anstieg der tubulären Belastung. Die Sättigungsgrenze der Nieren wird bestimmt als Glomerulus-Filtration × Plasmaglucosekonz. u. ist erreicht bei niedrigen Konzz. von Glucose. Die Sättigungsgrenze hängt ab von der zugeführten III Menge u. liegt bei einer tubulären Belastung von 170—220 mg Glucose/Min. bei 100 g Niere. (Beretn. Forsøgslab. [Statens Husdyrbrugsudvalg] 1948. 11—134.)

Kanitz. 4597

**A. Cantarow, C. W. Wirts, W. J. Snape** und **L. L. Miller**, *Ausscheidung von Bilirubin und Bromsulfalein in der Galle.* Vff. bestimmten die Gallenausflußgeschwindigkeit u. die Pigmentausscheidung nach intravenösen Injektionen von *Bilirubin* (I) und *Bromsulfalein* (II) sowie gleichzeitiger Applikation von I u. II. Es wurden 10 cholezystektomierte Hunde, die mit Magen- u. Duodenalfistel nach Thomas (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 46. [1941.] 260) versehen waren, benützt. Nach konstant gewordenem Gallenfluß wurde die Galle in 15 Min. Abständen gesammelt. Bei den Kontrolltieren wurde beträchtliche Variation des Gallenflusses u. der Pigmentabscheidung an verschied. Tagen beobachtet. — Nach einzelner u. andauernder Injektion von I steigt die Pigmentausscheidung (hauptsächlich durch Anstieg der Pigmentkonz.) an. Nach Einzelinjektion von 1 mg I/kg Körpergewicht waren 48,9—89% der applicierten Menge nach 3 Std., die größere Menge in der 1. Std., 61—100% bei verlängerter Injektion nach 4 Std. ausgeschieden. II wurde in annähernd ebenso ausgeschieden, ohne daß die Pigmentausscheidung verringert wurde. I u. II zusammen injiziert ergeben II-Extraktion, wie wenn II allein appliziert worden wäre, aber verminderte I-Ausscheidung. Dies legt den Schluß nahe, daß I u. II bei erhöhtem Serum-I-Spiegel in der Ausscheidung konkurrieren, wobei II bevorzugt ausgeschieden wird. Bei verlängerter Injektion I u. II ist die Menge der aus dem Blut resorbierten I u. II größer als die durch die Galle ausgeschiedene. Wenn die Leber das einzige Resorptionsorgan für I u. II ist, folgt daraus das Auftreten einer Anreicherungsphase in der Leber vor der Ausscheidung durch die Galle. Intravenöse Injektion aufgeschwemmter roter Blutkörperchen gab einen sofortigen Anstieg der Pigmentexkretion der Galle, die die Geschwindigkeit der Umwandlung von Hämoglobin in I zeigt. (Amer. J. Physiol. 154. 211—19. 1/8. 1948. Jefferson Med. Coll., Dep. of Biochem., Physiol. u. Med.) Hecker. 4597

**M. Goffart** und **P. Fischer**, *Reaktionsgeschwindigkeit von Natriumtetrathionat mit den –SH-Gruppen von Glutathion, Cystein, Protein in vitro sowie seine Reaktion mit den Sulfhydrylgruppen in der Niere und in den Muskeln beim Kaninchen.* Chem. reines $Na_2S_4O_6$ (I) reagiert reversibel mit den —SH-Gruppen von denaturierten Ochsenproteinkristallen u. Myosin bei Zusatz von CN. Bei Ovalbumin, Myosin u. Urease reagiert I nur mit den freien H-Gruppen. Die Rk.-Geschwindigkeit von I mit Cystein u. Glutathion ist 3mal größer als mit Protein. Entgegen histochem.

Annahmen sind die Zellen der Tubuli contorti u. Glomeruli für I in demselben Maße durchgängig wie die Leber- u. Muskelzellen. Der Glutathionverlust von Blut u. Gewebe ist nach 30 Min. am größten. (Arch. int. Physiol. 55. 258—86. Febr. 1948. Liège, Labor. für Physiol. u. Pathol. der Univ.) Weltzien. 4597

**Paul Govaerts, P. P. Lambert, A. Lebrun** und **C. de Heinzelin de Braucourt**, *Messung der Glomerulusfiltration beim Menschen durch intravenöse Injektion von Glucose.* Beschreibung einer neuen Meth. zur Prüfung der Nierenfunktion mit *Glucose*. Es wird bes. darauf hingewiesen, daß nur die im Körper auch sonst ubiquitär vorkommende *Glucose* zur Ausführung des Testes benötigt wird. Einhelheiten der Prüfung im Original. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 13. 253—69. 1948.) Schmitz. 4597

**Roger M. Reinecke** und **Paul J. Hauser**, *Glykogenese in der Niere beim eviscerierten Hund.* Nachdem an der Ratte die Niere als Entstehungsort des Blutzuckers nachgewiesen war, unters. Vff. am eviscerierten Hund die renale Glykogenese. Die Hunde wurden unter Anästhesie nach best. Schema eviscerierte, ein Stück der vena cava zwischen der Einmündung der linken Nierenvene u. der V. iliaca comm. freigelegt und eine Glaskanüle in Richtung zum Herz eingelegt. Das distale Ende der Kanüle wurde am Lebereingang der V. cava befestigt. Eine zweite Kanüle wurde vom Lebereingang zum Leberaustritt der vena cava eingelegt und die Leber und das dazugehörige Stück der V. cava entfernt. — Arterielles u. Blut aus der linken Nierenvene wurden gleichzeitig abgenommen u. mit 2 mg/cm³ Kaliumoxalat versetzt. Cu-Wo-Säurefiltrate wurden angefertigt. Bestimmte Mengen dieser Filtrate wurden 45 Min. mit 0,2 g/cm³ in Hefe bei 30° gelassen. Die mit Hefe behandelten u. die nichtbehandelten Filtrate wurden mit einer Cu-Red.-Meth. untersucht, wobei die unbehandelten Proben dem Gesamtzucker entsprachen. Die Differenz zwischen Gesamtzucker u. hefebehandelten Proben gibt die Menge des vergärbaren Zuckers, d. h. die Glucosekonz. im Blut an Vff. fanden in Filtraten aus der Nierenvene mehr totalen u. vergärbaren Zucker als im Arterienblut. Die statist. Auswertung läßt erkennen, daß die beobachteten Unterschiede außerhalb der Fehlergrenze liegen. Die möglichen Einwirkungen von Prozessen, die mit der Glykogenese nichts zu tun haben, wie Urinbereitung u. Verschiedenheiten im Vol. u. Zuckergeh. der Nieren werden besprochen; doch erscheinen die Unterschiede zwischen arteriellem u. venösem Nierenblut zu groß, als daß diese Faktoren dafür verantwortlich zu machen wären. (Amer. J. Physiol. 153. 205—09. 1/5. 1948. Minneapolis, Minn., Dep. of Physiol., Univ. of Minnesota.) Schorre. 4597

**Dwight J. Ingle** and **James E. Nezamis**, *Wirkung der Nephrektomie bei der eviscerierten Ratte auf die Toleranz intravenös verabreichter Glucose.* (Vgl. C. 1948. I. 1429.) Bei eviscerierten Ratten wurde bei 74—78° F u. relativer Luftfeuchtigkeit (30—35%) *Glucose* (I) in steigenden Mengen (6, 10, 14, 18, 22 u. 26 mg/100 g/Std.) ohne *Insulin* (II) u. I (64, 68, 72, 76 u. 80 mg/100 g/Std. mit II (4 Einh./24 Std.) infundiert. 2 Std. danach war der Blutzuckerspiegel (BZ) bei den nephrectomierten Tieren etwa um $^1/_5$ niedriger. — Wenn man bis 12 mg I ohne II oder bis 44 mg/100 g/Std. mit 0,5 Einh. II/24 Std. infundiert, war BZ niedriger nach Nephrectomie als wenn man bis 44 mg I/100 g/Std. mit 4 Einh. II/24 Std. infundierte. — Demnach ist die I-Toleranz nach Nephrectomie bei mittleren I-Gaben größer. Bei hohen Dosen von I hängt die niedrigere Toleranz mit der größeren Mortalität der nephrectomierten Tiere zusammen, ist also nicht spezifisch. Im Urin konnte keine I nachgewiesen werden. (Amer. J. Physiol. 153. 393—96. 1/6. 1948. Michigan, Kalamazoo, The Upjohn Comp., Res. Labor.) Klingmüller. 4597

**Agnete Munch-Petersen**, *Wirkung von Adenosintriphosphat auf monomolekulare Schichten von Myosin.* Im Anschluß an frühere Unterss. von Buchthal, Deutsch, Knappeis u. Munch-Petersen (Acta physiol. scand. 13. [1947.] 147) über Einw. von Phosphaten auf die verschied. Komponenten von *Myosin* (I) wurden monomol. Häutchen der nach Szent-Györgyi (Chemistry of Muscular Contraction, 1947) isolierten Proteine I (frei von Actin) u. *Actomyosin* hergestellt, indem man die 0,2%ig. Lsgg. auf Veronalpulver ($p_H$ 5,3), der hinsichtlich KCl 0,6 mol. war, sich ausbreiten ließ. Gemessen wurde das Verhältnis Kraft (Dyn/cm) : Fläche (m²/mg). Die dabei erhaltenen Kurven wurden geändert, wenn *Adenosintriphosphat* (II) (zu einer Endkonzentration von 0,00005 Molarität) zugesetzt wurde. II wirkt spezif.; Adenosindiphosphat, anorgan. Tripolyphosphat, Pyrophosphat u. Orthophosphat zeigen erst bei zehnmal höherer Konz. ähnlichen Effekt. Der Effekt ist bei Actinomyosin stärker als bei I. Actin bleibt überhaupt unbeeinflußt. — II scheint sich in irgendeiner Weise mit I zu verbinden u. dabei Ausdehnung zu bewirken, wobei die

Oberflächenspannung („surface pressure") der monomol. Schicht in dem kondensierten Zustand erhöht wird. (Nature [London] 162. 537. 2/10. 1948. Kopenhagen, Univ., Inst. of Neurophysiol.) Hesse. 4597

**E. Vanremoortere**, *Dissoziation in der Kalium- und Acetylcholin-Empfindlichkeit des Froschmuskels infolge isotonischer Glucosegabe.* Der Musc. rect. abd. von 10 Fröschen (R. pipiens) wird in der Mitte geteilt, in $O_2$-reicher Ringer-Lsg. die Längenänderungen kymograph. nach Zusatz von 1—2% *KCl* oder 5—10 mg-% *Acetylcholin* (I) isoton. gemessen. Nachdem der Muskel 1—15 Min. in isoton. *Glucose*-(II)-Lsg. gewesen war, wurde der Vers. wiederholt. Isoton. II allein führte zu geringen Kontraktionen. In Ggw. von II war die Ansprechbarkeit des Muskels auf I herabgesetzt, die auf KCl erhöht. Zwischen dem Spülen mit KCl u. der Kontraktion war eine längere Latenzzeit. (Amer. J. Physiol. 154. 455—58. 1/9. 1948. Chicago, Michael Reese Hosp., Med. Res. Inst., Cardiovascular Dep.) Klingmüller. 4597

**E. J. Denton**, *Die Rolle von Calcium bei den Kontraktionen des Rectus abdominis vom Frosch.* Nach mehrstd. Verweilen der Muskelpräpp. von Rana temporaria in Ca-freien Lsgg. war auf Zugabe von *Acetylcholin* (I; $10^{-5}$) oder *KCl* (II; 4,5 g/Liter) nicht mehr die typ., langsam einsetzende, bleibende Kontraktion zu erhalten. Dagegen zeigte sich kurze, weniger als 1 Min. dauernde Reaktion. Auf Zusatz von Ca erschien wieder die n. Kontraktion. Hohe Konz. von II verhinderte Ansprechen auf elektr. Reizung. *Curare* hob die Wrkg. des I, nicht die von II auf. (J. Physiology 107. 32 P. 30/9. 1948. London, Univ. Coll., Biophysics Res. Unit.) Zopff. 4597

**A. Hellat**, *Untersuchungen über Selbstdesinfizierungsvermögen der Haut.* Die verschied. Bakterienarten unterscheiden sich in ihrem Vermögen, auf Haut überleben zu können, sehr stark. *P. vulgaris* u. *E. coli* wurden in Suspensionen auf die Haut geprüft, in weniger als 30 Min. vollständig zerstört, *Ps. aeruginosa* u. *S. marcescens* innerhalb 24 Std., während β-hämolyt. *Streptokokken* häufig 24 Std. überlebten. *St. aureus* u. *Enterococcus* blieben mindestens 6 Wochen lebensfähig. Hierbei wurden die mit Testkeimen bedeckten Hautteile zur Verhinderung des Austrocknens bedeckt gehalten. Auf unbedeckter Haut war die Überlebensdauer verringert. *M. lysodeikticus* wurde rasch zerstört. Verss. ergaben, daß die Haut selbst auf Bakterien keine merkliche desinfizierende Wrkg. ausübt. Die Wrkg. von langkettigen Fettsäuren ist auf die Haut anscheinend gering. Die verringerte Überlebensdauer gewisser Bakterien auf der Haut beruht offensichtlich großenteils auf Zerstörung durch Austrocknung u. dem Unvermögen, sich in einem wasserarmen Substrat vermehren zu können. — 96 Literaturzitate. (Ann. Med. exp. Biol. fenn., Suppl. 26. 3—95. 1948. Helsinki.) K. Maier. 4597

**Hans Götz**, *Über die Natur der Mosaikfungi.* Zusammenstellung älterer Literatur u. eigene Untersuchungen. „*Mosaikfungi*" konnten bei 48 Fällen zu 100% in den Fußsohlen u. bei 79 Fällen zu 91,9% in den Handtellern nachgewiesen werden, scheinen demnach bei allen Menschen vorzukommen. Daß es sich um das Ergebnis von Entzündungsvorgängen der Epidermis bzw. um degeneriertes Pilzmycel handele, wurde experimentell widerlegt. Ebenfalls wird eine Fettsäure-, Cholesterin- bzw. Lipoproteidnatur ausgeschlossen. Allem Anschein nach handelt es sich um Lipoid, an dessen Aufbau die Beteiligung von Wachsen wahrscheinlich gemacht wird. Eigg. der Mosaikfungi: Lipoidlösl. (Xylol, $CHCl_3$, $CCl_4$, Aceton, Ä., Benzin); lösl. in Eisessig, Phenol, alkoh. KOH; Farbrk. mit konz. $H_2SO_4$ (zunächst gelb, dann gelbbraun u. schließlich rosa); in der Kälte unlösl. in A. u. W.: in der Kälte gegen Alkali u. Säure, lösl. in heißer KOH; keine Biuretrk., kein proteolyt. Fermentabbau; mit Sudan III, Fuchsin, Viktoriablau, Gentianaviolett u. nach Giemsa bzw. Gram nicht färbbar; kein prim. Fluorescenz. — Die Möglichkeit der Herkunft aus Epithellymphe wird diskutiert. (Arch. Dermatologie Syphilis 187. 61—84. 1948. Essen, Städt. Krankenanst., Hautklin.) Peters. 4597

**Erich Opitz**, *Über die Sauerstoffversorgung des Zentralnervensystems.* Bei allg. $O_2$-Mangel kann die $O_2$-Aufnahme von Mensch u. Tier im Prinzip völlig unverändert bleiben, während schon erhebliche Wrkgg. beobachtet werden, z. B. Bewußtseinsverlust beim Menschen, ein Tatbestand, den man als hypox. Paradoxon bezeichnen könnte. *Anoxie*, ein Absinken der $O_2$-Konz. in den Zellen nahe an null, muß scharf von der *Hypoxie*, lediglich einer Senkung der $O_2$-Konz. in den Zellen unter den Normalwert, getrennt werden. Bei *Hypoxie* beruhen die Wrkgg. auf einer Senkung der Zellatmung infolge ungenügender $O_2$-Konz. in den Zellen. Die Gewebsatmung nimmt aber erst ab, wenn die $O_2$-Konz. in den Zellen nahe an null abgesunken, also angenähert totale Anoxie eingetreten ist. Vf. wendet das Krogh'sche Zylinder-

schema auf das Gehirngewebe an. Die graue Substanz des Gehirns besitzt eine Atmungsintensität, die der des maximal arbeitenden Skelettmuskels bzw. des Herzens bei mittlerer Arbeit vergleichbar ist. Der errechnete Druckabfall des $O_2$ im Gewebszylinder beträgt rund 6 mm Hg in der grauen, 3 mm Hg in der weißen Substanz bei einem nicht narkotisierten Versuchstier (Katze bzw. Hund). Selbst bei engsten Kapillaren bleibt der Druckabfall klein genug, um einen erheblichen $O_2$-Überschuß in der Peripherie des venösen Zylinderendes wahrscheinlich zu machen. Sämtliche Teile des zentralen Nervensyst. besitzen anscheinend einen beträchtlichen Überschuß an frei gelöstem $O_2$, um unter n. Verhältnissen den $O_2$-Druck in keiner Zelle wesentlich unter 20—25 mg Hg absinken zu lassen. Bei zunehmendem $O_2$-Mangel zeigen sich am Zentralnervensystem zunächst leichte Rkk., dann reversible Störungen der Funktion und schließlich irreversible Schädigungen. Man unterscheidet Reaktionsschwelle (beginnende Erweiterung der Gehirngefäße), krit. Schwelle (Bewußtseinsverlust beim Menschen) u. letale Schwelle (Lebensgefahr). So gibt es 2 ganz unterschiedliche Bereiche der Mangelwirkungen: Bereich rein funktioneller Rkk. u. Störungen u. Bereich schwerer zentraler Reizerscheinungen, welche bei genügender Dauer zu anatom. nachweisbaren Schädigungen führen. Die größere Atmung der grauen Substanz ist nicht ausschließlich auf die Ganglienzellen zurückzuführen. Ein erheblicher Stoffwechsel muß auch der nervösen Zwischensubstanz u. den Gliazellen zugeschrieben werden. Unter n. Bedingungen besitzen die Zellen des Gehirns einen erheblichen $O_2$-Überschuß. Dieser verschwindet an ungünstig gelegenen Stellen erst dann auf längere Zeit, wenn das versorgende Kapillarblut hochgradig $O_2$-arm geworden ist. Die noch über dem krit. Wert liegenden $O_2$-Konzz. vermögen den Zellstoffwechsel qualitativ zu verändern u. lösen so Regulationsvorgänge aus, deren Aufgabe es ist, das Eintreten der Anoxie zu verhindern oder hinauszuschieben. Die Zellatmung wird so in voller, dem Bedarf genügende Höhe erhalten. (Naturwissenschaften **35**. 80—88. 1948. Kiel, Univ., Physiol. Inst.) Du Mans. 4598

**H. F. Hellauer** und **Karl Umrath**, *Über die Aktionssubstanz der sensiblen Nerven.* Aus den dorsalen Rückenmarkwurzeln (Rind) läßt sich eine Substanz gewinnen (Reinigung eines wss. Auszugs mit A. u. Chlf.), die subcutan injiciert das Kaninchenohr rötet. Sie wird als *Aktionssubstanz* der sensiblen Nerven angesehen als Überträger der sensibel zugeleiteten Impulse im Rückenmark einerseits in der Peripherie beim Axonreflex andererseits. Die ventralen Rückenmarkswurzeln enthalten diese Substanz nicht. Die Wrkg. zeigt sich am Kaninchenohr, das auf Axonreflexe gut anspricht. Der Extrakt ersetzt den Reflex in seiner letzten Stufe, im Übergang von den sensiblen Nervenenden zu den Gefäßen, die sich erweitern. Das entnervte Ohr ist schärfer als Test als das n., ein Befund der damit übereinstimmt, daß nach Entnervung die Empfindlichkeit auf die jeweils entsprechende Aktionssubstanz ansteigt, obwohl es für den ventralen Extrakt u. für andere geprüfte Substanz unempfindlicher geworden ist. In den dorsalen Wurzeln findet sich ein Ferment, das die Wirksamkeit der dorsalen Extrakte mit der Zeit herabsetzt u. zunichte macht. Die ventralen Extrakte enthalten es nur in geringerer Menge. *Strychnin* (I) hemmt diese Fermentwrkg., *Eserin* dagegen nicht. Dieser Befund läßt eine neue Deutung der I-Krämpfe zu. I wird von den dorsalen u. ventralen Wurzeln gleich stark absorbiert. Beide Wurzeln enthalten gleich viel Vitamin $B_1$. Gegen Acetylcholin (II als Überträgerstoff sprechen: die ventralen Wurzeln enthalten 200—300mal mehr II als die dorsalen, bei Reizung der Wurzeln diffundiert aus den Schnittflächen bei ventralen 100mal mehr II als bei dorsalen in die Badeflüssigkeit. In den ventralen Wurzeln ist mehr Cholinesterase enthalten als in den dorsalen. Histamin wird durch folgende Befunde ausgeschlossen: Nach Degeneration des *N. auricularis magnus* steigt die Empfindlichkeit des Kaninchenohres auf III nicht, sondern fällt sogar etwas ab. Während III am Ohr wenig wirksam ist, ist es am Meerschweindarm gut wirksam, der dorsale Extrakt hingegen wirkt gut am Ohr u. kaum am Darm. Der Fermentextrakt aus den dorsalen Wurzeln zerstört III nicht. Es handelt sich um einen andern gefäßerweiternden chem. Stoff mir den Eigg. einer *Aktivsubstanz*, die als Überträger an den Nervenenden wirkt u. auch im Verlauf der Nerven vorhanden ist, wobei ihre Bedeutung für die Erregungsleitung im Nerv offen bleibt. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **249**. 619—30. 1948. Graz, Univ., Physiol. u. zoolog. Inst.)
Langecker. 4598

**U. S. v. Euler**, *Sympathin, Histamin und Acetylcholin in Säugetiernerven.* Übersicht über den Geh. verschied. Säugetiernerven an *Acetylcholin*, *Histamin* u.

*Adrenalin.* (J. Physiology, Proc. physiol. Soc. **107**. 10 P—14 P. 15/3. 1948. Stockholm, Karolinska Inst., Physiol. Abt.) Fuhrmann. 4598

**Ss. W. Krawkow** und **L. P. Galotschkina**, *Einfluß der Ionen von Kalium und Calcium auf die Farbempfindlichkeit des Auges.* Durch Ionophorese ins Auge eingeführtes Ca erhöht die foveale Empfindlichkeit des dunkeladaptierten Auges für Grün (520 m$\mu$) u. setzt die Empfindlichkeit für Rot (630 m$\mu$) herab, während K genau entgegengesetzt wirkt. (Проблемы Физиологической Оптики [Probleme physiol. Optik] 5. 65—70. 1948. Moskau, Zentr. Ophthalmol. Helmholtz-Inst., Abt. für physiol. Optik.) Rentz. 4598

**Marcel Guillot**, *Über einige Besonderheiten bei den Phänomenen der partiellen Anosmie.* Es bestehen mehrere Typen von partieller Anosmie gegenüber den Grundgerüchen von Veilchen, bitterer Mandel, Amber, Moschus, Benzylsalicylat, Thymol. Für gewisse Typen dieser Grundgerüche bestehen mehrere verschied. sensorielle Einrichtungen, die sich nur auf die Qualität der Empfindlichkeit, aber auf mehrere Typen der verschied. Reize beziehen. Die Identität der Geruchsempfindungen ist kein Kriterium für die Identität der sensoriellen u. psychophysiol. Einrichtungen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **142**. 161—62. Febr. 1948. Faculté de pharmacie.) Patzsch. 4598

**R. H. Mole**, *Fibrinolysin und die postmortale Flüssigkeit des Bluts.* Bei laufenden Autopsien wurde auf den Zustand des Blutes geachtet, seine Gerinnbarkeit geprüft u. der *Fibrinolysin*-(I)-Geh. bestimmt. — Je plötzlicher der Tod eintritt, in desto größerem Umfang findet sich fl. Leichenblut. Ein *Fibrinogen*-zerstörendes Prinzip wurde niemals gefunden, in jedem Fall von vollständig fl. Blut war aber I nachweisbar. I ist nur wirksam, wenn es während der Gerinnung an das Gerinnsel gebunden wird; auf ein ausgebildetes Gerinnsel wirkt es nicht, ebensowenig wird der Gerinnungsprozeß selbst beeinflußt. Der Bildungsort von I konnte nicht festgestellt werden, wahrscheinlich sind es die Endothelien der Gefäße. I ist ein *Globulin*, seine Wrkg. zeigt ein Optimum um $p_H$ 7 (37°) bzw. eine im Alkalischen steigende Aktivität (21°). N. Serum hemmt I etwas, *Heparin* ist ohne Wrkg., ebenso *Phenylmercurinitrat.* — Bei Todesfällen durch Infekte oder nach längeren Leiden fehlt I. (J. Pathol. Bacteriol. **60**. 413—27. Juli 1948. Oxford, Radcliff Infirmary and Liverpool, Royal Inf.) Jung. 4599

## $E_6$. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

**Joseph G. Hamilton**, *Metabolische Eigenschaften von Kernspaltprodukten und natürlichen radioaktiven Elementen.* Die 22 untersuchten radioakt. Elemente wurden Ratten per os, durch Injektion oder durch die Lunge zugeführt. Verwendet wurden trägerfreie Präpp., da bei J gefunden wurde (Hamilton, Radiology **35**. [1942.] 541), daß die Verteilung von Radiojod sich bei Zusatz von inertem Jod ändert. Nach Abtrennung radioakt. Verunreinigungen wurden den Ratten die radioakt. Präpp. in isoton. NaCl-Lsg. intraperitoneal oder intramuskulär injiziert oder durch Magenröhre verabfolgt. Nach 1—64 Tagen wurden die Ratten getötet. Exkrete u. 12—18 Organe wurden auf Aktivität geprüft. Über Aufnahme, Verteilung, Speicherung u. Ausscheidung der natürlichen und künstlichen radioakt. Elemente in Knochen, Organen (Milz, Leber, Verdauungstrakt, Niere), Blut, Galle u. Drüsen wird eingehend berichtet. — Die relative Schädlichkeit u. die Abhängigkeit des Verbleibs im Körper vom chem. Verh. werden diskutiert. Am Beispiel der Radiumindustrie wird auf die Folgen der Ablagerung im Knochen hingewiesen, gegen die es noch kein Mittel gibt. Ursache von Knochentumoren u. Leukämie ist wohl die Bombardierung des bes. empfindlichen Knochenmarks. Günstig ist, daß ein Teil nur $\beta$ u. $\gamma$-Strahlen abgibt, die weniger schaden als $\alpha$-Strahlen; auch fast alle Halbwertszeiten sind im Vgl. zu Ra kurz, also günstiger. Schließlich werden nur wenige durch den Verdauungstrakt aufgenommen. Die einzelnen untersuchten Strahler werden bzgl. ihrer Gefährlichkeit (bes. bzgl. der Gefährdung des Personals des Plutonium-Projekts in V. St. A.) nach ihren chem. und Speicherungseigg. u. Möglichkeiten des Schutzes durch Stoffwechselbeeinflussung diskutiert. (Rev. mod. Physics **20**. 718—28. Okt. 1948. Berkeley, San Francisco, Univ., Div. of Med. Physics, Exp. Med. & Radiology.) Graue. 4601

**Waldo E. Cohn**, *Giftwirkung eingeatmeter oder eingeführter radioaktiver Substanzen.* Der körperliche Nd. einer eingeatmeten oder eingeführten Substanz wird durch das metabol. Verh. der fraglichen Substanz bestimmt, bes. ihr Absorptionsgrad durch

Magen u. Lunge. Vf. stellt allg. Formeln für die Konz. einer radioakt. Substanz in Luft, W. oder Nahrung zu der Gesamtdosis oder täglichen Intensität der Strahlung auf, die von einem bestimmten Gewebe aufgenommen wird. Die Beziehung wird mittels biolog. Konstanten der infizierenden Substanz aufgestellt. Die Unterss. erstrecken sich nur auf die $\beta$-Strahlung. (Nucleonics 3. Nr. 1. 21—26. Juli 1948. Oak Ridge, Tennessee, National Labor.) Gerhard Schmidt. 4601

**J. Fredericq,** *Histologische und histochemische Untersuchung der mit Röntgenstrahlen behandelten Haut des Meerschweinchens.* Um einen besseren Einblick in die Regenerationsvorgänge in der Epidermis nach Einw. von Röntgenstrahlen u. dadurch bedingter starker oder vollkommener Zerstörung zu erhalten, bestrahlte Verf. die Hinterpfoten von 650 g schweren Meerschweinchen mit je 3000 r u. untersuchte die Epidermen der Vorderpfoten als relative Kontrolle, während außerdem noch einige Tiere für absolute Vergleichswerte unbehandelt blieben. Histolog. kommt es wegen vermehrter Proliferation an den Wundrändern zu einer anomalen Entw. der Epidermis, die neben einer größeren Dicke auch andere Gewebsstrukturen aufweist. Mit Hilfe von *Ferriferricyanid* oder ammoniakal. *Nitroprussid*-Na wurden histochem. die Verbb. mit *Sulfhydril*gruppen nachgewiesen. Direkt nach der Strahleneinw. sinkt die Zahl der SH-Gruppen beträchtlich ab, um dann während der Regenerationsperiode wieder anzusteigen u. manchmal eine das n. Niveau überschreitende Intensität zu erreichen. Bemerkenswert ist, daß die SH-Gruppen sich auch in den nicht bestrahlten Teilen der Epidermis des gleichen Tieres temporär vermindern, während der Regeneration jedoch nicht in gleicher Weise ansteigen. Es scheint als ob die Röntgenstrahlen direkt eine Wrkg. auf die Anfangsstadien der Bldg. von Sulfhydrilsubstanzen ausüben könnten, da der Zellstoffwechsel verlangsamt oder gestört wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 850—53. Juni 1948. Liège, Univ., Histolog. Inst.) U. Jahn. 4601

**M. Shiraki** und **T. Shimao,** *Histochemische Stütze für die Beobachtung des chemotherapeutischen Wirkungsablaufs im Körper. Histochemie von Brom, Schwefelion und Jod.* Für *Br* (I) wird statt des Ag-Salz-Verf. der Nachw. mit Hilfe von *Fluorescein*, das mit Br in der Zelle Eosin liefert, in Verb. mit gesätt. wss. $BaCl_2$-Lsg., Chromsäure usw., sowie Alizarinblau näher beschrieben. Bes. affin für I erwiesen sich Milz, Leber, Nebenniere, Nierencapillaren u. Schilddrüse. Im Gehirn erscheint I nach 1 Std., nach 24 Std. zeigt die I-Rkk. eine Abnahme in allen Zellen. Bei kontinuierlicher I-Zufuhr zeigen die äußere Haut u. die Zitzen stärkste I-Reaktion. — *S-Ion* wird mittels p-Phenylendiamin in der Zelle in Methylenblau verwandelt u. mit Chromsäure oder Tannin deutlicher. *J* wird wie früher nachgewiesen u. ist durch seine glomotrope Wrkg. gekennzeichnet. (Transactiones Soc. pathol. japon. 37. 78—79. 1948. [Orig.: japan.] Kanazawa, Medizin. Fakult.) Schuler. 4606

**J. R. Erichsen Jones,** *Weitere Untersuchungen über die Reaktion von Fischen auf Giftlösungen.* In einer Spezialapp. (vgl. Original) wird die Rk. von Stichlingen (*Gasterosteus aculeatos*) u. Ellritzen (*Phoxinus phoxinus*) auf verschied. Lsgg. untersucht. Die Vers.-Anordnung ist so gewählt, daß die Fische zwischen n. W. ($p_H$ 6,8 durch Zusatz von Schwefelsäure) u. Unters.-Lsg. wählen können. Der Stichling reagiert sofort negativ auf Lsgg. von 0,001 n. $Na_2S$, bei stärkerer Verdünnung bis 0,00008 n. ist die Rk. verlängert (47 Min.). Positiv reagiert der Stichling auf Lsgg. von 0,04 n. Bleinitrat, ebenso auf $Ca(NO_3)_2$, $NaNO_3$ u. NaCl. Diese positive Rk. ist möglicherweise bedingt durch die Veränderungen im osmot. Druck. Bei 0,01 n. verschwindet die positive Rk., während diese negativ bis herunter zu 0,00002 n. erhalten bleibt. Indifferent verhält sich der Stichling gegenüber Lsgg., deren $p_H$ sich zwischen 5,8 u. 11,2 bewegt. Alle Werte, die darüber oder darunter liegen, werden gemieden. Ammoniaklsgg. wirken negativ von 0,04 n. bis 0,01 n., positiv von 0,001 bis 0,0001. Ammoniaklsgg. wirken also gerade umgekehrt wie Bleilösungen. (J. exp. Biology 25. 22—34. März 1948. Aberystwyth, Univ. Coll. of Wales.) Mann. 4606

**D. Cordier** und **G. Cordier,** *Einfluß vorbeugender Histamininjektionen auf die Entwicklung des experimentellen Lungenödems beim Meerschweinchen.* Vorbeugende subcutane *Histamin*injektionen erhöhten die Resistenz von Meerschweinchen gegen *Phosgen*-Intoxikationen nur unwesentlich (Überlebende 32% gegen 17% bei den Kontrolltieren). Das Lungenödem war in beiden Fällen gleich stark ausgeprägt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 968—70. Aug. 1948. Lyon, Fac. des Sci., Labor. de physiol. générale et comparée.) Schulenburg. 4606

**D. Cordier** und **G. Cordier,** *Anwendung der Histaminase in der Prophylaxe und Therapie des experimentellen Lungenödems beim Meerschweinchen.* Intraperitoneale

Injektionen von *Histaminase* („*Torantil*" Bayer) vor u./oder nach einer *Phosgen*-Introxication beim Meerschweinchen zeigten, daß diese Behandlung keine prophylakt. oder therapeut. Wrkg. auf die Entw. des Lungenödems hat. (C.R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 971—72. Aug. 1948. Lyon, Fac. des Sci., Labor de physiol. générale et comparée.) Schulenburg. 4606

**George Edgar Burdick** und **Morris Lipschuetz**, *Giftigkeit von Ferro- und Ferricyanidlösungen bei Fischen und die Bestimmung der Todesursache.* Die Verss. wurden mit Salzkonzz. zwischen 1 u. 2 ppm. durchgeführt. Die Giftigkeit wird erst ausgelöst durch Lichtzersetzung der beiden Komplexsalze u. dadurch bedingte Bldg. von HCN. Hierbei sind von Einfl. Jahreszeit, Temp., Trübung des Wassers. Am schädlichsten war die Konz. von 2 ppm. Unterschiede zwischen den beiden Komplexsalzen waren prakt. nicht feststellbar. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 78. 192—202. 1948, ausgegeb. 1950. Rochester, N. Y.) Grimme. 4606

**Frances L. Haven** und **Challiss Randall**, *Die Ausscheidung von Citrat im Harn uranvergifteter Ratten.* Ratten wurde in das Bauchfell injiziert: (I) eine einzige Dosis Urannitrat, 2,5 mg/kg Gewicht; (II) steigende Dosen mit 0,5 mg beginnend bis zum Tod der Tiere; (III) wiederholte kleine Dosen a) 0,33 mg; b) 0,11 mg, jeweils 11mal. Gemessen wurden Harnvol., $p_H$-Wert u. Citratgehalt. Nach (I) steigt die Citratausscheidung nach 3 Tagen bis auf das vierfache des n. Wertes; diese Erhöhung trat nach 12 Tagen noch einmal auf. Bei (II) trat jeweils nach der Injektion eine Erhöhung der Ausscheidung auf. Bei (**III a**) trat nach einmaliger Gabe von 5 mg (die vertragen wurden) Verdopplung der Citratausscheidung auf. Bei (**III b**) trat nach 5 mg keine Veränderung der Ausscheidungsmenge auf. Diese Toleranz scheint auf starke Konz. von Citrat innerhalb der Tubuli zurückzuführen zu sein: Bldg. eines Komplexsalzes u. daher Verhinderung der Intoxikation. (J. biol. Chemistry 175. 737—44. Sept. 1948. Rochester, N. Y., Univ.) Lüpnitz. 4606

**A. Goldin, H. A. Noe, B. H. Landing, D. M. Shapiro** und **B. Goldberg**, (unter techn. Mitarb. von **Ruth A. Fugmann, Mary A. Miller** und **Arthur J. Fisk**), *Ein neurologisches Syndrom, hervorgerufen durch Einnahme verschiedener chlorierter tertiärer Amine.* Neurolog. Ausfallserscheinungen — als Wälz-Syndrom (W. S.) beschrieben — treten bei weißen Mäusen nicht nur als erbliche Anomalie auf, sondern auch bei der Applikation verschied. Abkömmlinge des Stickstofflost. Die Erscheinungen waren: Hyperaktivität, cholerat. Bewegungen, Kreislaufen, Dyscoordination, Gleichgewichtsstörungen, Störungen der Haltungsreflexe u. unkoordinierte Schwimmbewegungen. Die Testsubstanzen wurden intraperitoneal gegeben. Das W. S. wurde von folgenden Verbb. ausgelöst: (1. Zahl in Klammern = $DL_{50}$ in mg/kg, 2. Zahlengruppe = Dosis in mg/kg, welche zur Auslsg. des W. S. notwendig ist): *Diäthyl-β-chloräthylamin. HCl* (**I**) (0,414/0,308—0,726); *Dimethyl-β-chloräthylamin. HCl* (**II**) (1,95/1,35—2,34); *Dipropyl-β-chloräthylamin. HCl* (**III**) (0,351/0,32—0,465); *Methyläthyl-β-chloräthylamin. HCl* (**IV**) (1,3/1,05 bis 1,87); *Methyl-n-propyl-β-chloräthylamin. HCl* (**V**) (0,639/0,54—0,965); *Äthyl-n-propyl-β-chloräthylamin. HCl* (**VI**) (0,374/0,374—0,534); *β-Chloräthylpiperidin. HCl* (**VII**) (0,505/0,38—0,505); *β-Chloräthylmorpholin. HCl* (**VIII**) (0,865/0,27—1,08). Mit wiederholter Gabe von **I, III, IV** u. **V** (7 Injektionen mit insgesamt 25—30% der $DL_{50}$) ließ sich das W. S. nicht erzielen. **VI, VII** u. **VIII** lösten nach 5—20 Injektionen (einmal täglich) mit 50% (**VII**) bis 8,4% (**VIII**) der $DL_{50}$ das W. S. aus. Die *β-Chloräthylamin*-Gruppe ist wahrscheinlich ursächlich an der Erzeugung des W. S. beteiligt. Diese Gruppe wurde durch verschied. Substituenten ersetzt u. das W. S. mit folgenden Substanzen auszulösen versucht: *Dimethyl-β-oxäthylamin* ($DL_{50}$ 2,62 mg/kg), *Diäthyl-β-oxäthylamin* ($DL_{50}$ 1,64 mg/kg), *β-Oxäthylpiperidin. HCl* ($DL_{50}$ 2,72 mg/kg), *β-Oxäthylmorpholin. HCl* ($DL_{50}$ 23,6 mg/kg). Diese Verbb. u. solche mit partieller Alkylierung erzeugten kein W. S. Untersucht wurden: *β-Chloräthylamin. HCl* ($DL_{50}$ 19,0 mg/kg), *Methyl-β-chloräthylamin. HCl* ($DL_{50}$ 17,7 mg/kg), *Äthyl-β-chloräthylamin. HCl* ($DL_{50}$ 7,79 mg/kg), *Propyl-β-chloräthylamin. HCl* ($DL_{50}$ 2,55 mg/kg). Auch der Austausch der Alkylgruppen hob die Wrkg., bezogen auf das W. S., auf. Untersucht wurden: *Dibenzyl-β-chloräthylamin. HCl* ($DL_{50}$ 0,503 mg/kg), *Di-(p-chlorbenzyl)-β-chloräthylamin. HCl* ($DL_{50}$ ca. 1,64 mg/kg), *Di-(p-methoxybenzyl)-β-chloräthylamin. HCl* ($DL_{50}$ 1,75 mg/kg). Der Austausch des Cl gegen Br bei *Dimethyl-β-bromäthylamin. HBr* ($DL_{50}$ 0,21 mg/kg) u. *Phenyl-β-bromäthylamin. HBr* ($DL_{50}$ 1,21 mg/kg) führte auch zu wirkungslosen Verbindungen. Auch andere Dialkylverbb. waren unwirksam [*Dimethyl-β-phenyl-β-chloräthylamin · HCl* ($DL_{50}$ 0,091 mg/kg), *Diäthyl-γ-trichlor-n-propylamin · HCl* ($DL_{50}$ 0,667 mg/kg) u. *Diäthyl-ε-trichlorpentylamin · HCl* ($DL_{50}$ 1,41 mg/kg)].

Quarternäre Ammoniumverbb. (*Cholinchlorid* [$DL_{50}$ 2,63 mg/kg) u. *β-Chloräthyltrimethylammoniumchlorid* ($DL_{50}$ 0,41 mg/kg)] waren gleichfalls unwirksam. *Äthyl-β-chloräthyl-γ-chlor-n-propylamin-HCl* und *N-N'-(β-Chloräthyl)-1,4-piperazin·2 HCl* zeigten vorübergehendes W. S. *N-N'-Äthyl-N,N'-(β-chloräthyl)-äthylendiamin·2 HCl* war ohne Wrkg. Morpholog. Veränderungen wurden am Cerebellum u. am Hirnstamm gefunden (2—5 Tage nach der Applikation Pyknose in Lingula u. Vorderlappen, Gliose in Medulla u. Hirnstamm). (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 249—61. Nov. 1948. Baltimore, Maryland, Med. Div. Army Chem. Center and Dep. Prevantive Med. J. Hopkins Univ.) Hauschild. 4607

**E. Gilg**, *Die Wirkung von β-Dimethylaminoäthylbenzhydrylester-Hydrochlorid (Benadryl) auf die Magensaftsekretion. Benadryl* kann die Wrkg. von *Histamin* auf die Magensaftsekretion verstärken. (Acta pharmacol. toxicol. [Köbenhavn] 4. 81 bis 86. 1948. Kopenhagen, Rudolph Berghs Hosp.) Fuhrmann. 4607

**L. J. Havas** und **J. Kahán**, *Reaktionen des Seidenwurms (Bombyx mori L.) auf Colchicin, Podophyllin und Acenaphthen.* 55 Literaturnachweise. (Arch. biol. hungarica [2] 18. 117—31. 1948. Tihany, Inst. Hongrois de Recherches Biologiques.) Lüpnitz. 4607

**R. L. Hartles** und **R. T. Williams**, *Untersuchungen über Entgiftung.* 18. Mitt. *Untersuchung über die Beziehung zwischen Konjugation und Desaminierung von p-Oxybenzylamin und verwandten Verbindungen im Kaninchen.* (17. vgl. Garton u. Williams, C. 1948. E. 1933.) Im Rahmen einer Unters. über die Inaktivierung von *Adrenalin* (I) im Organismus verfolgen Vff. quantitativ die nach Verfütterung an Kaninchen im Harn erfolgende Ausscheidung von Abwandlungsprodd. einfacherer Verbb., die aber Teilstrukturen des I enthalten bzw. nach Verfütterung intermediär daraus entstehen können. Zur Unters. gelangen *p-Oxybenzylamin* (II), *p-Oxybenzylmethylamin* (III), *p-Oxybenzylacetamid* (IV), *p-Oxybenzaldehyd* (V) u. *p-Oxybenzoesäure* (VI). II wird fast vollständig in VI umgewandelt, wobei neben wenig p-Oxyhippursäure, VI zu 40% in freier Form u. zu rund 58% in gepaarter Form (Glucuronid 39%, Schwefelsäureester 19%) ausgeschieden wird. Durch Farbrkk. glauben Vff. auch geringe Mengen V u. Protecatechusäure, beide in konjugierter Form, nachgewiesen zu haben. Die Darst. von III (vgl. Tiffeneau, Bull. Soc. Chim. France Mém. [4] 9. [1911.] 825) wurde verbessert durch Umsatz von Anisylacetamid in Bzl. mit Na-Amid u. Methyljodid. Das erhaltene Anisylmethylacetamid (Öl) wurde durch Erhitzen mit 1 n-butanol. KOH in das Anisylmethylamin übergeführt u. als Hydrochlorid, aus A.-Ae. F. 165°, isoliert. Der Umsatz zu III erfolgte nach Tiffeneau (l. c.), Hydrochlorid F. 185°. Verfütterung an Kaninchen führte zur Ausscheidung von VI, u. zwar zu 54% als Glucuronid, zu 7% als Schwefelsäureester u. zu ca. 22% in freier Form. *Darst. von* IV: II wird durch Umsatz mit Acetanhydrid in 40%ig. $K_2CO_3$-Lsg. bei 5° in *p-Acetoxybenzylacetamid*, $C_{11}H_{13}O_3N$, übergeführt, Nadeln aus Bzl., F. 62°, leicht lösl. in A., unlösl. in W.— *p-Oxybenzylacetamid* (IV), $C_9H_{11}O_2N$, durch Verseifung, Nadeln aus W., F. 125°, gibt mit $FeCl_3$ tiefviolette Färbung. Nach Verfütterung findet keine Entacetylierung u. daher keine Oxydation zu VI statt. 60% werden als *p-Acetamidomethylphenylglucuronid* ausgeschieden, das als *p-Acetamidomethylphenyltriacetylglucuronsäuremethylester*, $C_{22}H_{27}O_{11}N$, aus Aceton-W. Rosetten, F. 174°, $[\alpha]_D^{20}$ —29,05° (c = 1,8 in Aceton) charakterisiert wurde. 13% wurden in der Schwefelsäureesterfraktion wiedergefunden, ein Teil unverändert als IV wieder ausgeschieden. Verfütterung von V führt zur Ausscheidung des Glucuronids (33%) u. des Schwefelsäureesters (9%) von VI. 2—3% erscheinen als *p-Glucuronosidobenzaldehyd* im Harn, der als *p-Glucuronosidobenzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon*, $C_{19}H_{18}O_{11}N_4 \cdot 2H_2O$, aus A. orangerote Kristalle, F. 166°, identifiziert wurde. VI wird zu 18% mit Glucuronsäure (Verss. zur Identifizierung als Triacetylmethylester scheiterten) u. zu 9% mit Schwefelsäure gepaart im Harn ausgeschieden. Ferner wurde p-Oxyhippursäure nachgewiesen. Die Verss. zeigen, daß bei der Abwandlung oben genannter Aminophenole die Paarung mit Glucuronsäure umgekehrt proportional der Geschwindigkeit der Desaminierung erfolgt. (Biochem. J. 43. 296—303. 1948. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.) Gralheer. 4607

**P. Chaix**, **L. Lacroix** und **C. Fromageot**, *Die Toxizität des α-, β-, γ- und δ-Hexachlorcyclohexans gegenüber Glaucoma piriformis (Tetrahymena geleii). α-, β- u. δ-Hexachlorcyclohexan* üben eine mehr oder weniger starke, tox. Wrkg. auf *Glaucoma piriformis* aus. Während *δ* bei einer Konz. von 0,002% Unbeweglichkeit dieser Ciliate hervorruft, wird der gleiche Effekt bei *γ* erst bei einer Konz. von 0,01% u. bei *α* bei einer Konz. von 0,02% erhalten. Bei der relativ hohen Konz. von 0,03%

hat $\beta$ noch keinerlei tox. Wirkung. Diese Resultate zeigen, daß im Gegensatz zu den bei Insekten gemachten Beobachtungen $\delta$ hier fünfmal so wirksam wie $\gamma$ ist. Letzteres u. die Tatsache, daß Mesoinosit die tox. Wrkg. von $\gamma$ überhaupt nicht hemmt, machen die Gültigkeit der Hypothese, nach der $\gamma$ als Antagonist des Mesoinosits wirke, wenig wahrscheinlich (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 57—63. Jan. 1948. Lyon, Univ., Inst. Chim.) Riemschneider. 4607

**Paulette Chaix** und **Lucie Lacroix**, *Wirkung des $\gamma$- und $\delta$-Hexachlorcyclohexans auf das Seeigelei vor und nach der Befruchtung.* (Vgl. vorst. Ref.). $\gamma$- u. $\delta$-Hexachlorcyclohexan üben in einer Konz. von $2 \cdot 10^{-4}$ eine tox. Wrkg. auf Eier von *Psammechinus microtuberculatus* u. *Sphaerechinus granularis*, u. zwar vor u. nach der Befruchtung aus. Diese Toxizität ist vor allem bei $\delta$ stark ausgeprägt, das alle Zellteilungen des befruchteten Eies zum Stillstand bringt; diesem Stillstand folgt eine Lyse, die sich im Innern der Befruchtungsmembran abspielt, welche anscheinend intakt bleibt, was die Permeabilität dieser Membran für $\delta$ zeigt. Bei Konzz. von $4 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ verursacht $\delta$ nicht mehr den Stillstand der Zellteilung, sondern das Auftreten einer ganzen Reihe von Teilungsfiguren (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 86—90. Jan. 1948. Lyon, Univ., Inst. Chim.) Riemschneider. 4607

**G. L. Foss**, *Toxikologie und Pharmakologie von Methylfluoracetat (MFA) bei Tieren, mit einigen Beispielen zur experimentellen Therapie.* Seit mehr als 10 Jahren ist *MFA* ($CH_2FCOOCH_3$) als sehr giftige Substanz bekannt, die sehr interessante pharmakol. Eigg. besitzt, welche von mehreren Seiten überprüft wurden. Die Toxizität wurde an verschied. Tieren untersucht u. die Höhe der tox. wirkenden Dosis berechnet. Für Hunde beträgt sie 0,1 mg/kg, für Affen 10—12 mg/kg. Die Empfindlichkeit der Tiere gegenüber *MFA* vermindert sich vom Hund über Meerschweinchen, Katze, Kaninchen, Ziege weiter über Pferd, Ratte, Maus zum Affen. Dieser zeigt sich am widerstandsfähigsten. Bes. eingehend ist die Giftwrkg. von *MFA* durch Einatmen an Maus u. Ratte in zahlreichen Verss. bestimmt worden. Die $DL_{50}$ beträgt bei Ratten 450 mg pro $cm^3$ Luft für 5 Min. Einwirkungsdauer, bei Mäusen über 1000 mg pro $cm^3$ Luft für die gleiche Zeit. Weiter werden die pharmakolog. Eigg. dieses Giftes durch orale Eingabe u. Injektionen bei allen Versuchstieren beschrieben. *MFA* ist ein Krampfgift u. vermindert die Atemtätigkeit. Es ist giftig, wenn es inhaliert, injiziert oder oral eingegeben wird, dagegen nicht, wenn es auf die Haut gerieben wird. Weiter wird die Wrkg. von *MFA* mit Nicotin, Strychnin, Cardiazol, Pikrotoxin u. elektr. erzeugten Krämpfen bei Ratten, Katzen und Rhesusaffen verglichen. Die Krämpfe äußern sich in gleicher Weise wie bei Cardiazol. Die postmortalen Befunde zeigen nichts Außergewöhnliches, wenn man von den Merkmalen einer Asphyxie absieht. Bei einigen Kaninchen, Hunden u. Ziegen ist der Blutzucker-, Hämoglobin-Geh., das Serumeiweiß, der Rest-N, der K-Gehalt des Serums, weiter Ca, Cl und anorg. Phosphor bestimmt worden. Außer einem Ansteigen des K-Spiegels ist der Hämoglobin-Geh. um 20—60%, um 90% der Blutzucker, sowie um 70—130% der anorg. P erhöht. *MFA* wirkt ähnlich Cardiazol auf das gesamte Zentralnervensyst., bevorzugt dabei aber die höheren Zentren. Der Einfl. von *MFA* auf die Atmung wird graph. bis zum Atemstillstand festgehalten, der wahrscheinlich durch zentrale Lähmung bedingt ist. Der Blutdruck wird von kleinen Dosen wenig beeinfl., größere Giftmengen zeigen eine Nicotinwirkung. Der Kniereflex scheint durch *MFA* so stark gesteigert zu werden, daß am Ende Krämpfe eintreten. Die nervöse Leitung im Reflexbogen ist verbessert unter gleichzeitiger Abnahme der Reizschwelle. In dieser Richtung wirkt *MFA* bei Ratten, wo es die Reizschwelle für elektr. ausgelöste Krämpfe auf das 10fache vermindert. Da *MFA* ein starkes Krampf- u. die Atmung lähmendes Gift ist, kann es nur schwer therapeut. verwendet werden. Anfängliche Versuche an Menschen sind jedoch bereits durchgeführt worden. *MFA* ist mit den Sinnen kaum wahrnehmbar. Es ist deshalb sehr gefährlich, Nahrungs- u. Futtermittel zum Zwecke der Ungeziefervertilgung zuzusetzen. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 118—27. Juni 1948. Porton, Chemical Defense Exp. Station.) Arnold. 4607

**John H. Draize, Elsie Alvarez, Marie F. Whitesell, Geoffrey Woodard, E. Conway Hagan** und **Arthur A. Nelson**, *Toxikologische Untersuchungen von chemischen Verbindungen auf ihre Eignung als Insektenvertilgungsmittel. a) Örtliche und systemische Wirkungen bei örtlicher Hautapplikation. b) Akute Toxizität bei oraler Einnahme. c) Pathologische Untersuchungen.* Während des 2. Weltkrieges wurden bei der amerikan. Armee mehrere Tausend Insekticide auf ihre Wrkg. auf Menschen u. größere Tiere untersucht, um das in der Armee, auch im Tropendienst geeigneteste Mittel

zu finden. Jedes Mittel wurde an verschied. Tieren auf seine tox. Eigg. bei mehreren Anwendungsarten geprüft. Einige innere Organe u. Körperflüssigkeiten wurden außerdem noch histolog. u. chem. auf krankhafte Veränderungen geprüft. Die Wrkg. einer Substanz auf die Haut wurde untersucht, indem man das Präp. 90 Tage lang in kleinen, für sich allein unschädlichen Dosen auf die intakte Haut brachte. Bei kürzerer Versuchsdauer traten patholog. Veränderungen nur sehr selten auf, während bei längerer Behandlung (entsprechend der Praxis) Hautschäden sich bemerkbar machten. In einer weiteren Versuchsreihe wurden sämtliche Präpp. möglichst unverd. oral gegeben u. die $DL_{50}$ bestimmt. — Der größte Teil der Versuchstiere wurde seziert u. die hauptsächlichsten inneren Organe histolog. untersucht. Bemerkenswert war dabei, daß Mittel fast gleicher chem. Struktur häufig sehr unterschiedliche Wrkg. zeigten. Verbb. mit niedrigen Mol.-Gew. reizten oft die Haut stark. Von 42 angeführten u. untersuchten Mitteln waren nur 18 zur Verwendung in der amerikan. Armee geeignet. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 26—39. Mai 1948. Washington, D. C., Federal Security Agency, Food and Drug Administration, Div. of Pharmacol.) Arnold. 4607

**S. I. Malkin, Ss. I. Schtscherbatenko** und **L. A. Luschnikowa**, *Über die pharmakodynamische und therapeutische Wirkung der Nicotinsäure* (I). Bei 16 Kreislaufkranken wurde die Bedeutung der I für den Spiegel der *Milchsäure* im Blute untersucht. Bei allen Kranken, bei denen die Milchsäure im Blute patholog. vermehrt war, wirkte die intravenöse Zufuhr von 5 $cm^3$ 1%iger I-Lsg. herabsetzend. Bei dekompensierten Herzkranken gelang es, durch regelmäßige I-Verabreichung auch eine klin. Besserung zu erreichen. I u. ihr Amid, intravenös verabreicht, führen zur Verminderung der oxydierten Fraktion des *Glutathions*, was als eine normalisierende Wrkg. der oxydativen Prozesse innerhalb der Gewebe gedeutet wird. An den Kranken mit Geschwüren des Magens bzw. des Zwölffingerdarms wurde die Vermehrung der mit Urin ausgeschied. I parallel mit der Verminderung der oxydierten Fraktion des Glutathions im Blut nach der Verabreichung der I bzw. ihres Amids beobachtet. Auch hier wirkt I normalisierend. Eine gleiche Wrkg. wurde auch auf den Blutzucker (steigernd bei Hypoglykämie, senkend bei Hyperglykämie) u. auf dem Cholesterinspiegel im Blute festgestellt. Die Wrkg. von *Atropin* u. *Adrenalin* auf das vegetative Nervensyst. wird stärker unter dem Einfl. von I. Im Gegensatz dazu setzt das Vitamin $B_1$ die Empfindlichkeit des vegetativen Nervensyst. auf Atropin herab. Entsprechend dosiert, übt I eine hemmende Wrkg. auf das parasympat. Nervensyst. aus. Das I-Amid hat eine sympathikotrope Wirkung. Unter seinem Einfl. wird der Blutstrom bei Herz- u. Kreislaufkranken beschleunigt. Die gleiche Wrkg. hat auch I. Klin. Beobachtungen zeigten eine günstige I-Wrkg. bei Lebererkrankungen. I schwächt die Wrkg. der *Sulfonamide* ab. Es ist daher günstig, sie erst nach dem Abschluß einer Sulfonamidkur zu geben. Eine gute Wrkg. hatte I bei Asthenie nach gruppöser mit Sulfidin behandelter Pneumonie. (Терапевтический Архив [Therap. Arch.] 20. Nr. 6. 62—74. Nov./Dez. 1948. Kasan, Mediz. Inst., Therapeut. Klinik.) Du Mans. 4607

**A. Lemaire, J. Loeper** und **E. Housset**, *Erste Untersuchungen über den therapeutischen Wert eines Öls aus der Holzdestillation.* Aus der trockenen Dest. von Buchenholz stammende, von Ameisensäure u. Essig freie, phenol. Substanzen mit alkohol. Gruppen enthaltende „Öle" wurden in 2%ig. wss. Lsg. (I) auf ihren therapeut. Wert geprüft. I besaß in vitro gegenüber Streptokokken, Staphylokokken, Pneumokokken, Colibakterien, Eberthella usw. selbst in hohen Konzz. prakt. keine bakteriostat. Aktivität. Dagegen beschleunigte I die Heilung von experimentellen einfachen u. mit verschied. Erregern einfizierten Hautwunden, Verbrennungen u. Verätzungen (Säuren, Alkalien) bei Mäusen beträchtlich. Ebenso günstig wirkte I (tägl. Pinselung) in klin. Verss. bei eitrigen Wunden der Weichteile u. Wunden von Amputationsstümpfen, Beingeschwüren, während der Erfolg bei tiefsitzenden Herden mit Fisteln schlecht war. I besitzt keine cancerogene Wrkg. Der Heileffekt ist anscheinend in einer Gerbwrkg. auf nicht mehr vitale Eiweiße zu suchen, während das gesunde Gewebe indifferent ist. ( Presse méd. 56. 469. 3/7. 1948. Paris.)
K. Maier. 4607

**W. S. Ferguson**, *Eine mögliche Beziehung zwischen der Wirkung von Kleesaft auf isolierten Muskel und dem Aufblähen des Viehs.* Zur Prüfung der Auffassung, *die Tympanitis* der Wiederkäuer werde durch eine lähmende Wrkg. gewisser Stoffe im blähenden Futter auf die Muskulatur des Rumen verursacht, wurden die Säfte von 12 Leguminosen (A; *Weißklee S 100, wilder Weißklee* u. *Luzerne*) u. 9 *Grassäfte* (B) auf isolierten Kaninchendarm in Tyrodelsg. einwirken gelassen. A setzten in

Konzz. von 0,7—2 cm³/50 cm³ Badfl. schnell u. deutlich Amplitude u. Frequenz der Darmbewegung herab. In einigen Fällen wurde diese von 2 cm³ **A** fast völlig gehemmt unter zeitweiliger Erschlaffung des Muskels. Von **B** bewirkten 1—2 cm³ in allg. Erregung, aber die Bewegungen waren zuweilen unregelmäßig. Es ist unwahrscheinlich, daß anorgan. Ionen für die Kleewrkg. verantwortlich seien. Der Wirkstoff passiert Cellophanmembran. Eine alkaloidhaltige Fraktion zeigte keine Wirkung. Sehr wenig *Adrenalin* hebt die oben beschriebene Kleesaftwrkg. auf. (Nature [London] 161. 816. 22/5. 1948. Bracknell, Berks., I.c.I. Ltd., Jealotts Hill Res. Stat.) Degner. 4608

**H. Gurtner,** *Toxische und antigene Eigenschaften von Ascaridenextrakten.* Toxizitätsprüfung von Vollextrakt (**I**) sowie Protein- (**II**), Kohlenhydrat- (**III**) u. Lipoidfraktion (**IV**) von *Schweineascariden* an Kaninchen u. Meerschweinchen. Hochgiftig sind **I** u. **II**, sie wirken nach intravenöser Verabreichung perakut tödlich (anaphylakt. Schock). Es scheint eine histaminähnliche Substanz vorzuliegen (giftige *Peptone*, schwer dialysierbare *Albumosen*, *Toxalbumin*). **I** u. **II** wirken bei sensibilisierten Kaninchen als wirksame Antigene, **IV** ist geringer wirksam, **III** gar nicht. Cutanproben an 12 Personen ergaben eine Spezifität der 4 Extrakte mit der Reihenfolge **II**, **I**, **IV**, **III**. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 423—39. 1948. Bern, Univ., Hygien.-Bakteriol. Inst.) Lüpnitz. 4609

**Raymond Cavier,** *Über die Toxizität der Cölomflüssigkeit des Schweinespulwurms.* Die tox. Wrkg. der Cölomflüssigkeit von Ascaris suum wird auf den Geh. an Histamin zurückgeführt, von dem 200—250 $\gamma$/100 cm³ nachgewiesen wurden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 898—99. Juli 1948.)

Lüpnitz. 4609

**Marie-Louise Chevrel-Bodin** und **Marcel Cormier,** *Die Wirkung des Öles aus der Leber des Kabeljaus auf den männlichen Geschlechtsapparat der Kaninchen.* Das Öl aus der Leber des Kabeljaus bewirkt in hohen Dosen eine degenerative Verletzung der Epithelien am Geschlechtsapparat, sowie eine Zerstörung der Organe am zeugungsfähigen Kaninchen. Die Verletzungen werden anscheinend nicht durch das verseifte Öl oder die ungesätt. Fettsäuren hervorgerufen, sondern durch die Carotine oder deren Umwandlungsprodd., welche in diesem Fall tox. wirken. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1060—61. 15/11. 1948.) Korte. 4609

**R. D. Seneviratne,** *Verteilung der Körperflüssigkeiten bei dysenterischer Toxämie.* Intravenöse Injektion von *Dysenterie-(Shiga-)Toxin* beim Kaninchen führt zu Red. des Plasmavol. u. Verminderung der *Plasmaproteine*, verursacht durch Anwachsen der capillaren Permeabilität. Zugleich vermehrt sich die Zwischenraumfl., teilweise durch Ödem im Caecum, wo sich das Shigatoxin anhäuft. Diese gefäßschädigende Wrkg. kann durch rechtzeitige Antitoxingabe verhindert werden. (J. Pathol. Bacteriol. 60. 609—20. Okt. 1948. London, Univ., Coll. Hosp., Med. School. Dep. of Morbid Anatomy.) Marsson. 4609

**E. Strehler,** *Zur therapeutischen Anwendung der Hauthyperämie mit besonderer Berücksichtigung des Trafurils.* (Vgl. C. 1950. I. 894.) Klin. Erfahrungen mit *Trafuril*, bei älteren Pleuritiden schlecht resorbierenden Pneumonien u. Bronchitiden, bei Stauungskatarrh, peripheren Durchblutungsstörungen u. leichten Myocardschäden sind günstig. Der therapeut. Effekt wird besprochen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1155—59. 27/11. 1948. Bern, Med. Universitätsklinik.)

Kunzmann. 4610

**Nanna Svartz,** *Behandlung der ulcerösen Colitis mit Salazopyrin.* Bericht über (90%) erfolgreiche Behandlung von 124 Fällen ulceröser Colitis mit *Salazopyrin* (*4-[Pyridyl-(2)-amidosulfonyl]-3'-carboxy-4'-oxyazobenzol*) [Labor A/B. Pharmacia, Stockholm]. Zum Austesten 8—10 Tage $^1/_4$ Tabl. zu 2—3 mg täglich; Behandlung mit 12 Tabl. zu 0,5 g in 24 Stunden. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1677—78. 10/7. 1948. Stockholm.) Kunzmann. 4610

**P. F. Girard, J. Pellerat** und **M. Devic,** *Myotonische Dystrophie nach Steinert. Gute Wirkung von Diäthylaminopropyläthylensulfamid (3720 RP).* Bericht über einen Fall von myoton. Dystrophie, der durch intravenöse Injektionen von *Diäthylaminopropyläthansulfamid* (3720 RP) über 15 Tage (ein- oder zweimal 0,50 g) erfolgreich behandelt wurde. (Rev. neurolog. 80. 778—79. Dez. 1948.)

Kunzmann. 4610

**Zeki Sunay,** *Emetin bei chirurgischer Behandlung von Infektionen. Emetin* (**I**) ist nicht nur bei den durch Amoeben verursachten Infektionen wirksam, sondern hat sich bewährt bei traumat. bzw. von dem Appendix oder der Gallenblase aus-

gehender Peritonitis, bei schwerer Infektion des Gallensyst., der thrombophlebit. Appendicitis, der traumat.-eitrigen Meningitis, malignen Lippenfurunkeln u. dem Gasbrand. Bei Penicillin-resistenten durch Coli u. Gasbranderreger hervorgerufenen Infektionen ist I häufig sehr wirksam. (Istanbul Univ. Tip Fak. Mecmuasi [Bull. Fac. Méd. Istanbul] 4. 424—29. 1948. Ankara.) Böhm. 4610

**E. Melchior**, *Emetin bei verschiedenen Infektionen. Emetin* (I) erwies sich in 9 Fällen von Lippenfurunkeln erfolgreich. Bei 4 Fällen von traumat. purulenter Meningitis wurde die Cerospinalflüssigkeit nach wenigen Tagen steril u. 3 Fälle geheilt. 21 Fälle von Galleninfektion sprachen auf I an; bei einigen wurde keine andere Therapie herangezogen. In vielen Fällen von purulenter Peritonitis, bei Gasgangrän u. einigen Fällen von Gehirnabszessen wurden gute Erfolge mit I erzielt. I ist oft gegen penicillinresistente Mikroorganismen wie *Bact. coli* u. *Ps. pyocyanea* sehr wirksam. (Lancet 255. 236. 7/8. 1948. Ankara, Surgic. Clin. of the Nümune Hastanesi.) Kunzmann. 4610

**Rudolph Theodor von Jaschke**, *Über die Anwendung von Desinfektionsmitteln im weiblichen Genitalschlauch.* Die Grundlage des Selbstschutzes der Scheide ist die durch die Döderleinschen Vaginalbazillen ständig gebildete *Milchsäure* (I). Die physiol. Konz. (etwa 0,5%) reicht aus, um die Entw. von Staphylokokken, Streptokokken u. a. pathogenen Keimen in 20—50 Std. hintanzuhalten oder in der Vitalität zu schädigen. I in physiol. Konz. ist daher für die operative Geburtshilfe u. Gynäkologie das richtige Desinfektionsmittel in Form von 3—4mal tägl. 4—5 Tage (bei sehr unsauberen Fällen ca. 8 Tage) durchgeführten Scheidenspülungen. *Serolact* = enteiweißte Molke mit 2% gepufferter Milchsäure u. Milchzucker in der Verdünnung 1 : 10 ist ein vollwertiger Ersatz. (Ärztl. Forsch. 2. Nr. 9/10. Arbeits- u. Problember. 43. 25/5. 1948. Offenbach a. M., Frauenklinik.) Langecker. 4610

**C. I. Wright** und **Jean C. Sabine** (unter techn. Mitarbeit von **Anne H. Wright**), *Cholinesterase von menschlichen Erythrocyten und Plasma und ihre Hemmung durch Anti-Malaria-Mittel.* Die Arbeit stellt einen Teil einer größeren Unters. (Wright, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. [1946.] 109) dar, welche auf die Erforschung der Zusammenhänge der Antimalaria-Wrkg., Toxizität u. Hemmung der Cholinesterase (I) gerichtet ist. Die Best. der I erfolgte nach Ammon C. 1934. I. 400) durch Messung der Hydrolyse von Acetylcholin-Jodid. — *Chlorochin, Chinacrin* (*Atebrin*), *Plasmochin* u. *Chinidin* hemmen kompetitiv; *Paludrin* zeigt Mischung zwischen kompetitiver u. nichtkompetitiver Hemmung; die Hemmung durch *Chinin* läßt sich nicht so einordnen. — Die Dissoziationskonstante des I-Substratkomplexes betrug $2{,}1 \times 10^{-4}$, die des inakt. Komplexes $ES_n$ (wobei wahrscheinlich $n = 2$ ist) beträgt $1{,}5 \times 10^{-2}$. — Die Messungen bei optimaler Konz. (0,003 mol.) des Substrates ergaben Dissoziationskonstanten für die Enzym-Inhibitor-Verb., aus denen hervorgeht, daß Paludrin, Plasmochin, Chinidin u. Chinin die I des Plasmas stärker hemmen als die I der Erythrocyten. — Im Gegensatz zur Hemmung durch *Diisopropylfluorphosphat* ist die Hemmung durch Chinidin reversibel. — Von den Arzneimitteln wird keines während der Rk. zerstört. — Das Gleichgewicht zwischen Inhibitor u. I wird bei Chinacrin u. bei Clinidin innerhalb von 5 Min. erreicht, unabhängig von der Art des Zusatzes (vorher oder gleichzeitig) zum Substrat. — Zwischen der relativen Hemmungswirkung u. der Antimalaria-Wrkg. u. auch der chem. Konst. konnte keine klare Beziehung aufgefunden werden. — Aus Daten der eigenen wie auch fremder Unterss. wird geschlossen, daß I aus menschlichen Erythrocyten u. I aus Gehirn von Mäusen ident. sind. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 230—39. Juni 1948. Nat. Inst. of Health, Exp. Biology and Med. Inst.) Hesse. 4610

**A. Spinks**, *Untersuchungen über synthetische Antimalariamittel.* 20. Mitt. *Blutkonzentration und Verteilung im Organismus in Beziehung zur Antimalariawirksamkeit bei einigen Paludrinhomologen.* Eine Reihe Paludrinhomologe, bei welchen die Substituenten $R_1$ = H u. $R_2$ = Isopropyl des *Paludrins* (I) verändert wurden, wurden auf ihre Aktivität gegen *Plasmodium gallinaceum* geprüft. Gut wirksam war I, sowie das *Isopropylmethyl*deriv. (II), mäßig wirksam waren *Monoäthyl*-(III), *Mono-n-butyl*-(IV) u. *Mono-n-amyl*-(V) sowie das *Diäthylderiv.* (VI). Unwirksam erwies sich das *Mono*-(VII) u. *Dimethylderivat* (VIII). Sämtliche Derivv. werden bei der Ratte, dem Kaninchen u. Kücken gut resorbiert, die Blutkonz. nimmt mit abnehmendem Mol.-Gew. zu, z. B. erreicht nach je 80 mg/kg an Ratten in 1½ Std. VII 0,36, VIII 0,18, I 0,16, II 0,08 u. V 1,07 mg-% im Blut. Wesentliche Differenzen der Verweilsdauer im Blut sind nicht vorhanden. Das Verhältnis zwischen Gewebs- u. Blutkonz. ist bei I höher als bei VII, jedoch kann die Differenz nicht für die

Unwirksamkeit von **VII** verantwortlich gemacht werden. (Ann. trop. Med. Parasitol. **42**. 190—97. Sept. 1948. Manchester, Hexagon House. Res. Labor. Imp. Chem. Ind. Ltd.) Jung. 4610

**I. M. Rollo, J. Williamson** und **E. M. Lourie**, *Erworbene Paludrinresistenz bei Plasmodium gallinaceum.* 2. Mitt. *Ergebnislose Versuche zur Resistenzerzeugung durch lange Behandlung latenter Infektionen.* (1. vgl. Ann. trop. Med. Parasitol. **41**. [1947.] 278.) Auch bei längerer Behandlung latenter Infektionen mit *Plasmodium gallinaceum* entwickelt sich keine *Paludrin*(I)-Resistenz der Erreger, während bei Behandlung der Blutinfektion eine solche schnell eintritt. Die latente Infektion kann trotz I-Behandlung über ein Jahr erhalten bleiben. (Ann. trop. Med. Parasitol. **42**. 241—48. Liverpool, School of Trop. Med.) Jung. 4610

**Hans Heymann** und **Louis F. Fieser**, *Naphthochinon-Antimalariamittel.* 21. Mitt. *Wirkung auf Bernsteinsäureoxydase* (20. vgl. C. **1948**. E. 1688.) 30 Derivv. von 2-Oxy-1,4-naphthochinon mit Seitenketten in 3-Stellung wurden hinsichtlich ihrer atmungshemmenden Wrkg. auf Bernsteinsäureoxydase u. ihrer Antimalariawrkg. untersucht. Da beide Eigg. nicht parallel gehen, sind aus der Messung der ersteren keine zuverlässigen Schlüsse auf die letztere zu ziehen. (J. biol. Chemistry **176**. 1359—62. Dez. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) Lehmstedt. 4610

**Louis F. Fieser** und **Hans Heymann**, *Naphthochinon-Antimalariamittel.* 22. Mitt. *Relative atmungshemmende Wirkungen* (*Plasmodium lophurae*). (21. vgl. vorst. Ref.) Die atmungshemmende Wrkg. (AHW) von 82 *3-alkylsubstituierten 2-Oxy-1,4-naphthochinonen* (**II**) auf parasitisierte Erythrocyten wurde mit der Antimalariawrkg. (AMW) von **II** bei Enten verglichen, die mit Plasmodium lophurae infiziert waren. AHW u. AMW gingen nicht ganz parallel, aber die in AMW wirksamen **II** zeigten auch hinsichtlich AHW hohe Werte, so daß dieser in vitro-Test Hinweise auf die Brauchbarkeit von **II** als Antimalariamittel liefert. Bei einigen Gruppen der **II** zeigten sich — je nachdem die Seitenkette eine gerade oder ungerade Anzahl von C-Atomen hatte — abwechselnd hohe u. niedrige Werte für AHW u. für die relative Empfindlichkeit gegen menschliches Eiweiß; hierbei waren die empfindlichsten Verbb. auch die wirksamsten. Die Arzneimittelwrkg. scheint auf der Vereinigung von **II** mit einem Atmungsenzym u. dessen Inaktivierung zu beruhen. (J. biol. Chemistry **176**. 1363—70. Dez. 1948.) Lehmstedt. 4610

**J. F. Monk**, *Moderne Therapie benigner tertiärer Malaria.* Bzgl. der Anwendung von *Chinin* (**I**); *Mepacrin* (**II**), einem Acridinfarbstoff; *Paludrin* (**III**); einer Biguanidinverb.; *Chlorochin* (**IV**); einem 4-Aminochinolinderv.; *Pamachin* (**V**); einem 8-Aminochinolinderiv. u. *Pentachin* (**VI**), ebenfalls einem 8-Aminochinolinderiv. bei benigner tertiärer Malaria wird an Hand der Rückfallziffern der therapeut. Wert der Verbb. diskutiert. Entgegen früheren Behauptungen ruft **II** bei Verabreichung von n. Dosen nur ganz geringe tox. Wrkgg. hervor. Da in manchen Fällen große Überempfindlichkeit besteht, sollte es nur mit Vorsicht gegeben werden. **III** besitzt gegenüber **II** den Vorteil, daß es die Haut nicht anfärbt. Es stellt ebenso wie **VI** ein gutes Schizontenmittel dar, jedoch können beide das Auftreten von vivax-Infektionen nicht verhindern. Trotz des geringen Zwischenraums zwischen therapeut. u. tox. Dosis besitzt **V** Bedeutung zur Behandlung von vivax malaria. Außerdem führt es, gemeinsam mit anderen Mitteln verabreicht, eine Senkung der Rückfallzahlen herbei. **VI** besitzt ähnlich tox. Eigg. wie **V**, ist jedoch ein sehr gutes Schizontenmittel. Zur Prophylaxe sind bes. **IV** u. **III** geeignet. Durch geeignete Kombination verschied. Verbb. gelang es, bessere Effekte zu erzielen. Über die Erfolge mit **I** u. **V**, **III** u. **V**, **I**, **II** u. **V** sowie **I** u. **VI** wird ausführlich berichtet. (Brit. med. J. **1948**. I. 1221—25. 26/6.) Hildegard Baganz. 4610

**Walter Kikuth**, *Sontochin, ein neues Malariaheilmittel. Sontochin* (**I**) (1937 Andersag, Breitner, Jung, Schönhöfer) ist *3-Methyl-4-diäthylaminoisopentylamino-7-chlorchinolin*, ein nahezu farbloses, in W. leicht lösl., bitter schmeckendes Pulver. Bei der Behandlung der Vogelmalaria im Roehlschen Test (Roehl, Arch. Schiffs- u. Tropen-Hyg. **30**. [1926.] 1) erwies sich das **I** ähnlich wie das *Atebrin* (**II**) noch in einer Verdünnung von $^1/_{1500}$ (1 cm³/20 g Vogel) als wirksam, während Verdünnung von $^1/_{3000}$ nicht immer, von $^1/_{6000}$ nur noch gelegentlich eine Wrkg. erkennen ließ. Die Wirksamkeit des *Chinins* (**III**) erstreckte sich auf Verdünnungen bis zu maximal $^1/_{400}$. Genau so wie das **II** u. **III** u. im Gegensatz zum *Plasmochin* war **I** auf die Haemoproteusgameten (vom Vf. eingeführter Modellvers. (Kikuth, Dtsch. med. Wschr. **1932**. 550; Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Abt. I **127**. Beih. 1—3. [1932.] 172.) ebenso auf die Halbmonde der *Malaria tropica* auch in größeren Dosen unwirksam. Das gleiche gilt für *Piroplasmen*,

*Trypanosomen* u. *Leishmanien*. Die Verträglichkeit des stomachal applizierten I ist etwas geringer als die des II: Tödliche Dosis $^1/_{100}$ I/20 g Vogel. Klin. Prüfung des I in mehreren 100 Fällen erwies in Bestätigung der Testbefunde seine Brauchbarkeit als II-ähnliches, zwar nicht kausalprophylakt., aber klin. prophylakt. wirksames Schizontenmittel. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 43. 11—16. Dez. 1948. Wuppertal-Elberfeld, Bayer-Forschungsstätten.) C. O. Laubschat. 4610

**Walter Kikuth** und **Lilly Mudrow-Reichenow**, *Kausalprophylaktisch bei Vogelmalaria wirksame Substanzen*. Das kausalprophylakt. Versagen des *Chinins*, *Atebrins*, *Plasmochins* u. des *Certuna* ist auf deren Wirkungslosigkeit gegenüber den von James hypothet. vorausgesagten, von Vff. u. a. Forschern später nachgewiesenen sogenannten *E*- (= Endothel-) Formen der Sporozoiten zurückzuführen. Außerhalb der *Erythrocyten* in vorwiegend reticuloendothelialen Geweben sich entwickelnd, ist ihre Existenz für einige Arten der *Vogelmalaria* erwiesen, für die menschlichen *Malaria*parasiten durchaus wahrscheinlich. Unter 100 an sporozoiteninfizierten (*P. cathemerium*) Kanarienvögeln geprüften Substanzen erwies sich das *Endochin* (I) (Pa 8343 = Salzer 265) gegenüber den *E*-Formeln als am wirksamsten. I ist das *2-Methyl-3-heptyl-4-oxy-7-methoxychinolin*, die unter den Varianten mit 3—12gliedrigen Ketten in *2*-Stellung wirksamste Verbindung. I ist ein weißliches, wasserunlösl., peroral u. parenteral appliziert, vollkommen ungiftiges Pulver. Seine Verträglichkeit beträgt, peroral als Suspension appliziert, $^1/_{25}$ g/20 g Vogel, die kleinste noch wirksame Dosis $^1/_{3000}$ g, demzufolge sein therapeut. Index 1 : 120. Gegenüber der durch Sporozoiten von *P. cath.* hervorgerufenen Infektion ist $^1/_{400}$ g meist noch von klarer Wirkung. Bei stärkeren Konzz. ($^1/_{25}$—$^1/_{100}$ g) kann der Effekt so intensiv sein, daß die Sporozoiteninfektion überhaupt nicht zum Haften kommt u. Reinfektion mit demselben Stamm nach einigen Wochen negativen Blutbefundes gelingt. Gleich anderen Verbb. mit geringer malaricider Wrkg. vom Typ der *4-Oxychinaldine* hat das I, wie das *Plasmochin* eine Gametenwrkg., die sich außer an Reisfinken im Geißelungs-Vers. demonstrieren läßt. Zu den gleichfalls gut wirksamen I-Abkömmlingen gehört das **IA**, ein I, das in *4*-Stellung statt der *OH*- eine $OCO \cdot CH_3$-Gruppe enthält u. das **IB**, ein I, das in *4*-Stellung statt der *OH*-Gruppe den *Bernsteinsäureester*rest $OC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$ enthält. Der therapeut. Index des **IA** beträgt (Roehlscher Vers.) 1 : 32, der des **IB** 1 : 120. Gegenüber der guten Wrkg. des I, **IA** u. **IB** fiel das **IS**, eine *Mercapto*verb., bei der anstelle der *OH*-Gruppe in *4*-Stellung eine *Sulfhydryl*gruppe eingeführt wurde, in bezug auf den malariciden Effekt im Roehlschen Vers. (Index 1 : 16), wie im prophylakt. Vers. (Index 1 : 8) merklich ab. Die klin. Prüfung des I zeigte ein negatives Ergebnis. Ob dies auf unzureichende Dosierung u. Resorption oder aber auf die hochgradige Spezifität der I-Wrkg. zurückzuführen ist, ist zur Zeit noch nicht geklärt. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 43. 43—49. Dez. 1948. Wuppertal-Elberfeld, Bayer-Forschungsstätten.) C. O. Laubschat. 4610

**H. Vogel** und **W. Minning**, *Die Wirkung von Miracil bei Schistosoma japonicum-Infektionen von Laboratoriumstieren*. Die Wirksamkeit von *Miracil A*, *B*, *C*, *D*, *Ms 803* u. *Ms 786* gegen Schistosoma japonicum wurde an Kaninchen, Hamstern u. Affen geprüft. Die Parasiten wurden nicht ernstlich geschädigt. Dagegen zeigte sich *Miracil D* bei Hamstern, die mit *Sch. mansoni* infiziert waren, wirksam. Das Versagen von *Miracil* bei den Verss. mit Sch. japonicum ist also auf die Widerstandsfähigkeit dieser Parasiten u. nicht auf die Art der Versuchstiere zurückzuführen. (Ann. trop. Med. Parasitol. 42. 268—70. Dez. 1948. Hamburg, Inst. für Tropenkrankheiten.) Eberle. 4610

**Ch. Sarrouy**, *Moderne Behandlung von infantilem Kala-Azar*. Für die Behandlung von infantilen visceralen Leishmaniosen ist das *N-Methylglucaminantimoniat* (I) (*2168 RP*), $C_7H_{17}O_5N \cdot SbO_3H$, wirksamer, 2mal weniger tox. u. gibt nicht die Nebenerscheinungen wie *p-Aminophenylantimoniat von Methylglucamin* (*Pentastib*). In etwa 60 Fällen trat durch intramuskulär injizierte 30%ig. wss. I-Lsgg. in 10 Tagen (täglich 50—100 mg je kg Gewicht des Patienten) volle Heilung ohne Rückfälle ein. Weniger wirksam, aber ebenfalls geeignet sind 2%ig. wss. Lsgg. von *4,4'-Diamidino-diphenoxypentan* (*Pentamidin*, II), von dem 15 intramuskuläre Tagesdosen von 4 mg je kg Gewicht gegeben wurden. Intravenöse Injektionen von II u. *4,4'-Diamidino-stilben* u. *-diphenoxypropan* (*Propamidin*) bewirkten dagegen Zwischenfälle. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1862—64. 30/7. 1948. Algier.)
Schmidt-Johansen. 4610

**Edzard Gerriets**, *Die Behandlung der Spirochaetosis cuniculi mit Arsenpräparaten*. 11 Kaninchen konnten durch Injektion von 0,075 bzw. 0,15 g *Neo-*

*salvarsan* bei intramuskulärer Gabe in die Genitalmuskulatur geheilt werden. Eine stärkere Reizwrkg. konnte nicht beobachtet werden. Auch *Solu-* u. *Myosalvarsan* erwiesen sich als geeignet. (Mh. Veterinärmed. 3. 214—16. Nov. 1948.)
Grimme. 4610

**Félix-Pierre Merklen** und **Paul Berthaux**, *Anomalien bei der Harnausscheidung von Arsen und Intoleranzerscheinungen im Verlaufe der Behandlung mit Novarsenobenzol.* Die As-Ausscheidung im Harn ist individuell u. zeitlich uneinheitlich. Auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen As-Retention u. As-Intoleranz wird hingewiesen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 830—33. Juni 1948. Fac. de méd. Lab. de path. exp.) Kunzmann. 4610

**L. Ragaz**, *Zur Pharmakologie der p-Aminosalicylsäure. Nachweis, Verteilung im Organismus und renale Elimination.* Verteilungsstudien an Blut u. Geweben des Kaninchens ergeben, daß sich *p-Aminosalicylsäure* (I) bes. in der Niere anreichert, in den übrigen Organen den Serumspiegel bei weitem nicht erreicht. Affinität zu Erythrocyten ist nicht groß. Der Einfl. von I auf die febrile Temp. beruht nicht auf direkter antipyret. Wirkung. Die Bindung an Serumprotein wurde gemessen. Für die Best. von I in Körperfl. u. Organen wurde ein Verf. ausgearbeitet. 0,2—0,5 cm³ Serum werden mit 7,0 bzw. 7,5 cm³ W. versetzt u. nach 5 Min. mit 2 cm³ p-Toluolsulfosäure in 20%ig. wss. Lsg. ½ Std. am sd. Wasserbad erhitzt, gemischt u. filtriert. Farbrk. mit 5 cm³ Filtrat u. 3 cm³ p-Toluolsulfosäure in 5%ig. wss. Lsg. u. 2 cm³ auf 3,9 gepuffertes Ehrlich-Reagens. Zur Kolorimetrie kann ein Stufenphotometer oder ein photoelektr. Gerät verwendet werden (Blaufilter mit 450 $\mu\mu$). Die Best. in den Organen wird ähnlich durchgeführt. Man arbeitet mit einer Eichkurve. Einzelheiten vgl. Original. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1213—19. 18/12. 1948. Bern, Wissensch. Forsch.-Abt. der Dr. Wander-AG.)
Kunzmann. 4610

**H. Steinlin** und **E. Wilhelmi**, *Chemotherapie der Tuberkulose mit p-Aminosalicylsäure.* Aus den Beobachtungen an 106 Patienten ergab sich mit *p-Aminosalicylsäure* (*Aminacyl „Wander"*) (I) bei den häufigsten Erscheinungsformen der Tbc. therapeut. Wirkung. Fieber, Husten, Senkungsgeschwindigkeit, Expektoration u. Bazillenbefund im Sputum werden günstig beeinflußt. Noch intensiver ist Wrkg. auf Allgemeinbefund. I allein oder in Verb. mit *Streptomycin* bewirkte bei einigen schweren Fällen Bazillenfreiheit im Auswurf. Die Verträglichkeit ist bei durchschnittlicher täglicher Dosierung von 12 g im allg. gut, lokale Behandlung war bei tbc. Exsudaten u. Empyemen sehr günstig. Bei Cavernen u. Fisteln scheint sie bei geeigneter Technik aussichtsreich. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1219—24. 18/12. 1948. Heiligenschwendi, Bernische Heilst. für Tuberk.) Kunzmann. 4610

**Dieter G. Markees** und **Alfred Burger**, *Antituberkulosemittel. Bis-(aminoaryl)-cyclopropanderivate. 1-[2-Aminothiazolyl]-2-[4-aminophenyl]-cyclopropan.* Aus 2-p-Nitrophenylcyclopropancarbonsäure (I), entstanden entweder durch Kondensation von p-Nitrostyrol mit Äthyldiazotat od. durch Nitrieren von 2-Phenylcyclopropancarbonsäure, sind über das 1-Bromacetyl-2-[p-nitrophenyl]-cyclopropan das *1-[2-Amino-4-thiazolyl]-2-[4-aminophenyl]-cyclopropan* hergestellt. Analog werden *1-[2-Amino-4-thiazolyl]-2-phenylcyclopropan* u. *1-[4-Thiazolyl]-2-phenylcyclopropan* synthetisiert. I wird red. u. die Aminosäure zu der trans-*Cyclopropan-1.2-dicarbonsäure* umgelagert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3329—32. Okt. 1948. Charlottesville, Va., Cobb. Chem. Labor., Univ. of Va.) Jäger. 4610

**J. MacD. Holmes** und **Robert Hughes**, *Die Behandlung von Abortus-Fieber mit Sulfonamiden und Bluttransfusionen.* Mitt. über 2 Fälle von Abortus-Fieber, die mit *Sulfadiazin* (I) u. Bluttransfusion erfolgreich behandelt werden, nachdem die Anwendung von *Penicillin*, *Sulfamezathin* u. I keinen Einfl. auf die Erkrankung hatte. Es wird vermutet, daß die Wrkg. durch einen Brucella-Antikörper im Blut hervorgerufen wird. (Brit. med. J. 1948. II. 859—60. 13/11. Staffordshire, General Infirmary; Clatterbridge [County], General Hospital.)
Hildegard Baganz. 4610

**Karl Storck**, *Zur Wundbehandlung mit Sulfonamiden.* Vf. empfiehlt Wundspülbehandlung mit einer vermittels Rekordspritze zuzuführenden Suspension geeigneter *Sulfonamide* (*De Ma*) in 3%ig. $H_2O_2$-Lösung. (Dtsch. med. Wschr. 73. 492. 15/10. 1948. Pforzheim.) C. O. Laubschat. 4610

**Robertson Pratt**, **Jean Dufrenoy** und **Louis A. Strait**, *Die Erhöhung der Penicillinwirksamkeit in vivo durch Kobaltspuren.* Intraperitoneale Verabfolgung von 256 $\gamma$ $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ zusammen mit 2000 Einheiten krist. Benzylpenicillin (I) pro

Maus übte eine Schutzwrkg. gegen *Eberthella typhosa* aus, die wenigstens 4000 Einheiten I äquivalent war. Noch mit 64 $\gamma$ Co-Salz war ein meßbarer Effekt feststellbar. $CoCl_2$ allein zeigte auch in höherer Dosierung weder tox. noch schützende Wrkg. gegenüber den Tieren. (J. Bacteriol. 55. 75—77. Jan. 1948. San Francisco, Calif., Univ. of California, Coll. of Pharm., Med. Center.) Franke. 4611

**Otto Cimbal**, *Zur Methodik der Penicillintherapie bei Augenkrankheiten.* Ausführliche Mitt. über die bakteriolog., pharmakol. u. physiol. Grundlagen der *Penicillin*anwendung u. die sich daraus ergebende Meth. bei Augenerkrankungen. (Klin. Monatsbl. Augenheilkunde augenärztl. Fortbild. 113. 342—53. 1948. Kiel, Univ., Augenklin.) Hildegard Baganz. 4611

**E. Heinsius**, *Richtlinien für Penicillinbehandlung bei Augenleiden.* (Vgl. C. 1950. I. 1251) Kurze Übersicht über die wichtigsten *Penicilline*, ihre Aufbewahrung u. Konservierung, die Empfindlichkeit der häufigsten Erreger u. die in Frage kommenden Anwendungsgebiete nebst Dosierung. Als Anwendungsarten werden die lokale, intramuskuläre u. intravenöse, sowie Spülung der Vorderkammer u. Injektionen in die Augenumgebung genannt. Auf die penicillinhemmende Wrkg. von Borsäure, A., Novocain, $O_2$ entwickelnde Chemikalien, Adrenalin, Unsterilität u. Metallsalzen bei lokaler Verwendung wird hingewiesen. (Klin. Monatsbl. Augenheilkunde augenärztl. Fortbild. 113. 378—81. 1948. Hamburg, Allg. Krankenh. Heidberg.) Hildegard Baganz. 4611

**R. W. Stephenson**, *Mit Penicillin behandelte phlyktänuläre Kerato-Konjunktivitis.* Eine in großen Zeitabständen immer wieder auftretende phlyktänuläre Kerato-Konjunktivitis schien nach Maßgabe der stark positiven Tuberkulin-Rk. Tb-verdächtig. Nach Maßgabe des mit total $10^6$ O. E. *Penicillin* (3 stündlich 25000 O. E. intramuskulär) erzielten Heilerfolges u. des geringen mit Tuberkulin erzielten Effektes mußte sie jedoch als Staphylokokken-Allergie gedeutet werden. (Lancet 255. 144—45. 24/7. 1948. Middlebrough, General Hosp.) C. O. Laubschat. 4611

**A. Michael Davies**, *Penicillintherapie des Scharlachs.* Vf. nimmt Bezug auf die in Jersilds Arbeit empfohlene Meth. einer intermittierenden *Penicillin*-Behandlung mit hohen Dosen. Fälle schwerer Karbunkulose konnten durch Behandlung mit 1 Mill. OE I (12std. je 200000 OE) innerhalb von 5 Tagen geheilt werden. Ebenso konnten Fälle von akuter Tonsillitis u. Pharyngitis in durchschnittlich (5,5 Tagen (3—10 Tage) geheilt werden. Bei 4maliger Applikation von 12std. 400000 OE red. sich die Heilungsdauer auf 4,5 Tage (3—6 Tage). Zur Deutung dieser ausgezeichneten Erfolge wird angenommen, daß 6 Std., nachdem der erstmalig erreichte I-Spiegel wieder auf 0 gesunken ist, d. i. 12 Std. nach Injektion einer großen Dosis, sich die meisten Erreger im Zustand stärkster Teilung u. damit stärkster Gefährdung befinden u. hierbei von der 2. Injektion gerade im rechten Moment erfaßt u. vernichtet werden. (Lancet 254. 810. 22/5. 1948. Netley, Hants. Royal Victoria Hosp.) C. O. Laubschat. 4611

**H. Seaward Morley**, *Heilung eines multiplen Streptokokken-Abscesses der Leber mit Penicillin.* Nach operativem Eingriff diagnostizierter, durch perinephrit. Streptokokken-Infektion ausgelöster Leberabscess. Behandlung mit *Sulfathiazol* u. *Sulfamethazin* war so gut wie erfolglos. Therapie: Einleitend 100000 O. E. *Penicillin*, dann 3 stündlich 60000 O. E. 11 Tage lang; Totaldosis 4,06 Millionen O. E. Nach 3 Tagen Temp.-Rückgang zur Norm, nach 5 Monaten ohne jeden Befund geheilt. Ähnliche Resultate erzielten Flynn [1946], d'Abreu [1946], Berman u. Egbert [1941]. (Lancet 254. 949. 19/6. 1948. Chichester, Senior Phys., Royal West Sussex Hosp.) C. O. Laubschat. 4611

**George Gottsegen**, *Mit Penicillin behandelter multipler Leberabscess.* Nach zunächst vergeblicher Applikation von täglich 100000 O. E. (total 400000) u. 1 Woche später täglich 150000 O. E. (total 750000) genügten nach darauf erfolgter Laparotomie total 300000 O. E. (täglich 100000) zur Fiebersenkung u. völligen Heilung. Daß ungeachtet der extrem verschied. Dosierung 3 Tage nach Laparotomie Fieberfreiheit erzielt werden konnte, nicht aber mit den im vorliegenden Falle vor Laparotomie gegebenen total 1,05 Millionen, wird vom Vf. als ein auf die Laparotomie direkt zurückzuführender Effekt gedeutet. (Lancet 255. 197. 31/7. 1948. Budapest, Anna Hosp.) C. O. Laubschat. 4611

**Kempton Hare**, *Untersuchungen über Orientbeule.* 4. Mitt. *Die Behandlung der Orientbeule.* Verschied. Behandlungsweisen von *Orientbeule*, wie Kompressen mit *Magnesiumsulfat*, mit *Lebertranbehandlung*, mit *Sulfonamidpuder* oder mit

Kupfersulfatlsg. 1 : 150, gefolgt von einer Behandlung mit *Acridin*-Emulsion 1 : 1000 oder täglicher Anwendung einer Paste aus Kupfersulfat u. *Phenol* in *Glycerin*, gefolgt von einer Behandlung mit *Sulfonamidpuder*, oder Reinigung mit Quecksilberperchlorid 1 : 4000 mit anschließender Anwendung von 4%ig. *Cocainlsg.* u. unverdünnter *Formalinlsg.* u. Behandlung mit *Lebertran* u. *Scharlachrotsalbe* oder intravenöse Injektion von *Neoarsenphenamid* nach anfänglicher *Lebertran*behandlung oder intramuskulärer Injektion von *Penicillin* (100000 oder 200000 E.) oder Ausspülung mit Salzlösung u. Umschlägen mit *Penicillinlsg.* (500 E./cm³), verbunden mit Injektion von 100000 E. *Penicillin* am 1. Tage u. Nachbehandlung mit *Scharlachrotsalbe*, werden beschrieben. Empfohlen wird einleitende parenterale u. lokale Behandlung mit *Penicillin*, gefolgt von Behandlung mit *Scharlachrotsalbe*. (J. trop. Med. Hyg. **51**. 119—29. Juni 1948. London, Univ.)

Kunzmann. 4611

**H. Métras, M. Grégoire, J. Lieutier** und **C. Gaillard**, *Einige bei der Behandlung der Lungenabszesse durch intrabronchiales Penicillin aufgetretene Probleme.* Die intrabronchiale (I)-Therapie, gegebenenfalls ergänzt durch eine I-Allgemeinbehandlung, zeitigt bei Lungenabszessen, bei rechtzeitiger Anwendung, 75% Heilerfolge. In bestimmten Fällen bleibt der chirurg. Eingriff unentbehrlich. (Presse méd. **1948**. 471—72. 3. Juli. Marseille, Hôp. de la Conception, Hôp. Saint-Joseph.)

K. Maier. 4611

**Ingeborg Niemand**, *Über die fokale Behandlung mit Penicillin bei Staphylodermien.* Bei der Behandlung staphylogener Pyodermien (Furunkeln, Karbunkeln) trat nach lokaler Injektion von *Penicillin*, soweit es sich nicht um resistente Stämme (*Staphylococcus aureus*) handelt, Rückbldg. oder Einschmelzung ein u. im Vgl. zur Eigenbluteinspritzung schnelleres Nachlassen der Schmerzen. Zusätzliche Behandlung, außer gelegentlicher Rotlichtbestrahlung, war unnötig; Nebenwrkgg. wurden nicht festgestellt. (Ärztl. Wschr. **3**. 727—28. 15/12. 1948. Berlin-Spandau, Dermatolog. Klin. d. Städt. Krankenh.) Schulenburg. 4611

**Benedict F. Massell, James W. Dow** und **T. Duckett Jones**, *Perorale Verabreichung von Penicillin bei rheumatischem Fieber.* Perorale Verabreichung von *Penicillin* (I) in Dosen 300000 bis 1000000 Einheiten täglich über 10 Tage unterdrückte hämolyt. Streptococcen bei allen außer 2,1% Patienten mit rheumat. Fieber u. vernichtete die Organismen in 77,7% der Fälle. Bei 10 klin. u. 5 halbklin. Fällen wurde hämolyt. Streptococceninfektion bei sofortiger Penicillintherapie ohne Recidiv von rheumat. Fieber behandelt. Bei Sprechstundenpatienten führte die Verminderung der Bakterienzahl durch I nicht zur Verhütung der Ausbreitung. Zur Prophylaxe von Streptococceninfektion im Rachen u. rheumat. Fieber werden 100000—200000 Einheiten dreimal täglich als ausreichend angesehen. (J. Amer. med. Assoc. **138**. 1030—35. 4/12. 1948. Boston.) Kunzmann. 4611

**Kurt Liebermeister**, *Über eine Fehlerquelle bei der Penicillinblutspiegelbestimmung.* Bei der *Penicillinbest.* im Blute kann eine Bakteriämie mit penicillinresistenten Erregern Ursache falscher Ergebnisse sein. (Klin. Wschr. **26**. 565—66. 15/9. 1948. Stuttgart, Württ. Med. Landesuntersuchungsamt.)

Kunzmann. 4611

**Lawrence P. Garrod**, *Die baktericide Wirkung des Streptomycins.* Geschwindigkeit u. Grad der baktericiden Wrkg. des *Streptomycins* hängen von Konz., Temp., Medium u. Bakterienzahl ab. Die therapeut. Wrkg. kann mehr den baktericiden als den bakteriostat. Eigg. zuzuschreiben sein, was sicher bei hohen Konzz. in den Harnwegen zutrifft. (Brit. med. J. **1948**. I. 382—86. London, St. Bartholomew's Hosp.) Kunzmann. 4611

**J. Cathala** und **R. Bastin**, *Erste Versuche der Streptomycinbehandlung in der Kinderheilkunde.* 119 Kinder, von denen 98 an verschied. tuberkulösen Erkrankungen u. 21 an akuten Affektionen durch Gram-negative Bakterien litten, wurden mit *Streptomycin* behandelt. Während bei den Tuberkulosen gute Anfangserfolge erzielt wurden, die jedoch noch keine Prognosen für längere Zeit zulassen, konnten bei den nichttuberkulösen Affektionen günstige Ergebnisse beobachtet werden. (Presse méd. **56**. 118—21. 21/2. 1948. Paris, Hôp. Trousseau.) Eberle. 4611

**Ch. Mattei**, *Klinische und therapeutische Bemerkungen über 130 mit Streptomycin behandelte Patienten.* Inhaltlich ident. mit der C. **1947**. E. 970 referierten Arbeit. (Presse méd. **56**. 134—35. 21/2. 1946. Marseille, Centre Régional.)

Eberle. 4611

**Geoffrey B. Fleming,** *Streptomycinbedarf.* Gedanken zum Verteilungsproblem von *Streptomycin* bei tuberkulöser Meningitis. (Lancet 254. 347. 28/2. 1948. Glasgow.) Kunzmann. 4611

**Fontan,** *Behandlung akuter Lungentuberkulose des Kindes mit Streptomycin.* (Vgl. C. 1948. E. 1935.) Bericht über 11 Fälle. (J. Méd. Bordeaux Sud-Ouest 125. 111—13. März 1948.) Schmidt-Johansen. 4611

**Ch. Mattei,** *Ergebnisse und Zwischenfälle bei der Behandlung gewisser Tuberkulosen mit Streptomycin.* Bericht über 130 Beobachtungen bei meist wirksamer intramuskulärer u. intrarachid. Behandlung von *laryngit., meningit.* u. *Lungentuberkulose.* Komplikationen traten bes. nach intramuskulärer Injektion u. nach beendeter Be-Behandlung bzw. Herabsetzung der Dosis auf. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1614—18. 2/7. 1948. Marseille, Med. Fakultät.) Schmidt-Johansen. 4611

**Ss. O. Dulitzki, R. M. Gotzman, M. K. Kartman, R. A. Friedman** und **F. I. Urjewa,** *Erfahrungen bei der Behandlung der tuberkulösen Meningitis durch suboccipitale Einführung von Streptomycin.* (Vgl. C. 1947. E. 970.) Es wurden 73 Kinder im Alter von 8 Monaten bis zu 13 Jahren mit tuberkulöser Meningitis durch suboccipitale Einführung von *Streptomycin* behandelt. Die erste Kur umfasste jeweils 18—20 Punktionen mit Einführung von je 20000—50000 E., je nach dem Alter der Patienten. Die Wrkg. zeigt sich bereits nach 5—6 Injektionen. Rückfälle, 3 davon mit tödlichem Ausgang, wurden bei 14 Kindern beobachtet. Bei 16 Kindern blieb bis zu 12 Monaten ein krankhafter Status des Liquors erhalten. Bei 27 Kindern versagte die Behandlung. 23 Kinder konnten als gesund entlassen werden, 19 davon ohne Recidive. Bei Kleinkindern versagte die Behandlung recht häufig. Nebenerscheinungen durch die Behandlung wurden nicht beobachtet. (Педиатрия [Pädiatrie] 1948. Nr. 5. 43—49. Sept./Okt. Moskau, 2. Med. Stalin-Inst., Pädiatr. Hospitalklinik u. Lehrstuhl für Physiologie.) Du Mans. 4611

**R. Caussé, I. Gondet** und **B. Vallancien,** *Vestibulareffekt des Streptomycins bei der Maus.* Im Widerspruch zu den Feststellungen von Molitor u. Mitarbeitern (C. 1946. 461), daß *Streptomycin* (I) lediglich bei Hunden einen den bei Menschen in 80—90% aller Fälle auftretenden ähnlichen Vestibulareffekt auslöse, wurde nachgewiesen, daß dieser sehr wohl auch bei Mäusen in beliebiger Stärke sowohl nach einmaliger als auch wiederholter I-Applikation provozierbar sei. Der Effekt ist so deutlich u. akzentuiert, daß er zur weiteren Untersuchung dieser nach I-Applikation auftretenden Nebenerscheinungen herangezogen werden kann. (Nature [London] 162. 929. 11/12. 1948. Paris, École Pratique des Hautes Études.) C. O. Laubschat. 4611

**H. Sobhi** und **Omar Khairat,** *Durch Ps. pyocyanea hervorgerufene puerperale Septikaemie: Streptomycin-Versager.* Eine durch *Ps. pyocyanea* bedingte Bacteriämie u. Bacillurie bei einer 28 jährigen Frau im Anschluß an einen Abortus sprach auf Penicillin nicht an. 1 g Streptomycin täglich führte zu Sterilisierung von Harn u. Blut; die Kranke starb infolge eines paralyt. Ileus bzw. einer Agranulocytose. (Brit. med. J. 1948. II. 516. 11/9. 1948. Alexandria, Med. Fakult. d. Univ.) Langecker. 4611

**C. Eyzaguirre, B. P. Folk, K. L. Zierler** und **J. L. Lilienthal jr.** (unter techn. Mitarbeit v. **E. Leakins**), *Experimentelle Myotonie und Wiederholungserscheinungen. Der Veratrineffekt von 2,4-Dichlorphenoxyacetat bei der Ratte. 2,4-Dichlorphenoxyacetat* erzeugt im neuromuskulären App. der Ratte eine *Veratrinrk.*, gekennzeichnet durch wiederholtes Ansprechen auf einzelne Stimulantien in Muskeln u. Nerven. Die Wiederholungsrkk. werden durch $K^+$ u. Acetylcholin betont u. durch Beweglichkeit, durch *Chinin*, $Mg^{++}$ u. $Ca^{++}$ u. α-Tocopherylphosphat ausgelöscht. Die Erscheinungen können nicht von jenen bei spontaner Myotonie bei Mensch u. Ziege unterschieden werden u. auch nicht in den Rkk. auf versch. nicht verwandte chem. physikal. u. elektr. Reize. (Amer. J. Physiol. 155. 69—77. 1/10. 1948. Baltimore, Maryland, The Johns Hopkins Univ. & Hosp. Dep. of Med. Physiolog. Div.) Kunzmann. 4620

**George A. Maw** und **Vincent du Vigneaud,** *Dimethyl-β-propiothetin, ein neuer Methyldonator.* Vff. stellen an Verss. mit Ratten fest, daß das von Challenger u. Simpson (Biochem. J. 41. [1947.] XL) aus *Polysiphonia fastigiata* isolierte *Dimethylpropiothetin* $[(CH_3)_2^+S—CH_2—CH_2—COO^-]$ die gleiche Wrkg. wie Cholin u. andere Präpp. als Methyldonator im tier. Körper zeigt. (J. biol. Chemistry 174. 381—82. Mai 1948. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.) Lehwald. 4620

**J. H. Gaddum,** *Histamine.* Zusammenfassende Übersicht über Aufbau u. Pharmakologie der *Histamie* u. *Antihistamine* (*929 F, 1571 F, Antergan, Neoantergan, Benadryl, A. P. 3277, Chlorothen*), Verh. der Histamie im Körper, Bedeutung in der n. Physiol. u. therapeut. Anwendungen. Ausführliche Literatur. (Brit. med. J. 1948. I. 867—73. 8/5. 1948. Edinburgh, Univ.) Kunzmann. 4625

**O. Poupa,** *Einfluß von Antihistaminsubstanzen auf Daphnien.* Inhaltlich ident. mit der C. 1949. I. 803 referierten Arbeit. (J. de Physiol. 40. 282. 1948. Prague, Univ., Fac. de Méd. Labor. géneral. de Physiol.) Kunzmann. 4625

**Neville Southwell,** *Anthisan für die Behandlung von Asthma und Heufieber. Neoantergan* zeigte bei 25 ausgewählten Asthmafällen keine wohltätige Wrkg., brachte aber Besserung der Symptome in 15 Heufieberfällen. Einzelheiten u. Diskussion vgl. Original. (Brit. med. J. 1948. I. 877—80. 8/5. 1948.) Kunzmann. 4625

**B.-N. Halpern, G. Perrin** und **P.-B. Dews,** *Lokalanästhetische Wirkung einiger synthetischer Antihistamine. Beziehung zwischen der Anästhesie- und Antihistaminwirkung. Antergan* (I), *Neo-Antergan* (II), *3015 RP* (III), *3277 RP*, *3276 RP* (V), *3300 RP* (VI) wurden mit der Wrkg. von *Cocain* verglichen. Mit Ausnahme von II besitzen alle eine deutliche anästhetisierende Wrkg., so daß es möglich ist, daß gewisse Wrkgg. mehr der anästhesierenden als der Antihistaminwrkg. zuzuschreiben sind. Die Antihistaminwrkg. ist nicht an die Anästhesie gebunden, wie II zeigt. Desgleichen V u. VI, die starke Anästhesiewrkg., aber nur sehr schwache (V) oder gar keine (VI) Antihistaminwrkg. besitzen. (J. de Physiol. 40. 210—14. 1948; Semaine Hôpitaux Paris 24. 2561—64. 26/10. 1948. Lausanne, Hôp. Broussais, Clin. méd. prpéd. Lab. de Pathol. exp.) Kunzmann. 4625

**Günter Stüttgen,** *Die Beeinflussung der Acetylcholinaktivität durch den fermentativen Abbau des Histamins, durch das Antihistamin Bridal und durch Vitamin $B_1$.* Während für *Histamin* (I) die Cholinesterasehemmung nachgewiesen ist, stand für *Histaminase* (II. *Torantil*) die Untersuchung aus. Methodik: Reaktionsdauer der fermentativen Prozesse 80 Sek. im Eisbad, Acetylcholin-(III)-Nachweis am Mäusedarm. II hemmt in vitro die Hydrolyse des III durch Cholinesterase (IV). Diese Hemmung wird durch I-Zugabe aufgehoben. Die hemmende Wrkg. des I u. II auf den fermentativen Abbau des III entfällt, wenn I durch seine Diaminoxydase abgebaut wird. Beide Fermentsysteme können nebeneinander wirksam sein; beim Vorliegen der zugehörigen Substrate wird die hemmende Wrkg. der Fermente auf das jeweils andere Syst. abgeschwächt. — *Bridal* (V), ein antihistaminartig wirkender Stoff, blockiert reversibel die Ansprechbarkeit des Mäusedarms auf III. Die Erweiterung der Hautarteriolen beim Menschen nach intracutaner III-Wrkg. (20 $\gamma$) wurde durch V (3mal stdl. 0,1 g) nicht beeinflußt, was gegen einen peripheren Mechanismus der V-Wrkg. spricht. Dem Aneurin wird eine III verstärkende Wrkg. zugeschrieben. Im Menschenblut ließ sich in physiolog. Konzz. (0,2 ccm Blut + 50 $\gamma$ III + 5—10 $\gamma$ Aneurin) keine IV hemmende Wrkg. feststellen, desgleichen nicht in vivo (Serum von Personen vor u. 15 Min. nach Injektion von 100 mg Aneurin). An menschlichen Hautgefäßen verstärkt Aneurin (1—20 $\gamma$) im Gegensatz zum Darm die III-Wrkg. nicht (10—50 $\gamma$), sondern schwächt sie ab (Minderung des roten Hofes). (Klin. Wschr. 26. 136—38. 1/3. 1948. Düsseldorf, Med. Akad., Hautklinik.) Langecker. 4625

**Volker Friedberg,** *Neue Wege der Eklampsietherapie.* Bei 2 Fällen schwerer, kurz vor bzw. 17 Tage nach der Geburt einsetzender Eklampsie wird ohne wesentliche sonstige Therapie mit 3 mal bzw. 1 × 2 $cm^3$ *Antistin* (I) unter gleichzeitiger Normalisierung des stark erhöhten Blutdruckes (R. R.), des Urineiweiß u. des Blutbildes völliges Verschwinden der Eklampsie erreicht. Wegen der bereits von Meier u. Bucher bei höheren Dosen von I beobachteten *R.R.*-Senkung wird die Dosierung außer von den subjektiven Beschwerden bes. vom *R. R.* abhängig gemacht. Auch starkes (30mal täglich) Erbrechen im 2. Schwangerschaftsmonat sowie in einem anderen Falle leichte, jedoch von völliger Appetitlosigkeit begleitete, auf Proluton- u. Vitaminbehandlung nicht ansprechende Hyperemesis gravidarum wird durch 2 $cm^3$ i. m. bzw. 2 Tabl. I täglich behoben; da hierbei I nicht kausal, sondern wahrscheinlich nur gegen histaminähnliche Substanzen wirkt, ist hier längere Behandlung notwendig. Mit Ausnahme der durch entsprechende Dosierung zu vermeidenden extremen *R. R.*-Senkung wurden keine Nachteile beobachtet. (Dtsch. med. Rdsch. 2. 439—40. 20/11. 1948. Univ.-Frauenklinik Mainz.) Kimpel. 4625

**James Overton,** *Antistin in der Dermatologie.* „*Antistin*" wirkt bessernd bei Hauterkrankungen wie Urticaria, angioneurit. Ödemen, bei ekzematösen Ausbrüchen u. ähnlichen Dermatosen. Manchmal wirkt es bei Versagen von *Benadryl.* Unerwünschte Nebenwrkgg. traten in 14 von 8,7 Fällen auf. Die einzigen ernstlichen Nebenwrkg. traten bei Patienten im ersten Kindesalter u. im späten Greisenalter auf. Die Anwendung erfolgte meist peroral, gelegentlich intramuskulär. Die Menge war steigend bis zu 800 mg täglich. (Brit. med. J. 1948. I. 874—76. 8/5. 1948. Leicester, Royal Infirmary.) Kunzmann. 4625

**J. Strebel,** *Behandlung der Pollenallergie im aktiven und inaktiven Stadium.* Die Pollenallergie, eine Überempfindlichkeit gegen Blütenstaub, führt bei ihren Trägern zu Heufieber, Entzündung der Augen- u. Nasenschleimhaut u. Asthma. Vf. empfiehlt auf Grund 30jähriger Erfahrung folgende Behandlung: Im akt. Stadium vormittags 1—2 Tabletten *Aktedron,* nachmittags 2—3 Tabletten 0,03 bis 0,05 *Ephetonin,* vor dem Schlafengehen 1—2mal 15—20 Tropfen der Lsg.: *Atropini sulf.* 0,002, *Morph. hydrochlor.* 0,1, *Aq. Amygdal. amar.* ad 20,0; daneben intravenöse Injektionen von *gluconsaurem* Ca mit *Redoxon*; gut sind auch die synthet. Antihistamine *Antistin, Benadryl, Neoantergan* u. *Pyribenzamin*; als Augen- u. Nasentropfen: *Novocaini* 0,1—0,2, *Solut. Adrenalini* 1‰ 3,0—4,0, *Aq. borat.* 3% ad 10,0 oder *Antistin-Privin.* Neben dieser symptomat. Behandlung muß im inakt. Stadium, im November bis Februar, die unübertroffene Desensiblisierung mit *Pollysat* (Gramineen 60%, Flores 40%) erfolgen: wöchentlich 1 Injektion beginnend mit 2—3 Tropfen, jedesmal um 2—3 Tropfen steigend, gelöst in einer Ampulle *Ephetonin* 0,05; daneben sind täglich nach dem Mittagessen u. vor dem Schlafengehen je 30—40 Tropfen *Pollysat* in W. einzunehmen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 879—81. 11/9. 1948. Luzern.) Lemke. 4625

**John M. Sutherland,** *Zwei Fälle von Periarteriitis nodosa. Mit Beobachtungen über Aetiologie, Diagnose und Behandlung. Periarteriitis* scheint auf *Allergie* gegen Mikroorganismen oder Präpp., z. B. *Sulfonamide,* zu beruhen. Klin. Diagnose u. histolog. Unters. der Hautknoten u. des Muskelgewebes ist angezeigt. Die Ergebnisse der Behandlung mit *Penicillin, Benadryl* u. *Lertigon* (Histamin-Azoprotein) werden erörtert. In einem Fall erwies sich die Kombinationstherapie von Benadryl u. Lertigon erfolgversprechend. Benadryl in Anfangsdosen von 50 mg (4mal täglich). Lertigon subcutan in steigenden Dosen jeden 4. Tag bis zur Höchstmenge von 1 $cm^3$, dann fallend bis 1 $cm^3$ wöchentlich. (Brit. med. J. 1948. I. 832—35. 1/5. 1948.) Kunzmann. 4625

**Lise Engbaek,** *Untersuchungen über Verlauf und Lokalisation der Magnesiumanästhesie im Vergleich zur Ätheranästhesie.* In einer ausführlichen Arbeit, die durch Schrifttumangaben wesentlich erweitert wird, untersucht Vf. die Einfl. des $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ als Anästheticum im Vgl. zum Ä., wobei der periphere Effekt bes. berücksichtigt wird u. mit Hilfe von *Acetylcholin* der Sitz des Mg-Effektes zu klären versucht wird. Mg vermag dabei die Ausschüttung von Acetylcholin nicht zu verhindern, hemmt jedoch dessen Wrkg. auf die Nervenendplatte. (Acta pharmacol. toxicol. [Köbenhavn] 4. Suppl. 1. 1—189. 1948. Kopenhagen, Univ., Inst. of Pharmacol.) H. P. Fiedler. 4627

**D. Santenoise, R. Grandpierre, J. Guilhem** und **L. Thiéblot,** *Zusammenhang zwischen der direkten chemischen und der unwillkürlichen Reizbarkeit der Atmungszentren.* Mit einer von Vff. entwickelten Meth. einer gesteuerten Daueranästhesie mit *Chloralose* (I) wurden Beziehungen zwischen dem Blutzuckergeh. u. dem Atmungszentrum u. die Art ihrer Beeinflussung durch *Insulin-* bzw. *Glucose*gaben untersucht. Die Phänomen wurden durch Bedingungen, die die Empfindlichkeit des Atmungszentrums veränderten, gleichartig u. gleichzeitig beeinflußt, z. B. durch I-Anästhesie, $O_2$-Beatmung u. Ausschaltung des Pankreas. Aufhebung dieser Veränderungen stellte den n. Zustand wieder her. Diese Erscheinungen sowie ihre Unabhängigkeit von der Durchtrennung der pneumogastr. u. Heringschen Nerven sprechen für das Bestehen eines Zusammenhangs zwischen den direkten chem. u. den unwillkürlichen Reizwrkgg. unter Bedingungen, die einerseits die Empfindlichkeit der Atmungszentren beeinflussen, andrerseits aber den physiol. Zustand des Organismus nicht zu stark verändern. (J. de Physiol. 40. 305—06. 1948. Inst. d'Hydrologie et de Climatologie, Centre d'études physiol.) Schulenburg. 4627

**M. Protiva,** *Die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution der Ester und ihren anästhetischen Wirkungen.* Übersichtsbericht. (Chem. Listy Vědu Průmysl 42. 44—45. Febr. 1948.) Steiner. 4627

**G. E. Hale Enderby,** *Zur Frage der Gefährlichkeit der Intubationsnarkose mit Trichloräthylen.* Vf. weist darauf hin, daß die Gefahren der Intubationsnarkose mit *Trichloräthylen* nicht für dieses Narkoticum spezif. sind, da auch bei Verwendung von anderen Narkosemitteln Zwischenfälle auftreten. Die Schädigung wird durch die Intubation an sich bewirkt. (Brit. med. J. 1948. I. 757. 17/4. London.)
Lapp. 4627

**E. Eberle,** *Die Beseitigung des postcommotionellen Kopfschmerzes durch Novocain-Infiltration des Halssympathicus.* Durch *Novocain*infusion des Halssympathicus konnte bei Fällen von postcommotionellen Kopfschmerzen in 5—35 Min. Beschwerdefreiheit erzielt werden. Der Wirkungsmechanismus wird diskutiert. (Ärztl. Wschr. 3. 679—81. 30/11. 1948. Bottrop, Knappschaftskrankenh., Chirurg. Abt.)
Kunzmann. 4627

**A. Paunesco-Podeanu** und **I. Tzuraï,** *Ideale Behandlung von Erfrierungen: Die periarterielle Novocainisierung.* Undetaillierte Empfehlung der periarteriellen u. ganglionären, sympathicolyt., d. h. vor allem vasodilatator. wirksamen *Novocain*injektion. Gleichzeitige Wärmetherapie der betroffenen Regionen wird als notwendig u. förderlich angesehen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 795—96. 14/8. 1948. Bukarest.)
C. O. Laubschat. 4627

**Klaus Soehring,** *Procain-Stoffwechsel.* Burger u. Keele (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. [1948.] 128) fanden an der Katze nach intravenöser *Novocain* (I)-Injektion durch Best. der p-Aminobenzoesäure rasch eintretende Hydrolyse, ohne daß *Diäthanolamin* (II) beachtet worden wäre. Vf. bestätigt die Befunde von Riesser u. Neuschloss (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 91. [1921.] 342) am *Rectus abdominis* des Frosches, daß *Acetylcholin* (III)-Rkk. nach Zugabe von I abnehmen. Diese Wrkg. ist mit einer Muskeltonussteigerung verbunden, während sich die III-Empfindlichkeit wieder herstellt. Dieses Phaenomen läßt sich auch durch II hervorrufen; II erzeugt auch eine Sensibilisierung für *Adrenalin.* Die moderne I-Therapie wird danach als Spezialform der Sensibilisierung für *Adrenalin* u. III, bedingt durch Freiwerden des II bei der Hydrolyse von I, aufgefaßt. (Brit. med. J. 1948. II. 533. 11/9. 1948. Hamburg, Univ.)
Langecker. 4627

**René Hazard,** *Eine neue Funktionsprüfung: Aktivitätsbestimmung des Procain (Novocain) spaltenden Fermentes im Serum.* Zu 1 cm³ Serum, welches auf 37° gehalten wird, wird 1 cm³ einer *Novocain*lsg. $1/10^4$ zugefügt u. nach weiteren 30 Min. bei 37° durch Zugabe von 14 cm³ W. u. 4 cm³ 15%ig. Trichloressigsäurelsg. die Rk. unterbrochen. Nach Abfiltrieren werden zu 10 cm³ Filtrat im Abstand von je 3 Min. 1 cm³ 0,1% $NaNO_2$-Lsg., dann 1 cm³ 0,5%ig. Ammoniumsulfamatlsg. u. zuletzt 1 cm³ α-Naphthyldiäthylpropylendiaminlsg. 0,1%ig., zugefügt. Nach weiteren 30 Min. wird 5 cm³ Ä. ü. 2 cm³ auf die Hälfte verd., NaOH von 36° Bé zugegeben u. kräftig ausgeschüttelt. Die Färbung der wss. Phase wird mit der Farbe einer entsprechend behandelten Lsg. von $1/10^4$ p-Aminobenzoesäure verglichen. N. Sera spalten in 30 Min. 80—100% des Novocains, Werte unter 80% sind patholog., unter 40% bedenklich. Die Fehler der Meth. liegen um 5%. Die Meth. hat diagnost. u. prognost. Wert bei Lebererkrankungen. (Presse méd. 56. 529. 31/7. 1948. Paris.)
Jung. 4627

**René Hazard** und **Colette Bonamy,** *Hydrolyse des Novocains (Procains) durch das Blut einiger Tiere.* Die *Novocain*hydrolyse im Serum bei 37° wurde mit Hilfe der Bldg. von *p-Aminobenzoesäure* verfolgt. Am schnellsten hydrolysieren die Primaten (z. B. Mensch in 30 Min. 100%), es folgen die Vögel (Kanarienvogel in 30 Min. 85%, Huhn 25%), dann die Nagetiere (Meerschweinchen in 30 Min. 9%, Kaninchen 31% u. Ratte 1%) das Pferd u. einige Fische. Wesentlich geringer ist die Aktivität bei Raubtieren (beim Hund in 3 Std. 15%) u. vor allem den Wiederkäuern (in 3 Std. zwischen 7 u. 14%). Keine Aktivität zeigte das Blut der Lamprete. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 743—45. Juni 1948.)
Jung. 4627

**Margaret E. Greig,** *Die Hemmung der Hexokinase durch Amidon (2-Dimethylamino-4,4-diphenylheptanon-(5)-hydrochlorid).* Untersucht wird der Einfl. von drei Narkoticis auf den Kohlenhydratstoffwechsel im Gehirn, um so einen Einblick in den Wirkungsmechanismus dieser Substanzen zu erhalten. Gewählt wurden *Amidon* (I). *Morphin* (II) sowie *Demerol = 1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylester* (III), welche im narkot. Effekt differieren. Es ergab sich, daß I im Gegensatz zu II u. III die Glykolyse durch Rattenhirn oder Froschmuskel hemmt. — I hemmt nicht die Glykolyse von Glykogen, Fructose-6-phosphat oder Hexose-diphosphat durch dieselben Gewebeextrakte. Diese Befunde sind mit der Annahme vereinbar, daß es sich bei dem gehemmten Enzym um *Hexokinase*

handelt. — Zusatz von *Adenosintriphosphat* zu Gehirn verringert die durch I hervorgerufene Hemmung der Glykolyse. — Ca-Ionen vermindern die durch I bewirkte Hemmung der Glykolyse, namentlich bei niedriger Konz. an I. (Arch. Biochemistry 17. 129—37. April 1948. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., School of Med.) Hesse. 4627

**F. Bremer** und **V. Bonnet**, *Die besondere Wirkung von Barbituraten auf die zentrale synaptische Überleitung.* Oscillogramme der synapt. Potentiale der grauen Substanz (Froschrückenmark) zeigen, daß *Barbiturate* (*Veronal, Narconumal, Nembutal, Pentothal*) im Gegensatz zu anderen Narkoticis (*Ae., Urethan*) die postreaktionäre Phase („afterdischarge") verstärken. (Arch. int. Physiol. 56. 100 bis 102. Sept. 1948. Bruxelles, Univ., Labor. de Pathol. générale.) Loch. 4627

**J. Fischlewitz** und **K. Bucher**, *Über den Angriffspunkt des Morphins am Atmungszentrum.* (Vgl. C. 1949. II. 896) Vff. hatten früher (C. 1946. I. 1009) vermutet, daß ein Angriffspunkt des Morphins an einem Substrat im Hirnstamm, speziell im Pons, liegt, das die exspirator. vagalen Atmungsreflexe hemmt. Es wird nun gezeigt, daß bei Kaninchen nach Durchtrennung des Hirnstamms etwa in der Mitte des Pons und Einbringen von Morphin lokal auf die Schnittfläche die Vagusreflexe bedeutend verstärkt werden. Der Großteil des hemmenden Substrats liegt unterhalb der Schnittfläche, daher kann das von der Schnittfläche in den Hirnstamm hineindiffundierende Morphin in hoher Konz. wirksam werden. Bei Zuführung der gleichen Morphinmenge an anderer Stelle tritt prakt. keine Wrkg. ein. (Experientia [Basel] 4. 196—97. 15/5. 1948. Basel, Univ. Pharmakol. Inst.) L. Lorenz. 4627

**Denise G. Fichtenberg**, *Über die Gewöhnung der Ratte an Morphium.* Vf. hat früher gezeigt, daß bei der Maus keine Gewöhnung an Morphium eintritt, u. untersucht jetzt die Wrkg. auf Ratten. 3 Monate alte Ratten von 75 bis 125 g erhielten 7 Wochen lang täglich steigende subcutane Injektionen von 0,100 bis 0,500 mg je g. Die Tiere werden schnell unempfindlich. Eine Dosis, die bei n. Tieren bei intraperitonealer Injektion eine charakterist. analget. Wrkg. hervorruft, bleibt wirkungslos. Die tox. Dosis steigt von 0,667 auf 0,800 bzw. beim Hydrochlorid von 0,100 auf 0,165 mg je g. Bei einer anderen Versuchsreihe wurden die täglich injizierten Dosen schneller gesteigert, u. schon nach 4 Wochen ergab eine subcutane Injektion von 1 mg je g Körpergewicht keinen Todesfall bei den so gewöhnten Ratten. Die Ratte ist demnach ein geeignetes Objekt für das Studium der Gewöhnung an Morphium. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 54—55. Januar 1948.) Doebke. 4627

**Jacques Mercier** und **Jacques Cain**, *Der von Tridion* (*Trimethyloxazolidindion*) *auf die audiogenen Krisen von Albinoratten ausgeübte Einfluß. Tridion* (I) als 5%ig. Lsg. in 5%ig. wss. Urethan in Dosen von 0,1—0,6 g/kg an je 1—3 Albinoratten subcutan verabreicht, zeigte ab 0,3 g/kg eine protektive Wrkg. gegen audiogene Krisen. Bei *Diphenylhydantoin* liegt die Schutzdosis bei 0,02 g/kg u. bei *Phenyläthylmalonylharnstoff* bei 0,003 g/kg. Die Ergebnisse bestätigen ähnliche Verss. von Everett u. Richards. Im Vgl. zu anderen anticonvulsiven Einfll. scheint I bei der audiogenen Krise weniger wirksam zu sein. Die Aktivität von I kann als Beweis für die wahrscheinlich epilept. Natur der audiogenen Krisen u. für die Brauchbarkeit der Verwendung antiepilept. Präpp. zu ihrem Studium angesehen werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 993—94. Aug. 1948. Marseille, Fac. de Méd. et de Pharmac. Lab. de Physiol.) Kunzmann. 4628

**A. A. Fadejewa**, *Der Einfluß von Strychnin auf die bedingt reflektorische Tätigkeit bei Tieren.* In Unterss. an 5 Hunden waren bei 3 die bedingten Reflexe (BR) für die Sekretion der Verdauungssäfte anerzogen. Der Typus des Nervensyst. war bei einem dieser Hunde ausgeglichen, bei 2 erregbar. Bei 2 anderen Hunden handelte es sich um Abwehrreflexe des Hinterlaufes. Kleine Mengen *Strychnin* (I) riefen eine gewisse Herabsetzung der BR hervor, mittlere erhöhten sie erheblich. Große Dosen setzten die Höhe der BR stark herab. Die Effekte der Reize verschied. physiol. Wertigkeit gleichen sich aus (paradox. Phase), ein schwacher Reiz erzielt einen größeren Effekt als ein starker. Es konnten eine ausgleichende Phase u. eine Hemmphase (physiolog. Reflexe verschwinden vorübergehend) festgestellt werden. Die Ergebnisse waren verschied., je nach den typolog. Eigenheiten des Versuchstieres. Auf erregbare Hunde wirken bereits kleinere Mengen von I, mittlere und große Mengen rufen eine Hemmung hervor. Eine Störung der Arbeit der Großhirnrinde wird als Ursache dieser Veränderungen angenommen. (Физиологический Журнал

CCCP [J. Physiol. USSR] 34. 325—32. Mai/Juni 1948. Leningrad, Bechterew-Inst. für Gehirnforschung, Abt. für Physiol. des zentr. Nervensyst.) du Mans. 4628

**J.-P. Chapuis,** *Kopf- und sympathicolytische Migräne.* Bei Kopf- u. sympathicolyt. Migräne hat sich *Dihydroergotamin* (= *DHE 45*) unter bes. Berücksichtigung der persönlichen Toleranz bewährt. Bei Koronar- u. schwereren hepat. Affektionen ist die intravenöse Anwendung wenig zu empfehlen. Bei Injektionen betrug die Dosis 0,2—1,0 mg. Bei der peroralen Anwendung (Dosierung nicht angegeben) erstreckt sich die Therapie über mehrere Monate. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1125 bis 1126. 20/11. 1948.) Kunzmann. 4628

**G. A. Edwards, E. A. Weiant, A. G. Slocombe** und **K. D. Roeder,** *Die Wirkung von Ryanodin auf den Kontraktionsprozeß in quergestreifter Muskulatur.* Vff. untersuchten die Wrkg. des Alkaloids *Ryanodin* (I) aus der trop. Pflanze *Ryania speciosa* (Fam. *Flacourtiaceae*) an Insekten (*Periplaneta americana, Blaberus craniifer, Platysamia cecropia*), an *Rana pipiens* u. an weißen Mäusen, sowohl an intakten Tieren als auch an isolierten Nerven u. Muskeln. I bewirkt schlaffe Lähmung, wobei die Wrkg. in den Kontraktionsvorgang am quergestreiften Muskel eingreift, wahrscheinlich in den Phosphagen-ATP-ADP-Actomyosin-Cyclus während der Kontraktion. (Science [New York] 108. 330—32. 24/9. 1948. Tufts College, Dep. of Biol.) Böhm. 4628

**L. Daeninck** und **L. Libbrecht,** *Über die zentrale Wirkung des Diäthylaminoäthylesters der Phenylcyclopentancarbonsäure* (*Parpanit*). Applikation von *Parpanit* (I) durch Lumbalpunktion bewirkt beim Hund Verminderung des Patellarreflexes u. Ataxie. Intracystenale Applikation führt zu stärker generalisierten Störungen des motor. Nervensyst. u. stimuliert die Atmung. Da andererseits weder intracardiale noch intravenöse noch intramuskuläre Applikationen ähnlich starke Erscheinungen hervorrufen, kann angenommen werden, daß Parpanit eine direkte Wrkg. auf das Zentralnervensyst. ausübt. (Schweiz. med. Wschr. 78. 903—04. 18/9. 1948. Gand, Belg. Univ. Labor. de Pathol. et de Thérap. gén. et Clinique méd.)
C. O. Laubschat. 4628

**F. B. Straub, G. Feuer** und **I. Lajos,** *Einfluß von Arzneimitteln auf Actin.* Die für den Mechanismus der Muskelkontraktion sehr wichtige Umwandlung von globularem in fibrilläres *Actin* hängt in ihrer Polymerisationsgeschwindigkeit stark vom K/Ca-Ionenverh. ab mit einem Optimum beim physiol. Verhältnis. Durch verschied., direkt auf die Muskeltätigkeit wirksame Drogen kann die Abhängigkeit vom K/Ca-Verh. u. die Polymerisationsgeschwindigkeit beeinflußt werden. Adrenalin wirkt stark erhöhend, *Chinin, Strychnin* u. *Veratrin* wirken stark hemmend. Ähnlich dem *Adrenalin* verhält sich ein gereinigtes Konzentrat der prosthet. Gruppe des *Actin*. (Nature [London] 162. 217—18. 7/8. 1948.) Walter Schulze. 4628

**T. A. Ogilvie, J. B. Penfold** und **D. R. T. Clendon,** *Gangrän im Gefolge einer intraarteriellen Myanesininjektion.* Bei einer Injektion gelangte etwas von einer 10%ig. Myanesin-Lsg. in die Arterie u. führte zu Gangrän. (Lancet 254. 947—49. 19/6. 1948. Colchester, Essex County Hosp.) Kunzmann. 4628

**Reginald E. Pleasance,** *Curare.* Nach einem geschichtlichen Überblick wird die Herkunft des *Curare* (I), seine Pharmakologie u. Physiologie, die Wrkg. auf Nervensyst. u. Atmung diskutiert. Bei der Anwendung ist die Vorbehandlung wichtig. Vf. nimmt 1,0 g *Morphin* u. $^1/_{100}$ g *Atropin*, gefolgt vom eigentlichen Anästhesierungsmittel. I wird nach 3 Methoden verwendet: Einzeldosis für kurze Operationen 15 mg I mit 0,5 g *Pentothal* (II); intermittierend mit einem Barbiturat nach gleicher Vorbehandlung: 0,1 g II u. 2—4 mg I. Als Adjuvans bei der Inhalationsanaesthesie werden intermittierend 15—30 mg I in Fraktionen gegeben. Die einzelnen Indikationen für I u. Kontraindikationen: Muskelzustand, intramuskuläre Anwendung (bei Überdosierung soll *Prostigmin* u. *Eserin* bereit sein, Verminderung der Dosierung bei Ä., kumulierende Wrkg. ist zu vermeiden, Kreislaufbeobachtung notwendig). Anwendung des I bei Kaiserschnitt u. Konvulsionstherapie werden besprochen. I ist als Hilfsmittel für andere Anaesthetica zu betrachten u. nicht umgekehrt. (Brit. J. Anaesthesia 21. 2—23. Jan. 1948. Sheffield, Univ.) Kunzmann. 4628

**H. O. J. Collier, Sheila K. Paris** und **L. I. Woolf,** *Pharmakologische Wirksamkeiten von d-Tubocurarinchlorid und dem Dimethyläther von d-Tubocurarinjodid gegen verschiedene Nagetierarten.* Durch Behandlung von *d-Tubocurarinchlorid* (I) mit 2 Mol. NaOH u. 2 Mol. Methyljodid in methanol. Lsg. wurde nach wiederholtem Ausziehen mit sd. Aceton der *Dimethyläther* des *d-Tubocurarinjodid* (II), $C_{40}H_{48}O_6$·

$N_2J_2 \cdot 3H_2O$, erhalten. In ähnlicher Weise wurden die *Dibenzyl-* u. *Diisopropyläther* von II gewonnen. Die Wirkungsdauer des *Methyläthers* ist bei der Ratte in vivo vielmals größer als die von I. Die Wirkungsintensität jedoch nur 3mal größer. Die anderen Äther zeigen geringere Wrkg. als bei Verss. an Maus u. Kaninchen. Bei der Ratte war die Wirkungsdauer bei *Dibenzyläther* nicht sichtbar verändert gegenüber I. Aus *l-Bebeerin* (aus *Chondrodendrum platyphylum*) wurde nach King der *Dimethyläther* des *l-Bebeerindimethylchlorids* hergestellt. Die $ED_{50}$ u. $DL_{50}$ dieses Präp. war etwa doppelt so groß wie die von I. Die Wirkungsdauer bei der Ratte ist wie bei II-Methyläther im Vergleich zu I verlängert. (Nature [London] 161. 817—19. 22/5. 1948. Ware, Pharmakol. u. Unters. Lab. Allen and Hanburys Ltd.)

Kunzmann. 4628

**K. Polzer**, *Frequenz und Rhythmus des Herzens im akuten Myokardinfarkt.* Nach akutem Myokardinfarkt werden neben bleibenden Pulsverlangsamungen, die gewöhnlich auf Thrombose der rechten Kranzarterie zurückzuführen sind, rasch abklingende Pulsverlangsamungen festgestellt, die Vf. als Phase I (bradycarde) bezeichnet, die wegen der Flüchtigkeit nur in einem Teil der akuten Infarkte beobachtet wird. Die in Phase I beobachteten Symptome, wie Schläfrigkeit, Hemmung des Muskeltonus, Blutdrucksenkung u. Bradycardie, werden vom Vf. als Entlastungsreflex des Herzens (Bezold-Jarisch) gedeutet. Frühzeitige Gabe von *Morphin* u. *Barbituraten* verhindern die Ausbldg. des reflektor. Kreislaufkollapses. Die 2. Phase, die durch motor. Unruhe u. Tachycardie gekennzeichnet ist, soll durch abnorme Stoffwechselprod. im infarzierten Herzmuskel ausgelöst werden. Auf Veränderungen des Elektrokardiogramms wird hingewiesen. (Cardiologia [Basel] 13. 1—32. 1948. Wien, Univ., Psychiatr.-Neurolog. Klin.)

Schümann. 4630

**Richard A. Reiss** und **Joseph R. DiPalma**, *Rechte und linke Herzfehler: Unilaterale Steigerungen im rechten und linken Auricularduck bei hypervolämischen Katzen im Gefolge von fast letalen Chinidindosen. Auriculare Fibrillation und Epinephrin.* Akute Herzschäden wurden bei Katzen durch massive Salzinfusionen mit folgender subletaler *Chinidin*-(I)-Dosis experimentell erzeugt. Bei erneuter I-Gabe wurde der Druck in der rechten Aurikel erhöht, in der linken gesenkt. Zur Verdeutlichung der Besserungsphase wurde *Epinephrin* gegeben. Die Erscheinungen werden diskutiert. (Amer. J. Physiol. 155. 336—44. Dez. 1948. Brooklyn, N. Y. Long Island Coll. of Med. Dep. of Physiol. and Pharmacol.) Kunzmann. 4630

**D. Cordier** und **G. Cordier**, *Atropinwirkung der Chlorderivate von Di- und Triäthanolamin auf das Herz. Beziehung zwischen chemischer Konstitution und Atropinwirkung. Trichlortriäthylamin* (I) besitzt in Dosen von 1—6 mg/kg einen Atropineffekt, *Triäthanolamin* (II) in Dosen > 600 mg/kg, *Dichlordiäthylamin* (III) bei 200 mg/kg, *Diäthanolamin* bei 300 mg/kg. II u. IV besitzen keine Gefäß-Wrkg., III eine geringe u. I eine starke. Bei subcutaner Injektion liegt die tox. Dosis von I (Meerschweinchen) bei 2—5 mg/kg, bei II (Hunden) > 400 u. bei III (Meerschweinchen) bei 200 mg/kg. Die Prüfung der Atropinwrkg. erfolgte an Meerschweinchen u. Katzen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 972—74. Aug. 1948. Lyon, Fac. des sciences., Lab. de physiol. générale et comparée.) Kunzmann. 4630

**H. G. Grohé**, *Die Behandlung der Herzinsuffizienz mit hohen Digitalisdosen.* Nach Darlegung der pharmakol. Eigg. der *Digitalis* (I) werden die klin. Voraussetzungen für eine I-Stoßtherapie angegeben: Hypertrophie des Herzens u. unregelmäßige u. gleichzeitig beschleunigte Kammertätigkeit, bei der es auf eine Beeinflussung der Überleitung ankommt. Die wichtigsten Merkmale dieser Therapie sind individuelle Vorbehandlung durch Diät u. Sedativa von 2—4 Tagen, anschließend hohe Dosen eines I-Präp. mit guter Resorptions- u. mittlerer Haftfähigkeit sowie rechtzeitiger Abbau der hohen Dosen. Bewährt hat sich dabei das *Verodigen*, das am 1. Tag in einer Menge entsprechend 0,6—1,0 g *Fol. Digit.* gegeben wird. Die weitere Dosierung hat sich jeweils der Eigenart des Falles u. der Rk.-Lage des einzelnen Kranken anzupassen. Die Meth. ist angezeigt bei allen Fällen von Vorhofflimmern mit schneller Kammerfrequenz, kontraindiziert bei Vorhofflimmern mit langsamer Frequenz u. immer nach unmittelbar vorausgegangener längerer I-Behandlung. Anzeichen für den erfolgten Eintritt der I-Wrkg. sind Abfall der Herzfrequenz u. das Verh. des Pulsdefizits u. der Diurese; tox. Wrkgg. (Übelkeit, Erbrechen) wurden nicht festgestellt. Es werden 12 mit Erfolg behandelte Fälle von Herzinsuffizienz auf Grund von rheumat. Herzfehlern, arteriosklerot. Herzmuskelschäden u. Hypertonie mitgeteilt. Bes. günstig beeinflußt wurde das Delirium cordis, der Zustand bei Mitralfehlern mit schneller Flimmer-

arrhythmie, hohem Pulsdefizit u. oft nur geringer Dekompensation. Wegen ihrer Einfachheit u. schnellen, zuverlässigen Wrkg. ohne Nebenwrkgg. kann die perorale u. intravenöse I-Stoßtherapie als Meth. der Wahl gelten. (Dtsch. Arch. klin. Med. 193. 452—64. 1948. Heidelberg, Ludolf-Krehl-Klinik, Med. Univ.-Klinik.)
Schulenburg. 4630

**P. Gengoux**, *Über den Einfluß der Verabreichungsgeschwindigkeit auf die Bestimmung der tödlichen Dosis von kristallisiertem Strophanthin beim Meerschweinchen.* Die Geschwindigkeit der Verabreichung von krist. *Strophanthin* ist von Einfl. auf die Größe der letalen Dosis, die bei 29 Min. 0,3863, bei 94 Min. 0,1327 mg betrug. Die Unterschiede werden diskutiert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1190—91. Sept. 1948. Bruxelles, Univ. Lab. de pharmacodynam. et therap.)
Kunzmann. 4630

**Ernst Frey**, *Die Wirkung des Strophanthins auf die Erschlaffung der Herzkammer.* Die Ruhedehnungskurve am Froschherzen ist nach kleinen *Strophanthin*-(I)-Gaben (1 $\gamma$% u. 10 $\gamma$%) mit der in Ringer-Lsg. identisch. Von 100 $\gamma$% an u. bes. bei 1 mg% tritt starke Kontraktur auf. Diastol. I-Wrkg. ist nicht vorhanden. Schlagvoll. sind nach 1 $\gamma$% I sehr stark vergrößert (bis 135%), erst bei 1 mg% I gesunken u. erholen sich auch beim Durchspülen mit Ringer-Lsg. nicht mehr. Am Skelettmuskel bleibt die Ruhedehnungskurve bis 2 mg% unverändert, erst nach 10 mg% I bildet sich eine Kontraktur. (Klin. Wschr. 26. 553—55. 15/9. 1948. Göttingen, Univ., Pharmakol. Inst.)
Kunzmann. 4630

**Michel Policzer**, *Über den Wert von Methylthiouracil bei der Behandlung von Herzkrankheiten.* Verschied. Herzkrankheiten, bes. Angina pectoris, wurden mit Thyreoidektomie behandelt. Durch diese Operation wurde die übermäßige Thyroxinwrkg. herabgemindert u. das Herz von Überlastungen u. erhöhter Tätigkeit befreit. Jedoch steht das Risiko dieser Behandlung in keinem Verhältnis zu den erzielten Erfolgen (63,43 bzw. 46,16% Besserung). Es wurde nun beobachtet, daß *Thiouracil* (I) eine zentrale Wrkg. ausübt u. daneben die Bldg. von Thyroxin in der Schilddrüse verhindert, was einer funktionellen Thyreoidektomie gleichzusetzen ist. Da es jedoch verhältnismäßig tox. ist, wurden *Methyl*-(II), *Äthyl-*, *Propyl-* u. *Aminothiouracil* dargestellt. Von diesen erwies sich II am geeignetsten. Eine Durchsicht der in der Literatur beschriebenen Fälle über die Behandlung von Herzkrankheiten mit II ergab, daß in 62,5% eine Besserung erzielt werden konnte. Vf. berichtet über die Behandlung von 42 Fällen, von denen 6 starben. Bei 5 Patienten mußte sie wegen Fieber, Übelkeit, Schwäche usw. abgebrochen werden. Ernste tox. Effekte wurden nicht beobachtet. Die Behandlung wurde mit einer Anfangsdosis von täglich 0,6 g begonnen, die allmählich bis auf 0,2 g gesenkt wurde. In den meisten Fällen konnte bereits in der 2. Woche eine Besserung verzeichnet werden. An Hand von Tabellen wird bewiesen, daß eine hohe Anfangsdosierung u. genügend lange Behandlungszeit wichtig sind. Auf die verschied. Meinungen bzgl. des Zusammenhangs zwischen II-Behandlung u. Grundumsatzgeschwindigkeit wird hingewiesen. Die Wrkgg. auf Pulsgeschwindigkeit, Blutdruck, Diurese u. elektrokardiograph. Veränderungen werden besprochen. Zusammenfassend wird darauf hingewiesen, daß die Behandlung mit I oder II die gleiche Wrkg. hervorruft wie die Thyreoidektomie, so daß eine gefährliche Operation ausgeschlossen werden kann. Obwohl diese eine länger anhaltende Wrkg. hervorruft, ist die therapeut. Behandlung doch vorzuziehen. (Cardiologia [Basel] 13. 290—304. 1948. Budapest, Korány Hospital.)
Hildegard Baganz. 4630

**G. Dastugue** und **P. Dupuis**, *Sensibilisierende Wirkung des Morphins und seiner Derivate gegen Acetylcholin auf die isolierten Ventrikel von Helix pomatis.* Von verschied. Morphinderivv. wird die Minimalkonz., die Tonus u. Rhythmus ändert, die geringste tox. Dosis u. die geringste Menge, die den chronotrop. Effekt einer Acetylcholinlsg. $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ verdoppelt, festgestellt u. tabellar. wiedergegeben. Auf den Zusammenhang zwischen Kernstruktur u. Wrkg. wird hingewiesen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 803—05. Juni 1948. Clermont-Ferrand, Univ. Lab. de Chimie biolog.)
Kunzmann. 4630

**B. Steinmann**, **H. Lüdi** und **H. P. Barben**, *Kreislaufuntersuchungen mit vegetativ dämpfenden Pharmaka.* 1. Mitt. *Ergotamin* (*Gynergen*). Die Kreislaufwrkg. von *Ergotamin* (*Gynergen*) (I) wurde durch subcutane Injektionen mit steigenden Dosen von 0,05 mg—0,5 mg untersucht. Neben anderen Verff. wurde auch das *EKG* herangezogen. Die Kreislaufwrkg. ist gegensätzlich der des *Adrenalin*, die trotzdem eintretende Zunahme des arteriellen Mitteldruckes bei beiden Substanzen wird diskutiert. I greift an der Peripherie an, hat aber wahrscheinlich auch anti-

andrenerg. Wirkung. (Helv. med. Acta 15. 76—94. Jan. 1948. Bern, Med. Univ.-Klinik.) Kunzmann. 4630

**B. Steinmann, H. Lüdi** und **H. P. Barben**, *Kreislaufuntersuchungen mit vegetativ dämpfenden Pharmaka.* 3. Mitt. *Gynergen-Bellafolin kombiniert und Bellergal.* (2. vgl. C. 1948. E. 1942.) Prüfung der Kreislaufwrkg. von *Gynergen* (I) + *Bellafolin* (II) in 2 verschied. Kombinationen u. von *Bellargal* (III) (0,1 mg Bellafolin, 0,3 mg I, 20 mg Phenyläthylbarbitursäure pro Tabl.). Zwischen I u. II u. III fand sich kein nennenswerter Unterschied in der Wirkung. Verss. an Menschen zeigten: Erhöhung des diastol. Druckes, Abnahme der Pulsfrequenz, mäßige Verringerung des Schlag-, bedeutende des Min.-Vol., starke Zunahme des peripheren Widerstandes Erhöhung der Anspannungszeit. Daraus wird der Schluß gezogen, daß sich am Kreislauf hauptsächlich das sympathicolyt. I auswirkt. (Helv. med. Acta. 15. 240—51. Juni 1948.) J. E. Meyer. 4630

**R. Hazard, M. Beauvallet** und **R. Giudicelli**, *Wirkung des Cocains auf die Gefäßwirkungen der dem Adrenalin verwandten Aminoalkohole mit Diphenolcharakter.* Nach intravenöser Gabe von 5 mg/kg *Cocainhydrochlorid* an bivagotomierte Hunde in Chloralosenarkose wird die blutdrucksteigernde Wrkg. des *Adrenalins* u. des *3,4-Dioxyephedrins* u. *Isopropyladrenalins* gesteigert. Die Dauer der blutdrucksteigernden Effekte ist vergrößert, die der senkenden Effekte nicht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 185—87. Febr. 1948.) Jung. 4630

**R. Hazard, M. Beauvallet** und **R. Giudicelli**, *Wirkung des 883 F, des 933 F und des Benzylimidazolins auf die Gefäßwirkungen der dem Adrenalin verwandten Aminoalkohole mit Diphenolcharakter.* (Vgl. vorst. Ref.) Ebenso wie *Yohimbin* vermag *883 F* (2,5—10 mg/kg), *933 F* (2,5—10 mg/kg) u. *Benzylimidazolin* (2 mg/kg) die blutdrucksteigernde Wrkg. des *Adrenalins* u. *3,4-Dioxynorephedrins* aufzuheben bzw. umzukehren sowie die senkenden Wrkgg. des *3,4-Dioxyephedrins* u. *Isopropyladrenalins* zu steigern. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 187—89. Febr. 1948.) Jung. 4630

**R. Hazard, M. Beauvallet** und **R. Giudicelli**, *Über die arterielle Blutdrucksteigerung am Hund nach Ergotaminumkehr der Wirkungen von zwei normalerweise blutdrucksenkenden — dem Adrenalin verwandten — Aminoalkoholen mit Diphenolcharakter.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde bestätigt, daß nach 0,25—2 mg/kg *Ergotamintartrat* intravenös die *Adrenalin*hypertension erhalten bleibt u. die Hypotension durch *Isopropyladrenalin* u. *3,4-Dioxyephedrin* in eine Blutdrucksteigerung übergeht. *Cocain, Spartein,* u., allerdings sehr flüchtig, auch *Procain* (*Novocain*) vermehren auch diese Blutdrucksteigerung. *Yohimbin* wiederum u. ebenso *933 F* u. *933 F* heben sie auf. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 189—92. Febr. 1948.) Jung. 4630

**R. Hazard, M. Beauvallet** und **R. Giudicelli**, *Vergleich der adrenolytischen Wirkung des Ergotamins bei Hund und Katze.* Die andrenolyt. Wrkg. des *Ergotamins* (I) äußert sich an den pressor. Effekten des *Adrenalins* (II) bei Hunden u. Katzen verschieden. In Dosen von 1—4 mg wirkt I bei Katzen, die vorher im ganzen 10 bis 20 *µg* II intravenös erhielten, verringernd, aufhebend u. zuweilen umkehrend, während bei Hunden I in den angewandten Dosen ohne Einfl. ist. Bei vorausgehender Behandlung mit *Isopropyladrenalin* (10—20 *µg* intravenös) wirkt I (1—4 mg) bei Hunden umkehrend, ist aber bei Katzen wenig wirksam (2 Versuchstiere). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 885—86. Juli 1948. Fac. de méd. Lab. de pharmac.) Kunzmann. 4630

**R. Hazard, M. Beauvallet** und **R. Giudicelli**, *Periphere Gefäßwirkung einiger adrenalinverwandter diphenolischer Aminoalkohole beim ergotaminisierten Hunde. Ergotamin* (I) verändert bei Hunden nicht die hypertensive Wrkg. von *Adrenalin* u. von *3,4-Dioxynorephedrin*, vermindert aber die Vasokonstriktion der beiden Aminoalkohole. I, das beim gleichen Tier die hypotensive Wrkg. von *Isopropylamin* u. *3,4-Dioxyephedrin* umdreht, ist andererseits ohne Einfl. auf die peripheren vasomotor. Veränderungen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 886 bis 887. Juli 1948.) Kunzmann. 4630

**Morris T. Friedell, Edgar F. Drucker** und **William J. Pickett**, *Histidin- und Ascorbinsäurebehandlung von Arteriosclerosis obliterans. Mit Feststellung der zirkulatorischen Wirkung durch radioaktive Isotope.* 25 Patienten mit gangränen Veränderungen an den unteren Extremitäten oder mit Vorzeichen zu solchen Schädigungen wurden mit *Ascorbinsäure* u. *Histidin* behandelt, davon 13 peroral u. 12 parenteral. Bei 11 von 12 parenteral behandelten Patienten wurde der zirku-

lator. Effekt mittels radioakt. P in $Na_2HPO_4$ studiert. Die teilweise günstigen Ergebnisse werden diskutiert. 8 Tabellen. (J. Amer. med. Assoc. 138. 1036—38. 4/12. 1948. Chicago.) Kunzmann. 4630

**Hugues Gounelle** und **Serge Bonfils**, *Fehlen der drucksenkenden Wirkung bei kristallisiertem Vitamin A-Acetat.* 4 Patienten mit Hochdruck zeigten nach täglicher Injektion von 2 cm³ Lebertran mit 100000 I. E./cm³ Vitamin A eine Senkung des Blutdrucks, wenn 200000 I. E. (2 cm³) als Vitamin A-Acetat zur Anwendung kamen, blieb dieser Effekt aus. Das drucksenkende Prinzip ist demnach nicht mit Vitamin A identisch. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 882—84. Juli 1948. Centre de recherches de l'Hôpital Foch.) Ludwig Barth. 4630

**N. Emmelin (Lund)** und **W. Feldberg**, *Systemwirkungen von Adenosintriphosphat.* Die intravenöse Injektion von *ATP* (I) (0,2—0,4 mg) verursacht an mit Chloralose narkotisierten Katzen oder an decerebrierten Katzen neben Änderungen der Atmung steilen Blutdruckabfall. Bei decerebrierten Tieren verursachten diese Injektionen regelmäßig Muskelkontraktionen, oft Peristaltik, Defäkation u. Erbrechen. An Chloralose-Katzen führen erst höhere I-Gaben zu ähnlichen Effekten, die auch dann nicht regelmäßig auftreten. Der Blutdruckabfall ist einmal bedingt durch starke konstriktor. Wrkg. auf die Pulmonargefäße, so daß das linke Herz nur wenig Blut erhält, zum anderen durch die durch I hervorgerufene Bradycardie und schließlich durch Vasodilatation. Nach I sistiert die Atmung kurzdauernd u. wird dann von einer Periode sehr frequenter Atmung abgelöst. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 273—84. Dez. 1948. Cambridge, Physiol. Labor.) Schümann. 4630

**Francis E. Stock**, *Tetraäthylammoniumbromid bei renaler corticaler Ischämie.* An Kaninchen wurde die Wrkg. des *Tetraäthylammoniumbromides* auf die renale Zirkulation untersucht; dabei verhütete eine intramuskuläre Dosis von 0,2 ml einer 10%ig. Lsg./kg Körpergewicht corticale Ischämie. Intramuskuläre Verabreichungen von 1 g sechsstündlich über 24 Std., gefolgt von 1 g dreistündlich über 24 Std., führt den Blutdruck für 7 Tage in 1 von 4 Fällen von Präeklampsie auf den Normalstand zurück. Bei längerer Behandlung wird günstigeres Ergebnis erwartet. (Lancet 255. 570—71. 9/10. 1948. Liverpool, Univ., Dep. of Surgery.) Kunzmann. 4630

**J. F. Merlen, P. Dubrulle** und **L. Grandjean**, *Die Wirkung der Nitroester auf die Capillarenfestigkeit.* Die zeitliche Kurve für den Capillarenwiderstand nach Zufuhr von *Adrenalin* allein sowie von *Adrenalin* u. *Tetranitropentaerythrit* zeigt für die kombinierte Behandlung eine Erhöhung u. Verlängerung des Maximums. Mögliche Fehlerquellen bei Anwendung dieser Meth. werden erörtert. Damit wird auf die Berechtigung der Zugabe von Nitroestern zu den verschied. Stoffen mit *Vitamin P*-Wirksamkeit (Wasserstoffdonatoren) geschlossen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 330—32. März 1948.) Hentschel. 4633

**O. Spühler, K. Wiesinger** und **E. Meili**, *Diuretica und zirkulierende Plasmamenge.* Zur Best. der zirkulierenden Plasmamenge eignet sich *Geigyblau 536.* Die Literaturwerte von 1800—3800 cm³ werden bestätigt. Nach *Salyrgan* ging stets die Plasmamenge zurück u. der Hämokrit in 5 von 6 Fällen hinauf. *Hg-Diuretica* greifen an der Niere, *Xanthinderivv.* am Kreislauf ein. Bei Hydrops u. Diabetes verschwindet der Farbstoff schneller als gewöhnlich. (Helv. med. Acta 15. 95—103. Jan. 1948. Zürich, Univ., Med.-Poliklinik.) Kunzmann. 4634

**L. T. Krawtschenko**, *Die Verwendung des Merkusals bei akuter Nephritis.* Vf. hat bei 11 Kranken mit akuter Nephritis mit schweren Oedemen u. Kreislaufstörungen durch intramuskuläre Zufuhr von *Merkusal* eine schnelle Besserung, zum Schluß vollständige Genesung erzielt. Unangenehme Nebenerscheinungen wurden nicht beobachtet. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 1948. Nr. 12. 11—12. Dez. 1948. Sklifossowski-Inst. für Erste Hilfe, Therapeut. Klinik.) du Mans. 4634

**F. Meidinger** und **M. Kolsky**, *Wirkung des Natriumthiomalonats (3606 RP) auf die experimentelle Leberinsuffizienz.* Bei einer durch $CHCl_3$ u. einer durch $CCl_4$ beim Kaninchen u. bei Ratten experimentell hervorgerufenen Leberinsuffizienz besitzt Na-*Thiomalonat* (I) (*3606 RP*) eine stärkere schützende Wrkg. als Na-*Thioglykolat* (II). Im $CCl_4$-Fall wirkt I zumindest gleich *Thioharnstoff* u. *Cystein.* Bei II war die Dosis ⅓ der tox., bei I $^1/_{10}$ der tox. Einzelheiten vgl. Original. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 776—78. Juni 1948.) Kunzmann. 4640

**Curt Schelenz**, *Die Bekämpfung und Behandlung der Ascarideninfektion.* Zur Prophylaxe wird bemerkt: Ascaridenei bleiben jahrelang entwicklungsfähig u.

vertragen selbst Tempp. bis zu —27°. Sonnenbestrahlung führt zu Schädigung der Parasiteneier. Abtötung durch Chemikalien ist prakt. undurchführbar. Ascarideneier sind noch entwicklungsfähig, wenn sie 28 Tage mit $HgCl_2$-Lsg. 1%ig., *HCHO*-Lsg. 10%ig. $KMnO_4$-Lsg. 0,5%ig., *HCl*-Lsg. 10%ig. *Essigsäure*lsg. 7%ig. behandelt wurden. In konz. $CuSO_4$- oder *Cu-Acetat*lsg. u. in *Antiformin*lsg. 50%ig. beträgt die Lebensdauer 4 Monate. *Carbolsäure* u. verdünnte *Chlorkalk*lsg. werden tagelang vertragen. Schnelle Abtötung wird nur mit 2%ig. $H_2SO_4$ oder mit konz. *CaClOCl*-Lsg. in Mischung mit $MnO_2$ erreicht. Zur Reinigung infizierten Gemüses empfiehlt sich Abbrühen mit heißem W. nach folgender Regel: 70° 1 Sek., 65° 2 Sek., 60° 5 Sek., 55° 55 Sek. Salate werden zweckmäßig mit hyperton. NaCl-Lsg. behandelt. Bzgl. der üblichen Therapie vgl. das in Dosierungs- u. Applikationsangaben ausführliche Original. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 87. 261—64. Sept. 1948. Westerfeld.)

C. O. Laubschat. 4649

**G. J. Stefanopoulo** und **J. Schneider**, *Versuche zur Behandlung der Filariasis* [*F. loa*] *durch 1-Diäthylcarbamyl-4-methylpiperazin.* Die Substanz wurde bei 24 bis 60 Jahren alten Personen angewendet, die 3—6 g/kg täglich (bis zu 10 Tagen) peroral erhielten. In den ersten Std. traten teilweise Hautsensationen, Erbrechen, Durchfall u. geringes Fieber ein. In den meisten Fällen wurde eine Heilung vom Filarienbefall erzielt: sie wurden entweder spontan ausgeschieden oder starben ab. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 930—31. Juli 1948.)

Lüpnitz. 4649

**Joseph C. Muhler** und **Grant van Huysen**, *Natriumfluoridkonzentration und Löslichkeit von pulverisiertem Zahnschmelz.* Es wurde die Herabsetzung der Löslichkeit von Zahnschmelz durch Vorbehandlung mit ungepufferten u. gepufferten NaF-Lsgg. verschied. Konzz. (0,2—4,0%) untersucht u. optimale Konz. u. $p_H$-Wert ermittelt. Als Vgl.-Wert diente die Löslichkeit des Schmelzes in Acetatpufferlösung. Zu ihrer Best. wurde 0,1000 g pulverisierter Schmelz 40 Min. lang mit 25 cm³ 0,2 mol. Acetatpuffer von $p_H$ 4,0 bei n. Temp. im Filtertiegel gerührt, abgesaugt, mit einigen cm³ W. gewaschen, 3 Std. bei 70° getrocknet u. nach 6 Std. (Exsikkator) gewogen. Der durchschnittliche Gewichtsverlust betrug 0,0280 g. Zur Best. des NaF-Einfl. wurde der Schmelz mit 5 cm³ ungepufferter oder gepufferter NaF-Lsg. 20 Min. lang gerührt, abgesaugt, mit W. gewaschen u. getrocknet. Die so vorbehandelte Probe wurde mit 20 cm³ Acetatpuffer 20 Min. gerührt u. wie oben weiterbehandelt. Die Ergebnisse der Verss. sind in Tabellen u. als Diagramm wiedergegeben. Gepufferte NaF-Lsgg. zeigen bessere Schutzwrkg. als ungepufferte. Die stärkste Löslichkeitsverminderung wird mit 2,5%ig. ungepufferter u. 2,0%ig. gepufferter NaF-Lsg. erzielt. Der wirksamste $p_H$-Wert ist 4,5. (J. Dental Res. 27. 142—48. April 1948. Indianopolis, Ind., Indiana Univ., School of Dent.)

Forche. 4655

**Louis Millat** und **Marcel Noix**, *Elektrolytischer Transport verschiedener Substanzen durch die Haut.* Verss. zeigten die Möglichkeit, als Medikamente benutzte dissoziierbare Substanzen mit Hilfe des elektr. Stromes durch die Haut in den menschlichen Körper einzuführen. Das gilt bes. von *Thiosinamin*, das sich wie ein schwaches Kation verhält. Die Bldg. von $O_2$ u. $H_2$ an den Elektroden gibt zu sek. Erscheinungen Anlaß. An der Kathode treten S-haltige Prodd., an der Anode Red. der Allyl-Doppelbindung auf. Im wesentlichen erfolgt jedoch elektroosmot. Transport des gelösten Stoffes. Die Haut setzt diesem Transport je nach Rasse, Geschlecht u. Alter Widerstand entgegen. Verschied. ist die Adsorptionsfähigkeit hinsichtlich Menge u. Dauer. Der Durchgang durch die Haut besitzt ein zeitliches Optimum. Physiol. NaCl-Lsg. darf als Lösungsm. nicht verwendet werden, weil infolge Elektrolyse $Cl_2$ entsteht u. dieses von der Allylkette des Thiosinamins gebunden wird. Sehr geringe Konzz. lassen sich noch anwenden. (Parfumerie mod. 40. 50—54. Febr. 1948.)

Freytag. 4660

**Eric Puddy**, *Behandlung indolenter Geschwüre.* Zur Behandlung indolenter Geschwüre der Beine wird empfohlen, 1% *Gentianaviolett* in Sulfonamidpuder zu einer Paste zu verrühren, auf die gereinigten Geschwüre aufzutragen, 15 Minuten lang eintrocknen zu lassen, mit Gaze zu bedecken u. zu bandagieren. Die Schmerzen lassen in der 1. Woche nach, u. selbst 10 Jahre alte Geschwüre heilen in 6 Wochen. (Brit. med. J. 1948. 619. 25/9. 1948. Norfolk, East, Dereham.)

Langecker. 4660

**Gösta Lindquist**, *Der Einfluß von Wollfett auf die Wundheilung.* Vf. untersuchte den Einfluß von *Wollfett* (I) u. *Lanolin* auf künstlich gesetzte Wunden bei der weißen Ratte. An histolog. Präpp. konnte er zeigen, daß I vom Granulationsgewebe ab-

sorbiert wird u. Fremdkörper bildet, die die Wundheilung zu verzögern scheinen, während unter trocknem Verband oder *Vaseline* die kollagenen Bindegewebsfasern sich in der endgültigen Hauptrichtung der Narbe anordnen u. die Wundheilung beschleunigt wird. (Acta pathol. microbiol. scand. **25**. 598—602. 1948. Uppsala, Univ. Histolog. Dep. and Surgical Clinic.) Böhm. 4660

**Georges Garnier**, *Krätzebehandlung mit DDT*. *DDT* in 6%ig. Lsg. in Phthalsäureester zeigte sehr gute acaricide Wirkung. (Presse méd. **56**. 458—59. 26. Juni. 1948.) Kunzmann. 4665

**Manfred Monjé**, *Über den Einfluß des Heleniens auf die Dunkelanpassung von Menschen mit normalem Nachtsehvermögen*. An 7 Versuchspersonen wurde *Helenien* (I) *Luteindipalmitinsäureester* aus *Tagetes pat. flor. pen.*) in Emulsionsform 14 Tage lang tägl. 4 Eßlöffel (= 375 mg I) gegeben u. der Gesamtverlauf der Dunkeladaptation mit geeichtem Adaptometer untersucht. In Übereinstimmung mit anderen Autoren wurde diese anfänglich als beschleunigt u. später im Gesamtverlauf als verbessert gefunden (4—8fache Empfindlichkeitssteigerung). Nach 2—3 Monaten wird erst das Wirkungsmaximum erreicht, nach ½ Jahr sind die Effekte abgeklungen. Weder der ophthalmolog. Befund noch die Lebensweise kommen als Ursache für individuell verschied. Wrkgg. in Betracht. Nur während oder unmittelbar nach Einnahme des I war bei einigen Personen das subjektive Blendungsgefühl verkürzt; entsprechende Nyktometerunterss. hatten negative Ergebnisse. (Graefes Arch. Ophthalmol. verein. Arch. Augenheilkunde **148**. 679—705. 1948. Kiel, Univ., Augenklin.) U. Jahn. 4670

**Bertha Henly**, *Natriumsulfat für blutende Hämorrhoiden*. Bei einem Falle von blutenden Hämorrhoiden erwiesen sich Suppositorien mit 0,8 g $Na_2SO_4$ sicc. in Kakaobutter als erfolgreich. (Brit. med. J. **1948**. II. 959. 27. 11. 1948.) Kunzmann. 4670

**H. A. Lardy**, *Versuche mit Erbsen und Süßmais, die mit DDT behandelt worden sind*. Es werden die Schäden besprochen, die entstehen können, wenn Vieh mit *DDT*-haltigen Erbsen u. Süßmais u. daraus hergestelltem Futter ernährt wird. Im Fettgewebe einer mit *DDT*-haltigen Erbsen gefütterten Kuh fand sich 1 p. p. m. *DDT*, in den Muskeln kein *DDT*. Dagegen hatte sich bei Versuchstieren, die mit behandeltem Süßmais gefüttert wurden, im Schultermuskel- u. Nierenfett stark DDT angereichert. 5 Tabb. (Ind. Engng. Chem. **40**. 710—11. April 1948. Madison, Wisc. Univ.) Riemschneider. 4675

**T. N. Nauth-Misir**, *Ein Fall großer Überdosierung von löslichem Phenytoin*. Mitt. über die Vergiftung mit lösl. *Phenytoin* nach Einnahme von 250 Tabletten zu je 0,1 g. Als Symptome wurden Kopfschmerz, Schwindel, Koordinationsstörung, Augenzittern, erhöhte Pulsfrequenz u. Blutdruck beobachtet. Ohne bes. Behandlung verschwanden die Erscheinungen binnen weniger Tage. (Brit. med. J. **1948**. 646. 2. Okt. Romford, Oldchurch County Hosp.) Hildegard Baganz. 4675

**G. Haselhorst**, *Vergiftung mit Seife als Krankheitsbild*. Klin. u. autopt. Beschreibung eines Falls von Seifenvergiftung durch intrauterine Einspritzung von konz. Kernseifenlsg. mit den Folgen von Haemolyse u. Schädigung der parenchymatösen Organe. Seife ist heute ein sehr gebräuchliches Abortivum. (Dtsch. med. Wschr. **73**. 337—38. 13/8. 1948. Wiesbaden.) Langecker. 4675

**Luise Holzapfel**, *Untersuchungen über die Lipoidfraktionen in Staublungen*. 8. Mitt. *Organische Kieselsäureverbindungen*. (9. vgl. C. **1948**. E. 3091.) Vf. fand in *Staublungen* keine so starke Erhöhung der Phosphorlipoide, wie sie Fallon [1937] bei Kaninchen festgestellt hat. Die Lecithinfraktionen waren im Gegensatz zu den Fetten u. Estern Si-frei, während Blutextrakte sich umgekehrt verhielten. Die Sihaltigen Fraktionen aus Staublungen riefen Knötchenbldg. hervor. Vf. glaubt, daß eine spezielle Aktivierung dieser Fraktionen eng mit den Ursachen der Silicose verbunden sei. (Naturwissenschaften **34**. 189. 1947, herausgg. März 1948. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Silikatforschung.) Grau. 4681

**F. Bühler** und **K. Klein**, *Chronische Kohlenoxydvergiftung und Paramyeloblastenleukämie*. Vff. beschreiben einen Fall von *Paramyeloblastenleukämie* bei einem Patienten, der jahrelang der Einw. von CO ausgesetzt war. In Analogie zu der Wrkg. von Bzl. u. a. Substanzen wird angenommen, daß es sich um Beeinflussung des haematopoet. Syst. handelt. Zunächst wurde eine hyperchrome Anaemie beobachtet, die sich gegenüber Bluttransfusionen, Fe-, As-, Campolon-, Vitamin- u. Thyreoidinmedikation resistent verhielt. Am 40. Tage hohes Fieber mit Leukocytose (19700). Im Differentialblutbild vor allem Mikro- u. Paramyelo-

blasten. Die Frage, ob es sich bei der Anaemie um ein anaem. Vorstadium der Paramyeloblastenleukämie oder um eine Schädigung des haematopoet. Syst. durch chron. CO-Intoxikation mit Entw. einer Paramyeloblastenleukämie handelt, wird zu Gunsten letzterer Annahme beantwortet. (Dtsch. med. Rdsch. 2. 473—75. 5/12. 1948. Düsseldorf, evgl. Krankenhaus.) SCHMITZ. 4681

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Hans-Günter Knorr**, *Zur Nomenklatur des Deutschen Arzneibuches.* Bemerkungen zu den Vorschlägen von GITTNER (C. 1950. I. 91). (Pharmaz. Ztg. 84. 553. 1/12. 1948.) HOTZEL. 4750

**F. Šantavý**, *Isolierung neuer Stoffe aus der Herbstzeitlose.* 11. Mitt. *Die Stoffe der Herbstzeitlose und ihre Derivate.* (10. vgl. Acta Acad. Sci. Natur. Moravo-Silesicae 20. [1948] 4, vgl. auch C. 1951. I. 2889.) Getrocknete, gepulverte u. durch PAe.-Extraktion von Fett befreite Samen, Blüten, Kapseln u. Zwiebeln der Herbstzeitlose wurden bei Raumtemp. mit A. extrahiert. Der im Vakuum eingedampfte Extrakt wurde nach Auflösen in W. mit Ae. u. dann mit Chlf. ausgeschüttelt. Der tox. Chlf.-Extrakt, der polarograph. reduzierbare Substanzen enthielt, wurde chromatograph. analysiert. Hierbei wurden folgende Substanzen isoliert: Substanz A (Colchicin); Substanz B, F. 267°, $[\alpha]_D$ —171° (Chlf.); Substanz C, F. 156/182°, $[\alpha]_D$ —131° (Chlf.); Substanz $E_1$ F. 110/180°, $[\alpha]_D$ —133° (Chlf.); Substanz $E_2$, F. 130/180°, $[\alpha]_D$ —110° (Chlf.); Substanz F, F. 186°, $[\alpha]_D$ —127° (Chlf.); Substanz G, F. 194°, $[\alpha]_D$ —141° (Chlf.); Substanz H, F. 130/180°, $[\alpha]_D$ —135° (Chlf.); Substanz D, F. 236°; Substanz I, F. 188°, $[\alpha]_D$ + 309° (Chlf.) u. Substanz J, F. 284°. Die drei letzgenannten Substanzen sind polarograph. nicht reduzierbar und weisen mit konz. $H_2SO_4$ eine, von allen anderen isolierten Substanzen, unterschiedliche Farb-Rk. auf. Sie geben auch keine ZEISEL-Rk. mit $FeCl_3$. (Chem. Listy Vědu Průmsyl 42. 177 bis 178. Dez. 1948. Univ., Biol. Inst. d. med. Fak. Olmütz, Prag-Bulovka, Radiumheilanst.) STEINER. 4782

**A. J. van Pelt**, *Geschmack- und Geruchsverbesserung von Arzneimitteln.* Beschreibung des Sitzes u. der Wirkungsweise der menschlichen Geschmacks- u. Geruchsorgane u. der zur Verbesserung von Geschmack u. Geruch erforderlichen Maßnahmen. (Beispiele.) (Chem. pharmac. Techniek. 4. 105—07. 30/11. 1948.) WESLY. 4786

**J. Langhagel**, *Das flüssige Verbandmittel „Olha" bei der Behandlung schlecht heilender Wunden und Ulcera. Olha* (I; C. LEDERER, Adorf/Vogtl.) ist eine aus Arnika, $FeCl_3$, Collodium u. a. bestehende Fl., die über die Wunde gestrichen wird u. sofort erstarrt. Es gelingt, mit I bei schlecht heilenden Ulcera u. anderen Wunden eine beschleunigte Epithelisierung herbeizuführen. Es findet eine straffe Zusammenziehung der Wundränder statt, die die Heilung begünstigt. Der Defekt darf einen Durchmesser von etwa 3 cm haben. (Zbl. Chirurg. 73. 345—46. 1948. Eisenberg/Thür., Landeskrankenhaus für Orthopädie.) DOSSMANN. 4794

**G. E. Moloney**, *Rostfreier Stahldraht.* Krit. Stellungnahme zur Verwendung rostfreien Stahldrahts als chirurg. Nahtmaterial (vgl. ABEL u. HUNT, Brit. med. J. 1948. 379). Vf. empfiehlt *Nylon* wegen geringerer Gewebsveränderungen u. seltenem Auftreten von Sepsis. Als Vorteil gegenüber Seide u. Baumwolle wird der Mangel an Durchnäßbarkeit hervorgehoben. (Brit. med. J. 1948. 532. 11/9. 1948. Oxford.) LANGECKER. 4794

**M. Ss. Lipetz** und **A. I. Schpagin**, *Legierungen auf Silber-Palladiumgrundlage in der Orthopädie der Mundhöhle.* Der beste Ersatz von Au- u. Pt-Legierungen bei Zahnprothesen war bis jetzt der rostfreie Stahl. Seine Härte macht ihn jedoch weniger brauchbar als Au. Auf der Suche nach einem vollwertigen Ersatz haben Vff. eine Legierung mit 62—64% Ag, 28—30% Pd, 4—5% Au und 2% Cu hergestellt. Diese Legierung steht in ihren mechan. u. physikal. Eigg. dem Au am nächsten. Eine 3jährige Prüfung hat die Brauchbarkeit dieser Legierung für Zwecke der modernen Orthopädie der Mundhöhle erwiesen. (Стоматология [Stomatologie] 1948. Nr. 4. 54—55. Nov./Dez. Moskau, Therap. – Sanit. Verwaltung des Kremls, Poliklinik.) DU MANS. 4798

**Alexander L. Dounce**, **Aser Rothstein**, **G. Thannhauser Beyer**, **Rebecca Meier** und **Richard M. Freer**, *Ein ausführliches Verfahren zur Darstellung von hoch gereinigtem Adenosintriphosphat.* Es wird ein leicht reproduzierbares Verf. zur Darst.

von Adenosintriphosphorsäure (ATP) mitgeteilt, das ATP in hoher Reinheit u. guter Ausbeute zugänglich macht. In 2—3tägiger Arbeit kann ATP aus 1 oder 2 Kaninchen erhalten werden. Mit einer kleinen Abänderung läßt sich die Meth. auch auf gewaschene Hefe anwenden. Mit gewaschenen Hefezellen prüfen Vff. ihre Präpp. auf biol. Aktivität. Die Kaninchen-ATP wird auch zur Darst. von Adenosindiphosphorsäure benutzt. Die Isolierung der ATP als Ba-Salz aus frischem Muskel gibt 2,5—3 g hochgereinigtes Material pro kg. Obwohl keine Abänderungen der bekannten Meth. vorgenommen werden, wird die Technik so durchgebildet, daß die Isolierung jederzeit leicht reproduzierbar ist. Bei Kaninchen, die Injektionen von radioakt. P erhalten, werden beträchtliche Mengen von radioakt. P in die ATP eingebaut. Vff. teilen für eine Anzahl von ATP-Präpp., die in verschied. Laboratorien nach dem vorliegenden Verf. dargestellt wurden, analyt. Daten mit. (J. biol. Chemistry 174. 361—70. Mai 1948. Rochester, N. Y., Univ., School of Med. and Dentistry.) A. SCHÖBERL. 4806

**K. Bailey**, *Die Reinigung von Adenosintriphosphatpräparaten durch enzymatischen Abbau.* (Vgl. C. 1949. E. 432.) Vf. fällt *Adenosintriphosphat* (*ATP*) zunächst als Dibariumsalz, dann als Monobariumsalz aus A.-HCl, darauf wieder als Di- u. schließlich wieder als Monobariumsalz. In n-HCl wurde der säurelabile P erst nach 10 Min. erhalten, u. zwar in einem eigenen Präp., zu 46% durch Einw. von *Myosin-Adenosintriphosphatase* (*ATP-ase*), zu 93—96% durch *ATP-ase* u. *Myokinase* von COLOWICK u. KALCKAR, u. zu 0—2% durch Hefe-*Pyrophosphatase*. Die besten Handelspräpp. ergaben 40—42% bzw. 80—85% u. 0—10%. In keinem Präp. wurde nach dieser biol. Meth. *Adenosindiphosphorsäure* festgestellt (*ADP*), in beachtlicher Menge jedoch im Herzmuskel, wo LOHMANN u. SCHUSTER sowohl *ATP* als auch *ADP* chem. nachgewiesen hatten. Zur Abtrennung des Bariums, wie auch etwa vorhandenen Eisens, aus dem Ba-Salz der *ATP* wird ein Harzaustauscher empfohlen. (Biochemic. J. 42. Proc. LVIII. 1948. Cambridge, Univ., Biochem. Labor.) HANSON. 4806

**J. van der Vliet**, *Die technische Gewinnung von Vitamin $D_3$.* (Vgl. C. 1949. II. 1094) Beschreibung der Darst. aus Cholesterin. (Chem. pharmac. Techniek 4. 85—87. 15/11. 1948.) WESLY. 4808

**G. B. West** und **T. D. Whittet**, *Die Haltbarkeit von Adrenalinlösungen.* 5. Mitt. *Weitere Beobachtungen bei der Lagerung von Salzsäure, Weinsäure und Ascorbinsäure enthaltenden Lösungen.* Ausführliche Wiedergabe der C. 1949. II. 680 referierten Arbeit. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 225—28. 1948. Coll. of the Pharmac. Soc., Univ. of London.) NEUWALD. 4808

**S. Boguschew, B. Kogan** und **G. Schurajew**, *Das Trocknen von Schleimhäuten für die Pepsinherstellung.* Da die Schleimhäute des Labmagens der Wiederkäuer u. des Schweinemagens in frischem Zustand nicht haltbar sind, geht mangels sofortiger Verarbeitungsmöglichkeiten die Hälfte dieses Rohstoffes verloren. Mit Salz konservierte Schleimhäute ergeben ein qualitativ schlechteres *Pepsin*. Das Trocknen bietet dagegen die Vorteile der Transporterleichterung u. einer Lagerfähigkeit von 6—8 Monaten. Es soll spätestens 24 Std. nach dem Anfallen erfolgen, u. zwar in dünner Schicht auf Trockenhorden bei 30—35°. Dauer je nach Dicke der Stücke 15—22 Stunden. Der Wassergeh. soll nicht höher als 11% sein. Die Aktivität bleibt dabei weitgehend erhalten. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 19. Nr. 5. 85—86. Sept./Okt. 1948. Zentr. Wiss. Forschungslabor des Minist. für Fleisch- u. Milchind. der RSFSR.) SCHMELZ. 4808

**N. G. Belenki, L. Je. Kaplan** und **F. A. Gubarew**, *Perspektiven der Nutzbarmachung von lebenden Tieren abgezapftem Blut.* 2. Mitt. *Rinderblutserum als Blutersatzmittel.* Vff. stellen fest, daß nichtartspezif. Serum aus Rinderblut ein wertvolles plasmaersetzendes Mittel ist, das auch in Fällen tödlichen Blutverlustes (70%) eine gute therapeut. Wrkg. zeigt. Die intravenöse Einführung auch großer Mengen Serum führt zu keinerlei Komplikationen, ebenso wird mehrfache Anwendung in kurzen Abständen von den behandelten Tieren gut vertragen. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin-Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 6. 13—24. 1948. Moskau, Chem.-Technol. Inst. der Fleischind.) H. v. PEZOLD. 4812

**R. B. Bourdillon, O. M. Lidwell** und **J. E. Lovelock**, *Untersuchungen über die Lufthygiene.* Überblick über alle aus dem Arbeitskreis von LAIDLAW, ANDREWES u. BOURDILLON (Med. Res. Council) hervorgegangenen, noch nicht publizierten Forschungsergebnisse. Das Gesamtgebiet wird in vier großen Abteilungen be-

wältigt. Der 1. Teil bringt eine krit. Zusammenstellung der Mittel u. Meth. zur Probenentnahme, der 2. Teil prakt. Angaben über Mittel u. Meth. zur Luftdesinfektion durch chem. Agentien, UV, Hitze u. Filterung. Der 3. Teil befaßt sich mit der Unters. u. der Deutung prakt. Unters.-Befunde, der 4. Teil beschreibt Experimentalbefunde über die Übertragung von Krankheiten durch in der Luft suspendierten Krankheitskeime. Unter den chem. Desinfizientien scheinen vor allem bestimmte *α-Oxysäuren* eine Zukunft zu haben. (Med. Res. Council, spec. Rep. 9—356. 10/8. 1948. London.) C. O. Laubschat. 4832

**R. Fischer** und **Elfriede Langer**, *Zur Frage einer Standardsubstanz bei der Wertbestimmung von Saponindrogen.* Inhaltlich ident. mit der C. **1947**. E. 566 referierten Arbeit. (Österr. Chemiker-Ztg. **48**. 141—47. Juli/Aug. 1947. Graz, Univ., Pharmakognost. Inst.) Wesly. 4880

**L. Fuchs**, *Zur Frage einer Standardsubstanz bei der Wertbestimmung von Saponindrogen.* Vf. weist auf Unrichtigkeiten hin, die Fischer u. Langer in der vorst. referierten Arbeit bei der Besprechung seiner Arbeit (C. **1942**. I. 3023) unterlaufen sind. (Österr. Chemiker-Ztg. **49**. 122—26. Mai/Juni 1948. Wien, Univ., Pharmakognost. Inst.) Wesly. 4880

## G. Analyse. Laboratorium.

**D. S. Eppelsheimer** und **J. E. Reynolds**, *Nomogramm zur Umwandlung von Gewichtsprozenten in Atomprozente.* (Missouri School Mines Metallurgy, Bull., techn. Ser. **1948**. 1—2. Juni.) Winiker. 5000

**O. F. Tuttle** und **N. L. Bowen**, *Ein neuer hydrothermaler Kühlapparat.* Es wurde ein einfacher App. entwickelt zum Studium von Gleichgewichtsbeziehungen bei hohen Tempp. u. Drucken in Mineralsystemen einschließlich der flüchtigen Komponenten. Drucke von 30000 lbs/sq. in. bei Tempp. bis zu 900° wurden erreicht. Ergebnisse über das Syst. $K_2O$—$Al_2O_3$—$SiO_2$—$H_2O$ zeigen, daß ein Wasserdruck von 15000 lbs/sq. in. die Fl. um ca. 100° im Orthoklasfeld erniedrigt. Bei Zus. von etwa Quarz-Orthoklas-Charakter gibt ein Druck von 30000 lbs/sq. in. eine relativ bedeutungslose zusätzliche Erniedrigung. (Amer. Mineralogist **33**. 210. März/April 1948. Washington, D. C., Geophysical Labor.) Rösing. 5038

**Ruth N. Weltmann**, *Konsistenz und Temperatur von Ölen und Drucktinten bei hohen Scherspannungen.* Die schon vielfach debattierte reversible Abnahme der Viscosität von Ölen u. anderen Materialien bei hohen Schergeschwindigkeiten während einer viscosimetr. Messung wurde mit einem Viscosimeter im wesentlich von der Konstruktion von Green (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **14**. [1942.] 576), dessen rotierender Teil sich in einem Bad von konstanter Temp. befand, an schwerem Mineralöl, Polybutenöl 32 u. 24, Siliconfl. 5101 C n. Leinöl untersucht. Der reversible Zusammenbruch der Konsistenz ergab sich als Resultat hauptsächlich des thixotropen Verh. n. nicht von Temp.-Zunahmen während der Scherung im Viscosimeter. Im Falle von Ölen wird als Ursache des thixotropen Verh. die mol. Scherverlängerung angesehen. Die Konsistenz von plast. u. thixotropen Materialien nimmt mit zunehmender Temp. ab. (Ind. Engng. Chem., **40**. 272—80. Feb. 1948. New York, N. Y.; Interchemical Corp.) Behrle. 5040

**J. W. Davis**, *Eine Vorrichtung zum Gasabsorbieren.* Saugflasche mit eingedichtetem, weiten u. hohen Steigrohr, das in die Fl. taucht. Zuleitung des Gases (z. B. HCl, $NH_3$ in W.) durch die Seitentülle. (School Sci. Rev. **30**. 110. Okt. 1948. Borden Grammar School.) Blumrich. 5048

**C. W. Kearsey**, *Koeffizient der scheinbaren Ausdehnung einer Flüssigkeit.* Eine thermometerartige Vorr. (Kugel 2 cm, Rohr 2 mm Durchmesser) wird durch Auswägen mit Hg calibriert u. zur Best. der Wärmeausdehnung von mit Capillartrichter eingefüllten Fl. benutzt. (School Sci. Rev. **30**. 112. Okt. 1948. Bath, Kingswood School.) Blumrich. 5048

**Alfred Luszczak**, *Über die Bestimmung von Sättigungsdrucken nach der psychrometrischen Methode.* Auf Grund von Verss. zur Best. des Sättigungsdruckes oder der absol. Dampfdruckerniedrigung wss. Lsgg. von $H_2SO_4$, NaCl u. $CO(NH_2)_2$ mittels des psychrometr. Verf. wird eine Formel für die Auswertung solcher Verss. angegeben. Bei einer Ablesegenauigkeit der verwendeten Thermometer von $\pm 0{,}05°$ ergibt sich für eine Einzelbest., die 7 Min. erfordert, als Streuung der Wert $\mu =$

± 0,12 mm Hg. Auf die Bedeutung des Verf. in seiner erweiterten Anwendung auf die Unters. techn. Lösungsmm. u. Lsgg. wird hingewiesen. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 132—35. Juli 1948.) Wesly. 5048

**Harold E. Zaugg** und **Walter M. Lauer**, *Modifizierte und kombinierte Grignard- und quantitative Hydrierungsapparaturen.* Vff. beschreiben eine verbesserte Halbmikro-Grignard-App., die zugleich für quantitative Halbmikrohydrierungen oder andere Rkk., die unter Veränderungen des Gasvol. stattfinden, verwendet werden kann. Die Verbesserung besteht darin, daß der Hauptgashahn bei den Grignard-apparaturen, der durch die lange Berührung mit der alkal. Lsg. oft festgefressen ist, durch eine Spritze ersetzt ist. (Analytic. Chem. 20. 1022—26. Nov. 1948. North Chicago, Ill., Abbott Lab., Minneapolis, Minn., Univ.) Jäger. 5048

**Harold E. Zaugg** und **Bruce W. Horrom**, *Lithium-Aluminium-Hydrid als quantitatives Reagenz in der modifizierten Grignardapparatur.* Vff. prüfen 1. die Anwendbarkeit der im vorst. Ref. beschriebenen App. mit LiAl-Hydrid, in n-Dibutyläther an Benzoin als Testsubstanz u. 2. wird ein Vgl. des Reagenzes mit Methyl-MgJ unternommen, u. zwar nicht nur zur quantitativen Best. der akt. H-Atome, sondern auch bes. für akt. funktionelle Gruppen in organ. Verbindungen. Dazu werden 13 verschied. organ. Substanzen untersucht, wobei gefunden wurde, daß LiAl-Hydrid dem Grignard-Reagenz oft überlegen ist, bes. dann, wenn es sich um ster. behinderte oder enolisierbare funktionelle Gruppen handelt. In manchen Fällen, z. B. wenn die ster. Hinderung oder die Ggw. enolisierbarer Gruppen in unbekannten Strukturen bestimmt werden sollen, ist die Anwendung der beiden Reagenzien vorteilhafter als nur eine allein. (Analytic. Chem. 20. 1026—29. Nov. 1948. North Chicago, Ill., Abbott Lab.) Jäger. 5048

**R. Gauguin**, *Die Erscheinung der Dismutation in der analytischen Chemie. Anwendung der verallgemeinerten Brønstedschen Theorie.* Die Brønstedschen Überlegungen über den Protonenaustausch lassen sich auf Oxydations-Red.-Rkk. (Elektronenaustausch) u. auf Komplexbldg.-Rkk. (Ionenaustausch) anwenden. Als *Ampholyt* wird jede Substanz definiert, die gleichzeitig als Donator u. Acceptor zu reagieren vermag. Die beiden Systeme $Donator_1 \rightleftharpoons Ampholyt + P$ u. $Ampholyt \rightleftharpoons Acceptor_2 + P$ werden zusammengefaßt zu 2 $Ampholyt \rightleftharpoons Acceptor_2 + Donator_1$. Diese Rk. ist eine *Dismutation.* (P = ausgetauschtes Partikel). Es besteht stets ein Dismutationsgleichgewicht. Wenn ein bei der Dismutation entstehendes Ion durch eine andere Rk. verschwindet (z. B. als Fällung), verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts. Fällung oder Komplexbldg. des Ampholyten führt zur Verschiebung des Gleichgewichts nach links. Die Vorgänge werden an zahlreichen Elektronen-, Protonen- u. Ionen-Austauschrkk. erläutert. Die graph. Darst. als Funktion der verschied. Faktoren (Redoxpotential, $p_H$, Ionenkonz.) ergibt sternförmige Kurven, aus denen sich der Rk.-Verlauf u. die für eine gewünschte Rk. erforderlichen Bedingungen voraussagen lassen. Die Dismutationsbedingungen können für die verschied. Fälle durch eine Formel ausgedrückt werden. Die Meth. kann zur Unters. von Komplexbldg.-, Oxydored.-, Säure-Base-, Extraktions-, Gasentw.- u. Fällungsrkk. dienen. Vf. kommt zu der Hypothese, daß alle theoret. möglichen Wertigkeitszustände, Säureformen u. intermediären Komplexe tatsächlich existieren, aber infolge von Dismutationsrkk. nicht immer festgestellt werden können. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 177—204. Juli 1948. Paris, École de Physique et de Chimie, Labor. de Chimie Analyt.) Forche. 5050

**H. Tschamler**, *Über eine einfache Laboratoriumsapparatur zur Aufnahme von Abkühlungskurven bis zu Temperaturen von —150° C.* Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 107 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 297—304. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) Herr. 5052

**L. Habraken**, *Beschreibung des im „Centre Belge de Métallurgie Physique" befindlichen Spektrographen der A. R. L.* Beschreibung eines Gitterspektrographen der Applied Research Laboratories, Glendale (Calif.), der mit zwei Gittern mit 24400 bzw. 36000 Strich/Zoll (Dispersion in erster Ordnung: 5,2 bzw. 3,4 Å/mm) in Paschen-Runge-Anordnung ausgerüstet ist. Das Gerät besitzt zwei Kassetten (mit je 30 m perforiertem Kinofilm [35 mm-Film] beschickt). Auf der Filmbreite kann man 18 Aufnahmen unterbringen. Die beiden Kassetten sind so angeordnet, daß gleichzeitig Aufnahmen in erster u. zweiter Ordnung gemacht werden können. Die Anwendung von Bogen oder Funken wahlweise gestattet der ebenfalls beschriebene elektr. Anregungsteil des Geräts. — (16 Abb.). (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. 91. ([9] 4.) 328—33. Mai 1948.) Rumpf. 5063

**A. Je. Schtandel,** *Überblick und Klassifikation der Methoden der quantitativen Analyse des Absorptionsspektrums.* Unter Bezugnahme auf eine frühere Arbeit (C. 1948. E. 2252), wo die Methoden der Absorptionsanalyse behandelt wurden, werden hier nochmals kurz die Anwendungsmöglichkeiten dieser Analysenart beschrieben, die vor allem zur Best. einzelner Stoffe, aber auch zur Best. zwei- oder dreikomponentiger Systeme geeignet ist. Als günstigster Wellenlängenbereich ist das Gebiet von 2300 bis 4000 Å anzusehen. Die Überlegenheit der Analyse der Raman-Spektren wird zwar zugegeben, doch ist in vielen Fällen, bes. bei aromat. Verbb., die Genauigkeit der Absorptionsanalyse sehr befriedigend u. dabei viel einfacher zu erreichen. Daneben bietet die Meth. der mittleren Koeff. die Möglichkeit, die Konz. gewisser Stoffgruppen, bes. aromat. Stoffe in Benzinen, näherungsweise zu bestimmen. (Vgl. hierzu Schtandel u. Schostenko, C. 1948. E. 714.) (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 456—61. Mai 1948. Charkow, Staatl. Inst. für Maße u. Meßgeräte.) Kirschstein. 5063

**M. Vacher,** *Gültigkeit der Methode der heterochromen Photometrie an schmalen Banden.* Theoret. Betrachtungen u. Unters. der verschied. Störungseinflüsse u. Voraussetzungen zu der vom Vf. angegebenen Meth. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci 216. [1943.] 780; Bull. Soc. Chim. biol. 26. [1944.] 206). Zur Auswertung von Absorptionsspektren komplexer Mischungen. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 464—72. Juli/Aug. 1948. Paris, Min. de la Guerre, Labor. de Phys. de l'Insp. techn. des Subsistances.) Eichhoff. 5064

**T. A. Krjukowa,** *Polarographisches Maximum zweiter Art und die Wege seiner Anwendung in der analytischen Chemie.* 3. Mitt. *Bestimmung sehr geringer Mengen oberflächenaktiver Stoffe* in Wasser. (2. vgl. C. 1948. E. 1957.) Oberflächenakt. Stoffe lassen sich noch in Mengen von ca. $10^{-9}$ mol. Konz. in W. bestimmen, wenn die Tangentialbewegungen der Oberfläche des Hg-Tropfens durch adsorbierte organ. Moll. gebremst werden. 3 n KOH mit $3 \cdot 10^{-4}$ n $HgCl_2$-Geh. wird mit 0,01% Gelatine, $1 \cdot 10^{-8}$ Mol $\beta$-Naphthol oder $1 \cdot 10^{-7}$ Mol n-Octylalkohol versetzt. Vf. beschreibt eine für die Best. bes. konstruierte App. (Abb.) u. erläutert eingehend die erforderlichen Reinigungsmaßnahmen. Auch das verwendete W. muß bes. sorgfältig gereinigt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 767—72. Juli 1948. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. K. Müller. 5066

**W. A. Zimmergakl** und **R. Ss. Chaimowitsch,** *Fraktionierte Titration der Amalgame als Analysenmethode für leichtschmelzende Metalle.* 1. Mitt. *Begründung der Methode.* Ausgearbeitet wird ein Verf. zur stufenweisen Titration der Amalgame für die analyt. Trennung u. quantitative Best. von in Hg lösl. Metallen. Es werden die chem. Gleichungen hierfür erörtert u. die App. sowie die Methoden der Titration beschrieben. Es werden die Ursachen von experimentellen Fehlermöglichkeiten besprochen. Durch Verss. wird gezeigt, daß die Best. von *Zn, Cd, Sn, Pb* u. *Bi* mit einer Genauigkeit bis zu 1% möglich ist. Das beschriebene Verf. ist auch zur Trennung der in Hg lösl. Metalle mit nachfolgender Best. nach bekannten Verff. anwendbar. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1289—1300. Nov. 1948. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
Hochstein. 5066

**W. A. Zimmergakl** und **R. Ss. Chaimowitsch,** *Anwendung des Verfahrens der fraktionierten Auslaugung der Amalgame bei der polarographischen Bestimmung geringer Beimengungen von leichtschmelzenden Metallen.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Durchgeführt werden Verss. über die polarograph. Best. kleiner Beimengungen von *Zn* in *Cd* u. *Pb* nach dessen Abscheidung durch fraktioniertes Auslaugen der Amalgame. Hierbei wird die Möglichkeit der Best. von Zn in Cd u. Pb bis zu 0,0005% festgestellt. Nach der gleichen Meth. kann auch Pb in Bi ermittelt werden. Ferner wird die Möglichkeit der Anwendung dieses Verf. zur Best. des Geh. an Beimengungen von leichtschmelzenden Metallsalzen in Präpp. nachgewiesen, wobei eine vorausgehende elektrolyt. Abscheidung der Metalle auf der Hg-Kathode angewandt wird. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1313—18. Nov. 1948. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Hochstein. 5066

**Je. M. Skobetz, I. D. Pantschenko** und **W. D. Rjabokon,** *Über die Anwendung fester Elektroden in der Polarographie.* 4. Mitt. *Eine geradlinig bewegte feste Elektrode.* Unter Verwendung des in der 3. Mitt. (C. 1948. E. 2930) beschriebenen Hand-Polarographen benutzt Vf. eine feste Ag-Elektrode (in Tropfenform, amalgamiert), dsgl. eine amalgamierte Pt-Elektrode (Nadelform), die period. in Hg eintaucht, wobei jedoch der Strom im Moment des Eintauchens ausgeschaltet wird, so daß mit unterbrochenem Strom u. ständig erneuerter Amalgamierung gearbeitet wird (180mal in der Min.

Strom $^3/_4$, Unterbrechung $^1/_4$ der Gesamtzeit). Silbernadel 0,5 · 7 mm. Verwirklicht wurden dadurch Stromkonstanz/Zeit, Reproduzierbarkeit der Stromstärke-Spannungs-Kurven, die Konstanz des Potentials der Halbwelle, die Proportionalität Diffusionsstrom-Konz. der Substanz. Maxima traten auf, jedoch viel geringere als bei der Hg-Tropfelektrode, zugleich war die Empfindlichkeit (Wellenhöhe) 8 × größer, also für $10^{-5}$ Mol/Liter verwendbar; das Halbwellenpotential ist konstant, dadurch ist die Verwendung in der qualitativen u. Kompensationspolarographie möglich. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1307—12. Nov. 1948. Inst. für allg. u. anorgan. Chemie der Ukrain. SSR.) v. Wilpert. 5066

**R. H. Davies**, *Ein einfacher Überführungsapparat.* Vf. weist darauf hin, daß der von Baxter u. Gold beschriebene Überführungsapp. dem von Drew u. Hartley [1934] beschriebenen sehr ähnlich ist, u. daß der App. der letzteren Autoren für Praktikumsübungen Vorzüge besitzt. (Nature [London] 161. 1021. 26/6. 1948. Swansea, Univ., Coll.) Hentschel. 5066

**M. Plumel**, *Natriumkakodylat-Puffer.* Als Puffer für den $p_H$-Bereich 6,0 bis 7,0 eignet sich reines Na-Kakodylat · $3H_2O$ (I). Zu 10 ml mol/10 I muß man die nachfolgend angegebenen ml n/10 HCl u. W. ad 20,0 ml zugeben, um die in Klammern angegebenen $p_H$-Werte zu erhalten: 9,35 (5,0); 9,01 (5,2); 8,52 (5,4); 7,84 (5,6); 6,96 (5,8); 5,91 (6,0); 4,77 (6,2); 3,65 (6,4); 2,66 (6,6); 1,86 (6,8); 1,26 (7,0); 0,83 (7,2); 0,54 (7,4). (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 129—30. Jan./Febr. 1948.)
H. P. Fiedler. 5066

**D. P. Schtscherbow**, *Über die Anwendung von Salzen der Diphenylaminosulfonsäure.* Es wird die Verwendung von Ba- u. Na-Salzen der Diphenylaminosulfonsäure (I) als Indicator bei der Titration von *Fe* nach der Knoppschen Meth. u. von *Cr* mit Hilfe des Mohrschen Salzes besprochen. Die Verwendung beruht auf der Erkenntnis, daß die Salze der I einen geringeren Eigenverbrauch an Oxydationsmitteln haben als die freie I. So verbrauchen z. B. 3 Tropfen (0,05 cm³) einer 1,5%ig. Lsg. des Ba- oder Na-Salzes 0,07—0,08 cm³ einer 0,1 n Bichromatlösung. Diese Menge ist von der Säurekonz. abhängig u. beträgt bei einem Zusatz von 10% $H_2SO_4$ (1 : 1) 0,07 cm³, bei 1% $H_2SO_4$-Zusatz 0,04 cm³ u. bei 50% $H_2SO_4$-Zusatz 0,13 cm³. Außerdem ist bei Abwesenheit von $H_3PO_4$ der Umschlagpunkt schärfer als bei Diphenylamin; während beim letzteren hierzu 0,1 cm³ einer 0,1 n Bichromatlsg. oder Lsg. des Mohrschen Salzes notwendig sind, erfolgt der Umschlag bei Salzen der I schon bei 0,02—0,04 cm³. Ferner wird eine Labor-Meth. zur Herst. der als Indicator verwendeten Ba- u. Na-Salze der I beschrieben. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 794—98. Juli 1948. Kasan, Chem. Labor. d. geolog. Verwaltung.) R. Richter. 5068

**Arnold Wexler**, *Ein Feuchtigkeitsprüfgerät für niedrige Temperaturen mit geteilter Strömung.* Der App. ist vorzugsweise bestimmt zur Eichung von Hygrometern, Psychrometern u. Taupunktsgeräten bei Tempp. unter 0°. Luft wird getrocknet, strömt durch einen Verteiler, dessen Konstruktion in allen Einzelheiten wiedergegeben wird u. der es gestattet, den trockenen Luftstrom im gewünschten Verhältnis in zwei Kanäle zu steuern. Im ersten Kanal bleibt die Luft trocken, im zweiten wird sie mit Feuchtigkeit beladen u. strömt über Eis. Dann werden die Luftströme beider Kanäle wieder vereinigt u. die Feuchtigkeit bestimmt. Das Einstellen der Feuchtigkeit geschieht mit einem mittleren Fehler von 3%. Der App. war speziell zur Eichung von Radiosondenhygrometern bei niedrigen Tempp. gebaut, die schnelle rel. Feuchtigkeitsänderungen in Luftströmen bis zu 500 m/Min. messen sollen. (J. Res. nat. Bur. Standards 40. 479—86. Juni 1948. Washington.)
Roeder. 5074

**B. Ss. Guchman, B. I. Petrow** und **T. I. Jakowlew**, *Elektometrische Feuchtigkeitsbestimmung in Materialien.* Die von Berkenheim (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 7. [1941.] 592) beschriebene visuelle Feuchtigkeitsbest. in festen u. fl. Stoffen durch Titration mit $J_2$ u. $SO_2$ in einem Gemisch aus absol. A. u. Pyridin wird von Vff. in eine elektrometr. Meth. umgewandelt. Es wird mit polarisierbaren Pt-Elektroden unter Anwendung eines Röhrenverstärkers u. opt. Indicators (mag. Auge) zur Beobachtung der Stromstärkeveränderung während der *Titration* gearbeitet. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 646—49. Juni 1948.)
v. Füner. 5074

**Ss. G. Demidenko** und **B. A. Geller**, *Konstruktion eines Halbmikrogasanalytors.* Vff. entwickelten u. konstruierten einen neuen Halbmikrogasanalytor für ca. 1—2 cm³ Gas, der im wesentlichen aus einem Adsorptionsgefäß mit zwei Rohren

besteht, die ineinander gesteckt sind, wobei das innere an beiden Enden zugeschmolzen ist. Die Adsorption erfolgt in dem schmalen ringförmigen Zwischenraum, der ca. 0,5—0,7 ausmacht. Die Abmessungen der App. werden so gewählt, daß das Vol. des Zwischenraumes dem Vol. der Gasbürette etwa gleich ist. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **14**. 501. April 1948.) R. Richter. 5086

**J. Boeke**, *Elektrische Messung der Luftfeuchtigkeit.* (Vgl. C. **1947**. E. 575.) Nach einer kurzen Besprechung der bekannten Verff. zur Best. der Luftfeuchtigkeit werden einige neuere Hygrometer beschrieben, die elektr. arbeiten. Das von der American Instrument Company, Silon Spring, Ltd., U.S.A., hergestellte Dunmore-Hygrometer benutzt die hygroskop. Eigg. von LiCl, das in einer dünnen Schicht von hydrolysiertem Polyvinylacetat aufgenommen ist. Gemessen wird das elektr. Leitvermögen der Schicht, das sich durch veränderte Wasseranziehung bei Schwankungen der Luftfeuchtigkeit ändert. Auf dem gleichen Prinzip beruht das techn. anders ausgeführte Hygrometer von Gregory, hergestellt von Negretti & Zambra Ltd., 122 Regent Street, London W. I. Bei dem von der Foxboro Company, Foxboro, Mass., hergestellten Hygrometer wird ebenfalls die hygroskop. Eig. des LiCl benutzt, jedoch in anderer Weise. Eine Art Docht aus Glasgewebe enthält drahtförmige Elektroden u. wird mit LiCl-Lsg. getränkt. Durch elektr. Heizung wird W. verdampft, die Leitfähigkeit der Lsg. daher geringer, der Strom kleiner, es entsteht weniger Wärme, es verdampft weniger W., so daß ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Ändert sich die Luftfeuchtigkeit, so wird das Gleichgewicht bei einer anderen Temp. des Dochts liegen. Diese Temp., die mit einem Widerstandsthermometer gemessen wird, ist also eine Funktion der Luftfeuchtigkeit. — Die neuen Hygrometer sind den älteren z. T. bezüglich der Genauigkeit, Schnelligkeit der Einstellung u. Robustheit wesentlich überlegen. (Chem. Weekbl. **44**. 7—10. 3/1. 1948.) Faessler. 5088

**A. W. Brewer, B. Cwilong** und **G. M. B. Dobson**, *Messung von absoluter Feuchtigkeit in extrem trockner Luft.* Es wird ein Hygrometer zur Messung von Taupunkten bzw. Frostpunkten bis herab zu Tempp. von —90° C beschrieben. Unterhalb —90° ist es nicht möglich ein Frostpunkthygrometer zu benutzen, da sich der bildende Nd. in Form einer unsichtbaren glasigen Schicht abscheidet, was durch Laboratoriumsverss. festgestellt werden konnte. Das endgültig konstruierte Instrument ist ein vollautomatisch arbeitendes Frostpunkthygrometer. (Proc. physic. Soc. **60**. 52—70. Jan. 1948. Oxford.) Gottfried. 5088

**D. N. Finkelstein** und **A. I. Krushewnikowa**, *Colorimetrische Bestimmung der Manganverbindungen in der Luft.* Beim Schmelzen von Mn-Stahl u. Mn-Legierungen in Elektroöfen wird die Raumluft durch braune *Mn*-Oxyddämpfe verunreinigt. Zu ihrer quantitativen Erfassung wird die Raumluft mit einer Geschwindigkeit von 35—50 cm³/Sek. durch ein Rohr mit 0,8 g Watte als 15 cm lange Schicht gesaugt; die Stirnseite der Watte wird mit 0,5 cm³ 4-n $H_2SO_4$ (I) u. 3 cm³ 3%ig. $H_2O_2$ (II)-Lsg. befeuchtet. Die in der Watte zurückgehaltenen Mn-Dämpfe werden im Gemisch I + II bei gelinder Erwärmung gelöst, zur Entfernung von II bis zum Auftreten der $SO_3$-Dämpfe eingedampft u. bei Mn.-Gehh. nicht über 0,3 mg in 10 cm³ der Lsg. 0,2 cm³ I (1,84) u. 0,03—0,05 g K-Perjodat zugegeben. Es wird 10 Min. auf 100° erhitzt u. colorimetriert. So können noch 0,001 mg Mn in 10 cm³ Lsg. gegen Standard-Lsgg. colorimetriert werden. Die als Verunreinigungen in der Luft vorkommenden Fe, Cr u. Ni stören die Best. nicht. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **14**. 998—1000. Aug. 1948. Swerdlowsk, Inst. für Arbeitshygiene u. Berufskrankh.) v. Füner. 5088

**A. G. Bogdantschenko**, *Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes der Luft durch Verbrennung im Mars-Ofen.* Zur *CO*-Best. in der Luft wird vom Vf. vorgeschlagen, CO im Mars-Ofen bei 800—900° vollständig zu $CO_2$ zu verbrennen u. dieses mit Baryt zu absorbieren; der Überschuß an Baryt wird zurücktitriert. Dauer der Best. 25 Min.; zur Verbrennung wird 1 Liter Luft angewandt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **14**. 623—24. Mai 1948. Tscheljabinsk, Metallurg. Werk.) v. Füner. 5088

**A. I. Bulytschewa**, *Schnellmethode zur Bestimmung des Anilins in der Luft von Industriebetrieben.* Der *Anilin*geh. der Luft wird durch Hindurchleiten von 50 bis 200 ml Luft durch einen 1 ml dest. W. enthaltenden Absorber, Zugabe von 0,2 ml 4%ig. *Chloramin T*-Lsg., 0,3 ml Na-Phenolatlsg. u. Vergleich der erhaltenen Färbung mit den Färbungen der in analoger Weise behandelter Standardlsgg. mit 0,0005—0,005 mg Anilin festgestellt. Beständigkeit der Standardlsgg. 2—3 Tage. Die Abweichungen gegenüber den üblichen Meth. betragen —8 bis +4%. Die mit

1 ml einer 1%ig. Chloramin T-Lsg. u. 0,3 ml Na-Phenolatlsg. erhaltenen Färbungen, deren Maximum sich nach 30 Min. einstellt, sind 5—6 Std. beständig. Mit verschied. Mengen 4%ig. Chloramin T-Lsg. u. 3%ig. Phenollsg. erhaltene Färbungen (Färbung nach 2—3 Min. mit Anilingehalten von 0,001—0,005 mg) haben eine Beständigkeit von 2 Stunden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1208—09. Okt. 1948. Inst. für Arbeitsschutz.) FÖRSTER. 5088

## a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**A. Okáč**, *Die qualitative Trennung von Kationen ohne Schwefelwasserstoff.* Es wird ein einfaches Verf. zur Trennung von Kationen ohne Zuhilfenahme von $H_2S$ beschrieben. Die Gruppeneinteilung ist wie folgt: I. in verd. HCl unlösl. Chloride ($Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$); II. in verd. $H_2SO_4$ unlösl. Sulfate ($Pb^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$); III. in $NH_4OH$ bei Ggw. von Ammonsalzen unlösl. Ndd. ($Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$); IV. Filtrate nach Gruppe III, bestehend aus lösl. Ammonsalzen ($Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $[Hg^{\cdot\cdot}]$) u. schließlich V. $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ u. $Li^{\cdot}$. Laugen erwiesen sich als zur Fällung u. Unterscheidung amphoterer u. nichtamphoterer Hydroxyde ungeeignet. Besondere Fällungsverff. bei Ggw. von Phosphaten entfallen. $Hg^{\cdot\cdot}$ u. Ag-Ionen geben unterscheidbare weißliche Trübungen, $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen einen krist. Nd., welcher weiter nach BOETTCHER behandelt wird. Ionen der II. Gruppe lassen sich (ausgenommen $Ca^{\cdot\cdot}$) in der Flammenprobe, spektroskop., durch die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung oder durch Niederschlagen aus heißer Lsg. voneinander unterscheiden. Für $Ca^{\cdot\cdot}$ muß durch $H_2SO_4$ die Hydrolyse der übrigen Ionen ausgeschaltet u. Überschichtung der Lsg. mit A. oder zusätzliche Durchmischung beider Schichten herangezogen werden. Es bilden sich hierbei voluminöse Ca-Alkoholate u. Salzhydrate, welche für $Ca^{\cdot\cdot}$ charakterist. sind. Gipswasser ermöglicht die Erkennung von $PbSO_4$. Die Ndd. der II. Gruppe, mit einer $Na_2CO_3$-Lsg. gekocht, geben (außer bei $BaSO_4$) schwer lösl. Karbonate. Die Fällung der Kationen der Gruppe III u. IV erfolgt durch $NH_3$ u. NaOH oder KOH. Sind im Filtrat Kationen der Gruppe IV, so kann die Anwesenheit dieser durch $(NH_4)_2SO_4$ bewiesen werden. Die Gruppe V ist eine selbständige Gruppe, deren Ionen ebenfalls voneinander unterschieden werden können. Die meisten Rkk. lassen sich als Tropfenreaktionen ausführen. (Spisy vydávané přírodovědeckou Fak. Masarykovy Univ. [Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk] Nr. 311. 24 Seiten. 1948. Brünn, Mähren, Masaryk-Univ., Inst. f. analyt. Chem.) STAHL. 5106

**C. R. N. Strouts** und **C. A. Macinnes**, *Die volumetrische Bestimmung von Salpetersäure in Misch- und Abfallsäuren: Eine Bezugshalbzelle zur Verwendung bei Titrationen mit Eisen (II)-ammoniumsulfat.* Vff. geben eine elektrometr. Abwandlung der $HNO_3$-Titration mit $FeSO_4$ oder $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ nach SCOTT u. BOWMAN an, die sich bes. für die Titration gefärbter oder trüber Säuren eignet, in denen der Endpunkt visuell schlecht zu erkennen ist. Vff. benutzen eine Halbzelle, die aus einer polierten Pt-Elektrode besteht, die in eine gesätt. Lsg. von $J_2$ u. $KJO_3$ in 0,2 n $H_2SO_4$ taucht. Die EMK. dieser Anordnung liegt in der Größenordnung von 800 mV gegen eine gesätt. Kalomelelektrode. Das Titriergefäß besteht aus einem Kolben, der durch einen durchbohrten Korken verschlossen ist, dessen Bohrungen die $K_2SO_4$-Brücke, die Pt-Elektrode, einen mechan. Rührer, ein Thermometer u. den Auslauf der Bürette aufnehmen. Als Reagenslsg. dient eine Lsg. von 156 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in 400 ml W., die nach Zugabe einer gekühlten Mischung von 250 ml W. u. 250 ml konz. $H_2SO_4$ auf 1000 ml mit W. aufgefüllt wird. Zur Best. wird die Analysenprobe in einer Menge, die ca. 40 ml Reagens verbraucht, in 100 ml 97—98%ig. $H_2SO_4$ in das Titriergefäß gebracht. Die Titration wird in der üblichen Weise durchgeführt, wobei darauf zu achten ist, daß die Temp. durch Eiskühlung unter 60°, zum Schluß unter 40° gehalten wird. Der äußere Stromkreis besteht aus einem Taster u. einem Galvanometer. Das Instrument zeigt zu Beginn einen scharfen Ausschlag, der im Laufe der Titration kleiner wird u. am Endpunkt durch Null geht. — Testbestimmungen an Nitrocellulose-Misch- u. Abfallsäuren zeigen, daß die Werte im Durchschnitt 0,04% höher als bei der Nitrometermeth. liegen. (Analyst 73. 669—71. Dez. 1948. Stevenston, Ayrshire, Imp. Chem. Ind., Ltd., Res. Dep., Nobel Div.) B. REUTER. G 243

**József Bitskei** und **Károly Petrich**, *Die Bestimmung von Hydrazinsulfat durch Titration mit Hypochlorit.* Hydrazin läßt sich in salzsaurer Lsg. mit 0,1 n NaOCl-Lsg. gegen Indigokarmin oder Methylrot als Indicator direkt titrieren. Verss. im alkal. Medium sowie Titration mit 0,1 n Chloramin-Lsg. ergaben keine reproduzierbaren

Ergebnisse. Beleganalysen. (Magyar Chem. Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 50. 150—52. 1944. ausgeg. 1948. Pázmány Peter Tudományegyet., Szervetl. és Analit. Kém. Int.) v. PILINSZKY. G 243

**A. P. Kreschkow** und **Ss. Ss. Wilborg**, *Neue qualitative Reaktion auf Borsäure und ihre Salze.* Die Rk. beruht auf der Umsetzung des Orthokieselsäureäthylesters (I) oder seiner Polymeren mit $H_3BO_3$ (II) u. eignet sich zur Best. geringer Mengen (0,6—1 mg) II u. ihrer Salze, auch in Ggw. von Fluoriden. Hierzu wird die die II enthaltende Lsg. bis zur Trockene eingedampft, mit 4—5 Tropfen I versetzt u. erhitzt. Die entweichenden Dämpfe werden angezündet u. brennen bei Ggw. von II mit der charakterist. grünen Flamme. Bei Ggw. von Metaborat oder Borax sind diese zunächst durch Zusatz einiger Tropfen Säuren in II überzuführen. Die Herst. der für die Rk. erforderlichen Ester aus $SiCl_4$ u. absol. A. wird näher beschrieben. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 172—75. Mai/Juni 1948. Moskau, Chem.-Technol. Mendelejew-Inst.) R. RICHTER. G 258

**M. Ss. Kowtun**, *Über die Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisenmetallen, Gichtstaub und Schlacke.* Zur Best. des C in Fe-Metallen wird als Flußmittel PbO (CuO) Pb verwendet, wodurch das Verbrennen bei niedrigeren Tempp., (1000° bei C-Stahl, 1053° bei Cr- Ni- V-Stahl u. 1200° bei Ferrochrom) durchgeführt werden kann. Zur Best. von C in Fe-Legierungen mit 0,2—1% C werden 2 g, bei einem C-Geh. unter 0,1% 5 g verwendet. Die Verbrennung u. Best. der $CO_2$ erfolgt in üblicher Weise. Bei C-armen Legierungen ist es zweckmäßig, einen Teil des Fe der Probe in einer Lg. von $CuCl_2$ u. KCl zu lösen u. erst den ungelösten Rückstand zu verbrennen. Bei der Best. der C in Gußeisen ist eine genaue Probeentnahme von wesentlichem Einfluß. Bei der Best. von C in Gichtstaub u. in Schlacken wird die Verbrennung stufenweise vorgenommen, wobei die Verbrennungsgase der ersten Stufe in einem Gasometer gesammelt u. den Verbrennungsgasen der folgenden Stufen zugemischt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 487—90. April 1948. Dnepropetrowsk, Metallurg. Stalin-Inst.) R. RICHTER. G 260

**P. Baruël**, *Titrimetrische Kieselsäurebestimmung.* Es werden die Vor- u. Nachteile der titrimetr. $SiO_2$-Best. nach H. SCHÜTZ (Fette u. Seifen 51. [1944.] Nov./Dez.) diskutiert. Diese Best.-Meth. beruht auf der Gleichung: $6NaF + SiO_2 + 2H_2O = Na_2SiF_6 + 4NaOH$. Die freigewordene Lauge wird titrimetr. erfaßt. Bes. Schwierigkeiten bereitet das Erkennen des Endpunktes der Titration. Weiter bestehen theoret. Bedenken, da eine ganze Reihe von Gleichgewichten sich nebeneinander einstellen. Vf. hat nur die Konstanten dieser Rkk. näher untersucht. Bes. ist es notwendig, von den verschied. Ionengleichungen die Gleichung

$$H_2SiO_3 + 4H_2O + 6H^+ + 6F^- \leftrightarrows SiF_6^{--} + 7H_2O + 2H^+$$

nach rechts zu verschieben. Dies gelingt, wenn man $BaCl_2$ zusetzt u. somit $SiF_6^{--}$ durch Fällung eliminiert. Gleichzeitig wird auch noch freies $F^-$ mit gefällt. Die Methodik muß hierfür dahin geändert werden, daß man der nach Säureüberschuß u. NaF-Überschuß mit NaOH gegen Methylrot eingestellten Lsg. $BaCl_2$ im Überschuß zufügt, u. nach Zugabe von so viel A., daß die Endlsg. (nach der letzten Titration) etwa 85% A. enthält, mit NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Man erhält dann einen momentanen u. bleibenden Farbumschlag. Die Genauigkeit dieser Arbeitsweise beträgt etwa 3—4%. (Kem. Maanedsbl. nord. Handelsbl. kem. Ind. 29. 100—04. 1948. F. D. B's Saebefabrik Viby, Dänemark.) JÜRGEN SCHMIDT. G 261

**Ju. I. Ussatenko** und **P. A. Bulachowa**, *Schnellbestimmung von Kieselsäure im Agglomerat.* Die Best. beruht auf der Anwendung einer 0,1%ig. frisch bereiteten Gelatinelsg. als Koagulierungsmittel. Hierzu werden 0,5 g des Agglomerats mit 2 g ESCHKA-Mischung im Platintiegel vermischt, mit 0,5 g ESCHKA-Mischung bedeckt u. 10 Min. bei 1000° geglüht. Die gesinterte M. wird mit 35 cm³ konz. HCl versetzt u. gekocht. Nach dem Eindampfen auf ein kleines Vol. werden 10 cm³ einer 0,1%ig. Gelatinelsg. zugegeben, 3—5 Min. bei 70° gehalten u. filtriert. Der Nd. wird 2 mal mit heißer HCl (1:20) u. dann mit heißem W. gewaschen, getrocknet, geglüht u. gewogen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 492—93. April 1948. Metallurg. Dsershinski-Werk.) R. RICHTER. G 261

**A. Okáč** und **J. Pech**, *Die Farbreaktion der Erdalkalien.* (Vgl. C. 1948. E. 1593.) Die von SENHOFER u. BRUNNER [1880] beschriebene Farbrk. der Erdalkalien (I) mit 2,3,4-Trioxybenzol-1-carbonsäure wird näher untersucht u. ausgebaut. Die Rk. wird durch die meisten Kationen nicht gestört. Ein Überschuß von $Sn^{++}$ u. solche Anionen stören, die in alkal. Lsg. mit I unlösl. Ndd. geben. In Ggw. von $SO_4^{--}$ kann $Ca^{++}$ neben $Ba^{++}$ u. $Sr^{++}$ gefunden werden. Als Mikro-Rk. ist die Empfindlichkeit für $Ba^{++}$ 1:10000, $Sr^{++}$ 1:20000 u. $Ca^{++}$ 1:200000. $Ca^{++}$ kann in Ggw. von

$Mg^{··}$, $Al^{···}$, $Zn^{··}$, $Pb^{··}$, $Ti^{····}$ u. $Zr^{····}$ nachgewiesen werden. Die quantitative Ca-Best. erfolgt photometr. durch Messung der Lichtabsorption mit Filter S 57. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 13. 400—06. Juli/Sept. 1948. [Orig. tschech.] Brno, Univ., Inst. of Analytical Chem.) FRESENIUS. G 280

**A. Hannick**, *Anwendung der spektrographischen Einrichtung der A. R. L. auf die Analyse der Restelemente in elektrolytisch und thermisch gewonnenem Zink.* Ausführliche Angabe der Analyse von Zn mittels der von HABRAKEN (C. 1948. E. 3200) beschriebenen Apparatur. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. 91. ([9] 4) 350—52. Mai 1948.) RUMPF G 288

**L. W. Drutzkaja**, *Die Bestimmung von Eisen, Silicium, Kupfer und Zink im Aluminium nach der Spektralmethode.* (Vgl. C. 1949. I. 819.) Drei Eichproben wurden durch Umgießen von techn. Al-Legierungen mit bekanntem Geh. an Fe u. Si in eine Elektrodenform hergestellt; das Gießen aus reinem Al unter Zugabe von gewünschten Mengen Fe u. Si führte nicht immer zu guten Ergebnissen; dagegen konnten für Zn- u. Cu-Best. die Elektroden aus reinem Al unter Zusatz von bekannten Mengen Cu u. Zn hergestellt werden. Durch Ausschalten der Selbstinduktion bei der Best. von Fe. u. Si wurde die Vorfunkzeit auf 20 Sek. reduziert u. die Expositionszeit je nach der Sorte der Platten auf 20—30 Sek. gehalten. Für die Fe-Best. werden die Linienpaare Fe 2599 u. Al 2669, Fe 2749 u. Al 2652, Fe 2743 u. Al 2652; für Si die Linien Si 2516 u. Al 2669, sowie Si 2516 u. Al 2652 u. Si 2528 u. Al 2652; für Cu-Best. die Linien Cu 3248 u. Al 3060 benützt. Da die Zn-Linien sehr schwach sind, ist die Spektralanalyse auf Zn schwierig. Nur die Linie Zn 2558 ist für die quantitative Spektralanalyse zusammen mit Al 2460 geeignet, da in diesem Gebiet keine anderen Linien in der Nähe liegen u. die Untergrundschwärzung schwach ist. Um die Expositionszeit für die Zn-Best., die 5 Min. bei gewöhnlichen Platten mit der Empfindlichkeit von 1—3° beträgt, auf 90 Sek. zu reduzieren, werden Platten mit der Empfindlichkeit 80° angewandt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 571—75. Mai 1948. Ural-Aluminiumwerk.) V. FÜNER. G 294

**Jenö Plank**, *Colorimetrische Cerbestimmung.* 2. Mitt. (1. Mitt. vgl. C. 1940. I. 763). Bei der Überprüfung des Einfl. von Fremdionen auf die colorimetr. Best. des Ce als Kaliumpercer(III)carbonat stellt Vf. fest, daß Pr, Nd, Er die Absorption bei 430 mμ nicht stören. $Cr^{3+}$ u. $VO^{2+}$ werden vorher zu $CrO_4^{-}$ bzw. $VO_3^{-}$ oxydiert, $CrO_4^{-}$ dann durch Fällung entfernt, während $VO_3^{-}$ selbst nicht stört. Au u. Pd werden zu Metall red. u. ausgeschieden. Fe, Co u. Ni werden aus der Analyselsg. durch Verdünnung mit W. (1:1) hydrolyt. ausgeschieden, wobei jedoch zu beachten ist, daß $Ce^{3+}$ zu $Ce^{4+}$ oxydiert werden kann u. letzteres beim Colorimetrieren nicht mit erfaßt wird. Vf. empfiehlt daher, nach der Abscheidung von Fe, Co u. Ni die Analysenlsg. mit DEVARDA-Legierung zu red. u. erst dann $K[Ce(CO_3)_2]$ durch Schütteln mit $O_2$ zur Perverb. zu oxydieren. (Magyar Chem. Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 50. 141—46. 1944, ausgeg. 1948.) V. PILINSZKY. G 304

**S. Kühnel Hagen, Niels Hofman-Bang** und **Poul Gjertsen**, *Bestimmung kleiner Zinnmengen in Legierungen. Abtrennen durch Adsorption von Zinnsäure an Mangandioxyd.* Analog zur Best. von Sb nach BLUMENTAL werden einige mg Sn in salpetersaurer Lsg. an $MnO_2$ ($Mn^{2+} + MnO_4$ unter Rühren u. Erhitzen zum Sieden) adsorbiert. Nach Abfiltrieren, Auswaschen mit heißem W. u. Auskochen des geleerten Fällungsbechers mit $HNO_3$ u. $H_2O_2$ zum Lösen von angesetztem $MnO_2$ (auch mit $H_2SO_4$, wenn mit heißer, starker $HNO_3$ behandelt worden war, um angesetztes $SnO_2$ zu lösen) wird das Filter mit Nd. u. Auskochlsg. mit $H_2SO_4$ erhitzt, zuletzt mit etwas $HNO_3$, bis zur klaren Lsg., die zum Zerstören von Nitrosyl-$H_2SO_4$ 2mal mit W. eingedampft wird. Nach Verdünnen u. Zusatz von HCl wird mit reinem Al unter $CO_2$ red., das Sn durch Erwärmen gelöst u. nach Abkühlen mit $KJO_3$-Maßlsg. auf KJ-Stärkebläuung titriert. — Fe, Cu u. Pb in den Proben stören nicht; $Cl^{-}$, As u. Sb müssen vor der $MnO_2$-Fällung entfernt werden. (Acta chem. scand. 2. 343 bis 351. 1948. Kopenhagen, Nord. Kabel- og Traadfabr. Akts.) BLUMRICH. G 327

**A. I. Bussew**, *Potentiometrische Bestimmung des Mangans in Manganerzen, Ferromangan, Nichrom und hochchromigen Stählen.* Die Mn-Best. beruht darauf, daß in der neutralen $Na_4P_2O_7$ (I)-Lsg. $Mn^{2+}$ durch $KMnO_4$ (II) stöchiometr. zu $Mn^{3+}$ oxydiert wird u. daß die Ggw. von Fe, Cr, Mo, Al, Zn, W, Co, Cu, u. Chloriden die Best. nicht stört. 1 g Mol II oxydiert 4 g Mol $MnSO_4$. Beim $p_H > 8$ u. $p_H < 3$ ist die Best. nicht durchführbar. Zur potentiometr. Mn-Best. in niedriglegierten u. hochchromigen Stählen, Nichrom, Spiegeleisen, Ferromangan, Mn-Erz ohne vorherige Abtrennung der übrigen Elemente werden 1—2 g (5 g bei 0,1—2% Mn) Material in HCl (1:1), $HNO_3$ oder ihrem Gemisch gelöst, eingeengt, nach dem Erkalten auf 250 ml aufgefüllt u. 25 ml dieser Lsg. mit in heißem W. gelösten 10 g wasserfreiem

oder 15 g wasserhaltigem I vermischt. Beim Auftreten einer weißen Trübung ist der Säureüberschuß in I mit Soda zu neutralisieren. Die klare Lsg. wird neutralisiert u. bei 5—90% Mn mit 0,02 mol. II potentiometr. titriert. Bei 5—0,1% Mn ist die I-Lsg. zehnfach zu verdünnen. Die Genauigkeit der Titration ist nach der Kompensations- u. Nichtkompensationsmeth. dieselbe. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1198—1202. Okt. 1948. Fernöstl. Polytechnikum.) Lebtag. G 350

**P. Coheur** und **A. Hans**, *Ergebnisse für den Fall der Stahlanalyse mit der spektrographischen Einrichtung der A. R. L.* Ausführliche Beschreibung der quantitativen Analyse eines Baustahls mit der von Habraken (C. 1948. E. 3200) beschriebenen Apparatur. (Rev. univ. Mines, Metallurg. Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] 4. (91.) 346—49. Mai 1948.) Rumpf. G 354

**Ju. I. Ussatenko** und **P. A. Bulachowa**, *Bestimmung des Eisens und des unlöslichen Rückstandes im Erz ohne Verwendung von Sublimat und Phosphorsäure.* Bei der Best. von Fe in Erz werden bisher Sublimat u. Phosphorsäure verwendet. Letztere dient dazu, $Fe^{3+}$ zu binden, das mit Diphenylamin (I) reagiert. Statt I wird als Indicator Phenylanthranilsäure vorgeschlagen, die mit $Fe^{3+}$ nicht reagiert und Phosphorsäure entbehrlich macht. Der Überschuß an $PbCl_2$ (II) wird statt mit Sublimat mit Bichromat oxydiert (bei Gegenwart von Si-Mo-Säure). Diese wird durch II reduziert, wobei Molybdänblau entsteht. Der meist ungelöst bleibende Rückstand und das Fe werden in HCl gelöst und das Fe im Filtrat nach der Bichromatmeth. bestimmt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1420—21. Dez. 1948. Dsershinski-Hüttenwerk.) Vollenbruck. G 354

**W. I. Blinow**, *Bestimmung des Niob-Gehaltes im nichtrostenden Stahl mit Hilfe des Styloskopes.* Für die spektralanalyt. Best. des Nb-Geh. in nichtrostenden Stählen mit Hilfe des Styloskopes werden Hinweise für leichteres Auffinden der Nb-Linien bei Ggw. von Ti gegeben. Das Verf. ist sowohl für qualitative als auch quantitative Bestimmungen geeignet. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1494—95. Dez. 1948. Leningrad, Inst. für Luftfahrtgerätebau.)
Vollenbruck. G 354

**M. Ss. Barwinok**, *Spektralphotometrische Untersuchung von Kobaltkomplexen in Lösungen.* Vf. untersucht mit der von Job (Ann. Chim. 9 [1928.] 113) eingeführten u. von Barwinok (vgl. C. 1949. II. 849) weiter entwickelten Meth. die Abhängigkeit der opt. Dichte $D = D - \varepsilon_1 c_1 - \varepsilon_2 c_2$ von $Co(ClO_4)_2$-Lsgg. (Konz. $\bar{c}_1$) + LiCl ($c_2$) in Aceton von der Zus. des Komplexes ($\bar{c}_1 + \bar{c}_2 = 0{,}0025$ bzw. 0,01 mol.) sowie in Methanol, A. u. Propanol (jeweils $\bar{c}_1 + c_2 = 0{,}1$ mol.) u. gibt analoge Messungen für einen Zusatz von LiBr bzw. LiJ in Aceton, A. u. Propanol sowie LiCNS in Aceton für 2—5 Wellenlängen zwischen 600 u. 750 m$\mu$. Sämtliche Kurven besitzen ein Maximum für $\bar{c}_1/(\bar{c}_1 + \bar{c}_2) = 0{,}75$. Die Vorstellung von Hantzsch (Z. anorg. Chem. [1927.] 273) über die Existenz undissoziierter $CoCl_2$-Moll. in den blauen $CoCl_2$-Lsgg. wird bestätigt; außerdem sind Komplexe mit höherem Cl-Geh. möglich. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 636—45. Sept./Okt. 1948.) Amberger. G 355

**K. P. Ghosh**, *Bestimmung von Selen und Tellur in Feinkupfer.* Vf. empfiehlt zur Erfassung kleinster Mengen Se u. Te in Feinkupfer ein in 3 Arbeitsgänge unterteiltes Verfahren: 1) Lösen der Probe unter Zusatz von Fe-Spänen in starker $HNO_3$ u. Fällen mit überschüssigem $NH_4OH$, 2) Lösen des die Dioxyde von Se u. Te enthaltenden Fe $(OH)_3$-Nd. in heißer HCl (1 : 2) u. Fällen durch tropfenweise Zugabe von frischer 20%ig. $SnCl_2$-Lösung, 3) Lösen des Se- u. Te-Nd. mit konz. $Br_2$-gesätt. HCl u. nach Verdünnen Fällung mit 10%ig. $NH_2OH \cdot HCl$-Lsg. Der so gewonnene Nd. von Se u. Te ist frei von Verunreinigungen, da er sich mit heißem W. u. A. gut waschen läßt. Beleganalysen zeigen die erreichte Genauigkeit. (J. Indian chem. Soc., ind. News Edit. 11. 51—52. 1948. Tatanagar, Chem. Labor., Metallurg. Inspektorat.)
Endrass. G 358

**I. A. Korschunow** und **L. N. Ssasanowa**, *Direkte polarographische Bestimmung von Kupfer und Blei im Nickelelektrolyten.* Die direkte polarograph. Best. von wenig Cu u. Pb im techn. $NiSO_4$-Elektrolyten gibt für Cu wegen der Maskierung durch eine bei ca. —0,3 V auftretenden Diffusionswelle unsichere Resultate; es wird deswegen in solchen Fällen Cu vorher an einer Pt-Kathode abgeschieden u. dann die polarograph. Best. des Cu in $NH_3$-Lsg. durchgeführt. Vff. schlagen vor, die Ni-Lsg. einer Vorbehandlung mit wenig $H_2O_2$ (3 cm³/Liter) u. $Na_2CO_3$ zu unterwerfen, um die organ. Substanz zu zerstören u. Fe abzuscheiden. Die Wellen für Cu u. Pb werden dann als scharfe Kurven erhalten, die zur quantitativen Auswertung geeignet sind. —

10 cm³ der vorbehandelten Ni-Elektrolyt-Lsg. werden in den Elektrolyseur gebracht, 3—5 Tropfen 0,2%ig. Gelatine-Lsg. zugegeben, 20 Min. mit $H_2$ oder $N_2$ gespült u. mit $^1/_{10}$ bis $^1/_{15}$ der maximalen Galvanometerempfindlichkeit polarographiert; darauf werden bestimmte Mengen Standard-Lsgg. von Cu-Sulfat u. Pb-Nitrat zugegeben u. wieder polarographiert. Die Berechnung erfolgt aus der Erhöhung der Diffusionswelle für Cu u. Pb nach der Zugabe der Standardlösungen. Dauer der Best. 40—50 Min.; der relative Fehler beträgt ± 8%, bei Gehh. von 10 bis 50 mg Cu/Liter u. 5—20 mg Pb/Liter. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 621. Mai 1948. Gorki, Staatl. Univ., Chem. Inst.) v. Füner. G 358

**L. Hertelendi**, *Die Vorbereitung von Metall- und Legierungsmustern zur Analyse: Homogenisierung durch Zusammenschmelzen.* Bei der Probenahme von Spänen fallen diese in verschiedenen Größen an; mitunter ist auch bei Legierungen deren Zusammensetzung nicht homogen. Vf. empfiehlt daher zur Erlangung eines einwandfreien Analysenmaterials, das ganze Spänemuster zu schmelzen u. erneut gleichmäßig zu zerkleinern. Zur Feststellung, ob sich die Zusammensetzung beim Umschmelzen ändert, werden Verss. mit einer Anzahl Legierungen durchgeführt: Bei den niedrig schmelzenden Blei-Zinn-Antimon-Legierungen (Lagermetall, Lettermetall) ist die Gefahr einer Änderung der Zus. kaum vorhanden. Bei Messing, Bleibronze und Rotguß zeigt sich ein Sinken des Zink- und Bleigehaltes, auch im geringem Maße bei Abdecken der Schmelze mit Borax. Bei Bronze ist unter dieser Bedingung, bes. bei schnellem Umschmelzen, die Gefahr nicht so groß. (Z. analyt. Chem. 128. 129—40. 1948. ) Ploum. 5280

**Je. I. Nikitina**, *Über die Anwendung der Tüpfelmethode zur groben quantitativen Analyse bei der Sortierung von Legierungen.* Vf. entwickelte die genauen Rk.-Bedingungen zur annähernd quantitativen Best. von Cu in Al-Legierungen, wie Duraluminium u. Silumin, die auf der Rk. zwischen Cu-Salzen (1,75—0,022 mg) u. verd. $K_4[Fe(CN)_6]$-Lsg. in saurer Lsg. beruht, wobei das Rk.-Prod. in Ggw. einer geringen Menge $K_3[Fe(CN)_6]$ Diphenylamin bis zur blauen Verb. zu oxydieren vermag. Zur colorimetr. Best. sind die Verwendung von Benzoinoxim vorgeschlagen, das mit Cu-Salzen eine grüne Färbung gibt, die auf weißem Filtrierpapier in einer Menge von 0,3 γ im Fleck gut zu erkennen ist. Für Mengen über 0,03 mg ist das Verf. infolge zu großer Intensität der Färbung nicht anwendbar. Zur colorimetr. Best. von Si, z. B. in Silumin, sind die durch $(NH_4)_2MoO_4$ entstehende gelbe Färbung der Si-Mo-Komplexes benutzt, wobei gute Resultate bei Si-Mengen von 0,1—1,5 mg erhalten werden. Hierbei kann statt HCl auch Ätzalkali zum Lösen der Legierung benutzt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 493—97. April 1948. Allunions-Inst. für Flugzeugbaustoffe.) R. Richter. 5280

**Arnold Lassieur** und **L. Martelli**, *Einige auf die Analyse von Blei-, Kupfer- und Antimon-Legierungen anwendbare Eigenschaften dieser Metalle.* Pb wird in der Regel als Sulfat bestimmt. Die Best. führt zu Fehlern, wenn das $PbSO_4$ mit dem Papierfilter geglüht wird, weil die organ. Substanz des Filters reduzierend wirkt. Um richtige Ergebnisse zu erhalten, muß daher das $PbSO_4$ auf einer anorgan. Unterlage gesammelt werden. In Ggw. von viel Sb ergibt die Best. des Pb als Sulfat durch eingeschlossenes Sb-Salz zu hohe Werte. In diesem Fall bestimmt man das Pb auf elektroanalyt. Wege. Ähnlich verhält sich $PbCl_2$. Durch Behandlung des $PbCl_2$ mit $Na_2S$-Lsg. wird das Sb-Salz gelöst, elektroanalyt. bestimmt u. der erhaltene Wert vom Gewicht des unreinen $PbCl_2$ abgezogen. Sb u. Sn werden durch Überführung in lösl. Sulfosalze von Cu getrennt. Dazu läßt man eine Lsg. von 25 cm³ $Na_2S$-Lsg. (D. 1,17) + 30 cm³ $H_2O$ 15 Min. in der Kälte einwirken. Zur Best. des Sb wird die gefilterte Lsg. nach Zusatz von KCN-Lsg. in der Kälte mit 1 Amp. elektrolysiert; das ungelöst gebliebene CuS wird in $HNO_3$ gelöst; das Cu wird elektroanalyt. bestimmt. Zur Trennung des Sb von Pb u. Cu werden die Sulfide mit einer Lsg. von 20 cm³ $Na_2S$-Lsg. (D. 1,17) + 30 cm³ $H_2O$ 30 Min. auf dem kochenden Wasserbad behandelt, mit $Na_2S$-Lsg. u. dann mit $H_2O$ ausgewaschen. (Chim. analytique 30. 9—11. Jan. 1948. Laboratoire Municipal, Paris.) Wesly. 5280

**K. A. Ssuchenko**, **O. L. Mladenzewa** und **N. P. Jakowlewa**, *Die Analyse komplizierter Legierungen auf Nickel-, Kobalt- und Aluminium-Basis.* Bei der Unters. auf Zn (2—10%) von Legierungen auf Al-Basis werden die Linienpaare (in Å) Zn 3302/Al 3050; Zn 3282/Al 3050; Zn 2557/Al 2652, sowie auch Zn 2557/Al 2652 u. Zn 2502/Al 2652, weniger Zn 3345/Al 3050; bei der Unters. auf Mg 2—6% (Fe < 0,8%) die Linienpaare Mg 2779/Al 2652; bei Mg 9—16% Mg 2915/Al 2652 u. bei Mg 0,001% Mg 2795 oder 2802/Al 2652 empfohlen. (Известия Академии Наук СССР,

Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 436—38. Juli/Aug. 1948.) AMBERGER. 5282

**M. Sherman,** *Volumetrische Schwefelbestimmung in Kupferlegierungen.* Bisherige gravimetr., Verbrennungs- u. volumetr. Methoden (Tetraoxychinon) werden besprochen. Letztere ist geeignet, jedoch bei kleinen Mengen schwierig durchzuführen. Die Probe wird in HCl, $HNO_3$ u. Br gelöst, $H_2SO_4$ zu $H_2S$ reduziert, dies in ammoniakal. $CdCl_2$-Lsg. destilliert u. mit Na-Jodat titriert. Verf. u. Lsgg. werden eingehend beschrieben. (Amer. Foundryman 13. Nr. 3. 52—53. März 1948. Chicago, Silverstein & Pinsof, Inc.) KRÄMER. 5282

**William M. Spicer,** *Spektrochemische Bestimmung von Kupfer in Kupfer-Zink- und Kupfer-Nickel-Legierungen.* Die Unterss. des Vf. knüpfen an Arbeiten von HASLER u. KEMP (J. opt. Soc. America 34. [1944.] 21) u. CALKER (C. 1944. II. 982) an. Danach ändert sich das Intensitätsverhältnis der *Cu(I)*-Linien 2882,9 Å u. 2441,6 Å mit dem %-Geh. des *Cu.* Für *Cu-Zn-Legierungen* trifft dies nicht zu, vielmehr zeigte sich ein sehr deutlicher Einfl. anderer in der Legierung vorhandenen Elemente auf die Konz.-Empfindlichkeit der Linien der Hauptbestandteile. Da die *Ni*-Linie bei 2441,7 Å stört, konnten die Unterss. nicht auf *Cu-Ni-Legierungen* ausgedehnt werden. Diese Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses eines Linienpaares vom Cu-Geh. ergab sich für die Funkenlinien 2884,383 Å [*Cu(II)*] u. die Bogenlinie 2882,934 Å [*Cu(I)*]. Im Bereich von 70—97% Cu in Cu-Zn- bzw. von 90—99% Ni in Cu-Ni-Legierungen konnten befriedigende Bestimmungen ausgeführt werden. Wesentlich für das Ergebnis ist Übereinstimmung von Form u. Größe bei Standard u. Prüfmaterial. Die Erscheinung dürfte in der Änderung der *therm. Leitfähigkeit* begründet sein. Kurven u. Tabellen vgl. Original. (Analytic. Chem. 20. 557 bis 558. Juni 1948. Atlanta, Ga., Georgia School of Technol.) FREYTAG. 5282

**G. I. Shurawlew** und **P. N. Tereschtschenko,** *Analyse von Legierungen auf Chromkobalt-Basis.* Zur Analyse von vielkomponentigen *Co-Legierungen* wird eine kombinierte Best.-Meth. vorgeschlagen. Cr, C u. S werden nach chem. Methoden ermittelt. Ni, Mo, Mn, Fe u. Si werden spektrograph. bestimmt, wobei folgende Linien benutzt werden: Fe 2599, 396, Si 2516, 123; Mo 2644, 353; Mn 2449, 205 u. Ni 2394, 516; als Vgl.-Linien werden bei Ni die Linie Co 2398, 37 u. bei den übrigen Elementen die Linie Co 2648, 65 benutzt. Die Proben werden zu Halbkugeln geschliffen u. mit 2,5 mm Abstand als Elektroden benutzt; Spaltbreite 0,025 mm; Expositionszeit 45—60 Sekunden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1101—05. Sept. 1948.) v. FÜNER. 5282

**J. M. López de Azcona** und **A. Camuñas Puig,** *Beziehung zwischen dem Schwärzungsgrad der Spektrallinien und dem Zustand der Legierungen vom Duraluminтyp.* Spektralanalyt. Unterss. von Duraluminiumproben der Zus. 0,79% Mg, 3,61 Cu, 0,49% Mn, 0,33% Fe, 0,56% Si zeigten, nach verschieden langer Erwärmung auf 510° u. Abschrecken in W. in verschied. Alterungszuständen für die einzelnen Legierungsbestandteile Schwärzungskurven, die ihrem metallurg. Zustand entsprachen. Aus den Unterss. wird abgeleitet, daß der Legierungszustand eine Fehlerquelle für die spektrochem. Analyse bedeuten kann, daß man aber andererseits bei Kenntnis der chem. Zus. aus dem Spektr. auf den jeweiligen Zustand der Probe schließen kann. Hierauf gründet sich eine neue Meth. für das Studium der Prozesse: feste Lsg. → natürliche Alterung u. feste Lsg. → künstliche Alterung u. des jeweiligen Zustandes der Einzelkomponenten. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 206—13. Mai 1948. [Orig.: span.] Madrid, Instituto Nacional de Técnica Aeronáutica.) FREE. 5282

**Nelson B. Dodge,** *Immersionsmethode im Dunkelfeld.* Vf. zeigt, wie Mineralkörner mit der Einbettungsmeth. im Dunkelfeld bestimmt werden können. Da die benützten organ. Fll. eine größere Dispersion haben als die Mineralien, so sind diese, wenn die Brechzahlen von Mineralkorn u. Einbettungsmittel einander sehr ähnlich sind, bei Beleuchtung mit weißem Licht gelb oder blau auf dunklem Grund, je nachdem ihre Brechzahl höher oder niedriger als die des Einbettungsmittels ist. Weiß erscheinen die Körner auf dunklem Grund, wenn die Brechzahl von Mineral und Einbettungsmittel noch ziemlich verschieden ist. (Amer. Mineralogist 33. 541—49. Sept./Okt. 1948. Rochester, Bausch & Lomb Optical Co.) W. FABER. 5290

**Robert Saporte** und **Paul Canal,** *Bau eines Elektromagneten zur magnetischen Trennung von Mineralkonzentraten.* Zur magnet. Trennung von kleinen Mineralkörnern haben Vff. einen Elektromagneten konstruiert, bei dem die Stärke des magnet. Feldes in 9 Stufen verändert werden kann. Die Bedienung des ausführlich

beschriebenen App. ist sehr einfach. Er kann an Gleich- u. Wechselstrom angeschlossen werden. Die Leistungsfähigkeit und die Arbeitsmöglichkeiten werden durch Trennung einer Anzahl von Mineralien gezeigt, diese werden, tabellar. in 10 Klassen geordnet, nach ihrem magnet. Verh. eingeteilt. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 3. 13—22. Jan. 1948.) W. Faber. 5290

**M. Frhr. von Schwarz**, *Vereinfachte Anfertigung von Erzanschliffen.* Vf. empfiehlt, Erze mit Schmirgel oder SiC-Pulver u. W. auf Gußeisen u. Glasscheiben nur vorzuschleifen, zum Schluß aber auf Schmirgel- oder SiC-Papieren, die auf ebenen Metall- oder Glasplatten aufliegen, der Körnungen 0, 0000 u. 00000 kurze Zeit in gerader Hin- u. Herbewegung zu schleifen, dann zu waschen u. zu polieren. Bei dieser Arbeitsweise wird ein Ausbrechen von Erzteilchen sowie stärkeres Vertiefen weicherer Teile vermieden. (Neues Jb. Mineralog., Mh., Abt. A. 1945—1948. 47—48, ausgegeb. 1948. Freiberg/Sachsen.) Endrass. 5290

**Charles J. Barton**, *Photometrische Analyse von Phosphatmineralien.* Nach Aufschluß der Probe mit siedender 6nHCl zur gravimetr. Best. des säureunlösl. Anteils können die übrigen wichtigen Bestandteile, wie $Ca_3(PO_4)_2$, $Fe_2O_3$ u. $Al_2O_3$, in der gleichen Einwaage colorimetr. bestimmt werden. Für die Best. von $P_2O_5$ dient das Verf. mit Phosphorvanadomolybdat, wobei man mit dem Spektrophotometer im Gebiet von 400 m$\mu$ mißt. $Fe_2O_3$ wird in üblicher Weise nach Red. mit Hydroxylaminsalz mit 1,10-Phenanthrolin colorimetr. bestimmt. Mißt man im Spektralbereich von 370 m$\mu$, so hat man bei der Best. von $Al_2O_3$ mit Na-Alizarinsulfonat keine Störung durch gleichzeitig anwesendes Fe zu erwarten. Die Genauigkeit dieser colorimetr. Verff. kann durchaus mit derjenigen für (Florida)-Phosphate üblichen gravimetr. u. volumetr. Verff. verglichen werden, ihre raschere Ausführbarkeit ist ein weiterer Vorzug. (Analytic. Chem. 20. 1068—73. Nov. 1948. Malberry, International Minerals & Chemical Corp.) Hentschel. 5290

**James L. Kassner, Howard P. Crammer** und **Mary Alice Ozier**, *Bestimmung von Phosphorpentoxyd in Phosphatmineralien.* Zur Abscheidung wasserfreier $SiO_2$ können beim Aufschluß von Phosphatmineralien $HClO_4$ u. $HNO_3$ benutzt werden. Für die übliche volumetr. Meth. nach Auflösen des Phosphormolybdatnd. in Alkali wird ein besonderer Indicator mit scharfem Farbumschlag bei $p_H$ 7,5 empfohlen. Zu seiner Herst. wird 0,100 g Phenolrot bzw. Thymolblau mit einem Überschuß von NaOH verrieben, nach vollständiger Lsg. mit $HNO_3$ auf $p_H$ 7,5 eingestellt u. auf 250 cm³ aufgefüllt; für den Mischindicator werden 40 cm³ Bromthymolblau mit 25 cm³ Phenolrot versetzt u. je 0,5 cm³ auf 100 cm³ zu titrierender Fl. benutzt. Bei Anwendung dieses Indicators kann der $P_2O_5$-Titer der NaOH mit Hydrogenphthalat eingestellt werden. Freie Molybdänsäure scheidet sich beim Kochen nicht ab, wenn Molybdatlsgg. benutzt werden, die Citronensäure u. $HNO_3$ bestimmter Konz. enthalten. Man löst hierzu 54 g $NH_4NO_3$, 52,6 g Citronensäure u. 68 g $NH_4$-Molybdat in 1360 g W. (Lsg. A); ferner löst man 253 cm³ konz. $HNO_3$ (D. 1,42) in 310 cm³ W. (Lsg. B). Beim Kp. scheidet sich der gelbe Nd. fast sofort ab. (Analytic. Chem. 20. 1052—55. Nov. 1948. Alabama, Univ.) Hentschel. 5290

**N. Ss. Poluektow** und **M. P. Nikonowa**, *Quantitative Halbmikrobestimmung von Cer und der Summe der Seltenen Erden in Erzen und Mineralien.* Das *Cer* wird unter Feldbedingungen durch colorimetr. Rk. mit $H_2O_2$ in Carbonatslsg. in Ggw. von Natriumcitrat, der Gesamtgehalt an seltenen Erden als Oxyde mit einer Mikrotorsionswaage (im Text beschrieben) bestimmt. Bei den in der Literatur beschriebenen Methoden (Benz, Z. angew. Chem. 15. [1932.] 300; Plank, C. 1939. II. 2124) tritt bei Anfärbung von $H_2O_2$ in alkal. Mittel mit Cersalzen eine intensive gelbe Färbung ein, die man colorimetr. vergleichen kann. Nach der Meth. der Vff. tritt die Gelbfärbung noch bei 16 $\gamma$ Ce ein, wenn man zu 5 Tropfen der zu untersuchenden Lsg. 5 Tropfen einer gesätt. Natriumcitratlsg. u. 5 Tropfen 3%iges $H_2O_2$ zusetzt. Der Extinktionskoeffizient wird bei $\lambda$ 430 m$\mu$ in einer 10 mm-Küvette gemessen im Pulfrich-Photometer. Die Intensität der Verfärbung steigt proportional mit dem Cergehalt. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 354—61. Nov./Dez. 1948.) Utermark. 5290

**Ss. Ss. Gurwitz** und **W. W. Podgaitz**, *Die Bestimmung von Quarz in Gegenwart von Silicaten.* Nach der Unters. der Löslichkeit von Quarz, Talk, Biotit, Serpentin, Feldspat, Kaolin u. Hornblende in $H_2SiF_6$ u. $HBF_4$ wird eine Meth. zur Best. von Quarz neben anderen Silicaten ausgearbeitet u. zur Analyse von Raumluftstaub vorgeschlagen. — Der Staub wird im Achatmörser zur 2—3 $\mu$-Körnung zerkleinert, 0,1—0,2 g im Pt-Tiegel eingewogen, 5—10 cm³ konz. HCl zugegeben u. 10—15 Min. auf dem Sandbad vorsichtig erhitzt, mit 5 cm³ W. versetzt, aufgekocht u. filtriert;

der Nd. wird je 3mal mit 5 cm³ heißer HCl u. 5 cm³ heißem W. gewaschen, mit den Filter in den Pt-Tiegel gebracht, vorsichtig verascht, nach dem Erkalten 5 cm³ 48%ig. $H_2SiF_6$ zugegeben, mit Pt-Deckel zugedeckt u. 24—30 Stdn. stehengelassen; der aus Quarz u. nichtsilicat. Salzen bestehende Rückstand wird filtriert, gewaschen, bei Weißglut bis zur Gewichtskonstanz geglüht u. gewogen; der Kalte Rückstand wird mit 2—3 Tropfen $H_2SO_4$ u. 3—5 cm³ chem. reiner HF versetzt, auf dem Sandbad eingedampft, geglüht u. gewogen. Aus der Differenz wird der Quarz-Geh. berechnet. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 935—38. Aug. 1948. Allunions-wiss. Forschungs-Inst. für Arbeitsschutz.) v. Füner. 5292

**M. M. Kler** und **M. I. Reswowa**, *Quantitative Spektralanalyse der Hauptkomponenten des Bauxits.* Zur quantitativen Spektralanalyse von Al, Si, Ti u. Fe in *Bauxiten* (I) wird die Funkenmeth. gewählt. Die Probe wird in Form einer Tablette als untere Elektrode benutzt. Dazu werden 1 g feingemahlener I mit 5 g opt. reinem Graphit, 0,3 g Steinkohlenpech u. 0,6 g Kobaltoxyd (als Vgl.-Element) unter einem Druck von ca. 5400 kg zu einer Tablette von 12 mm Durchmesser u. 4 mm Dicke verformt u. in den ringförmigen Elektrodenhalter eingeklemmt. Als obere Elektrode dient ein reiner 5 mm dicker Graphitstab; Funkenstrecke 2 mm. Da in der ersten Zeit die Oberfläche der Tablette nicht gleichmäßig vom Funken angegriffen wird, ist eine Vorfunkzeit nötig. Nach 1 Min. wird die Substanz gleichmäßig von der ganzen Oberfläche der Tablette herausgeschleudert. Folgende Spektrallinien werden zur Analyse herangezogen: Al 3082,2; Si 2881,6; Ti 3242,0 u. Fe 2739,6. Als Vgl.-Linie dient Co 3044,0. Zur Auswertung dient das Mikrophotometer von Zeiß. Der relative Fehler beträgt bei $Fe_2O_3$ 5,6%, $SiO_2$ 8,3%, $Al_2O_3$ 3,9% u. bei $TiO_2$ 6,1%. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1092—94. Sept. 1948. Allunions-Inst. für Aluminium- u. Magnesium.) v. Füner. 5292

**N. W. Tananajew**, *Schnellmethode zur Bestimmung von $CO_2$, CaO und MgO in Dolomiten.* 0,2 g *Dolomit* oder Kalkstein werden in einem 100—150 cm³-Erlenmeyer-Kolben mit dest. W. angefeuchtet u. mit 25 ccm 0,2 n HCl versetzt, mit einem Gummistopfen, der mit einem 25—30 cm langen Glasrohr versehen ist, verschlossen u. zur Auflösung der Probe erwärmt; nach dem Abkühlen wird der Stopfen u. das Rohr ausgespült, mit Methylorange versetzt u. der Säureüberschuß mit 0,2 n NaOH zurücktitriert. Der Säureverbrauch gibt den gesamten $CO_2$-Geh. an. Die neutrale Lsg. wird in einen 200 cm³-Meßkolben gebracht, mit $H_2O_2$ oxydiert, mit 10%igem $NH_3$ bis zum schwachen Geruch versetzt u. darauf 25 cm³ einer 0,2-n Ammonoxalat-Lsg. aus der Bürette zugegeben u. bis zum Sieden erhitzt; nach dem Abkühlen wird bis zur Marke aufgefüllt, gut umgeschüttelt, 100 cm³ des Filtrates in einen 250 cm³ Erlenmeyer-Kolben gebracht, 20 cm³ $H_2SO_4$-Lsg. (1:5) zugesetzt, auf 80° erwärmt u. mit 0,1 n $KMnO_4$-Lsg. der Oxalsäureüberschuß zurücktitriert. Der aus dem Oxalsäureverbrauch berechnete CaO-Geh. wird auf $CO_2$ umgerechnet, von dem Gesamt-$CO_2$-Geh. abgezogen u. aus dem Rest-$CO_2$-Geh. der MgO-Geh. berechnet. Best.-Dauer 40 Minuten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1131—32. Sept. 1948. Nowo-Tagilsk, Metallurg. Werk.) v. Füner. 5292

## b) Organische Verbindungen.

**M. O. Korschun** und **W. A. Klimowa**, *Schnellmethoden der Mikroelementaranalyse.* 2. Mitt. *Zur Frage der Bildung von Stickoxyden bei der C-H-Bestimmung in Verbindungen, die C, H, O und N enthalten.* (1. vgl. C. 1948. I. 144.) Durch Verss. mit Amino-, Imid- u. Amid-Verbb. wurde festgestellt, daß bei der Verbrennung im raschen $O_2$-Strom oder im leeren Verbrennungsrohr höchstens 0,5% Stickoxyde entstehen, so daß diese Verbb. wie die C, H u. O enthaltenden analysiert werden können. Die Analysenwerte für C u. H werden dabei nur unwesentlich erhöht; eine Notwendigkeit zum Auffangen der Stickoxyde besteht also nicht. Bes. Verss. mit Benzidin zeigten jedoch, daß beim ruhigen Verbrennen 0,4—0,5% $NO_2$ entstehen, bei heftiger Zers. 1,2—4%. — Zur Best. der bei der Verbrennung entstehenden Mengen von Stickoxyden wurde die von Friedrich (Mikrochemie 23. [1937.] 129) empfohlene Meth. angewendet. Vor der Verbrennung wurde das Auffangrohr mit 20%ig. KJ-Lsg. gefüllt. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 176—80. Mai/Juni 1948. Inst. für allg. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für organ. Mikroanalyse.) Ilberg-Stojanová. 5352

**Heikki K. Kerkkonen**, *Über die Bestimmung des Peptid-Aminostickstoffs nach der Kupfermethode.* Bei Anwendung der Meth. von Pope u. Stevens (C. 1939. II. 2451) auf Best. des freien Amino-N der Peptide wird festgestellt, daß diese doppelt

so viel Cu binden als die Aminosäuren. (Acta chem. scand. 2. 518—22. 1948. Helsinki, Univ., Biochem. Inst.) HESSE. 5352

**C. E. A. Shanahan**, *Eine Schnellmethode für die Analyse des Dreistoffsystems Toluol-n-Butylalkohol-Wasser.* Auf Grund der Daten der Wasseraufnahmefähigkeit von *n-Butanol-Toluol*-Mischungen u. des $n_D^{20}$ wassergesätt. n-Butanol-Toluolgemische entwickelte Vf. ein Verf. zur Analyse des Dreistoffsyst. *Toluol-n-Butanol-Wasser.* Danach werden 100 g des zu analysierenden Gemisches mit W. bis zum Erscheinen einer zweiten Phase titriert. Danach wird die Lsg. zur Klärung durch Papier filtriert. u. vom Filtrat $n_D^{20}$ bestimmt. Aus den Werten des Wasserverbrauchs bis zur Sättigung u. des gemessenen $n_D^{20}$ kann die Zus. der Mischung errechnet werden. (Analyst 73. 502—03. Sept. 1948. Rugby, Brit. Thomson-Houston Res. Labor.)
GERHARD GÜNTHER. 5363

**I. M. Korenman**, *Zur Theorie der organischen Reagenzien.* 4. Mitt. *Aminosäuren und Verbindungen mit analoger analytischer Wirkung.* (3. vgl. C. 1949. II. 903.) An einer Anzahl neuer Beispiele zeigt Vf., daß Verbb., die bei Rkk. mit Kationen innerkomplexe Cyclen gleichen Typs bilden, viele gemeinsame analyt. Eigg. aufweisen u. zu einer Reagentiengruppe zusammengefaßt werden können, wobei Verbb. mit verschied. wirksamen Atomgruppierungen in dieselbe Gruppe gelangen. Vf. gibt folgendes Klassifikationsschema für organ. Reagentien mit Kationenkomplexbildung:

Innerkomplexer Cyclus → Spezif. wirkende Atomgruppierung → Agentien
↓ ↓
Reagentiengruppe → Reagentien-Untergruppe → einzelne Reagentien.

Die Gruppeneigg. der Reagentien gehen nicht verloren, wenn ein Atom ersetzt wird oder gar fehlt; die allg. Eigg. des Reagens werden durch Anzahl u. Verteilung der Lückenbindungen, im Cyclus u. außerhalb desselben, nicht gekennzeichnet. Zur gleichen analytischen Reagentiengruppe können gezählt werden: α- u. o-Aminocarbon- u. Sulfonsäuren, Pyridin-2-carbonsäure, 8-Oxychinolin u. Derivv., Hydrazone der Brenzweinsäure. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 314—21. Sept./Okt. 1948. Gorki, Univ.) V. WILPERT. 5368

**B. N. Afanassjew**, *Colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Cyclopentadiens.* Die Einwaage (Steinkohlenteer, Rohbzl. mit 0,1—0,2 g Cyclopentadien-Geh.) wird in 5—10 cm³ Eisessig gelöst, 50 cm³ reines Chlf. u. unter Umrühren 5 cm³ $H_2SO_4$ (1,84) zugesetzt, mit Eisessig auf 100 cm³ aufgefüllt. Nach 30 Min. wird unter Verwendung einer Standardlsg. von reinem Cyclopentadien wie üblich colorimetriert (intensive Rotviolettfärbung). Bestimmungsdauer 1 Std., gut übereinstimmende Beleganalysen. Außer Acetylen gibt keine bekannte ungesätt. Verb. eine ähnliche Farbreaktion. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1492 bis 1493. Dez. 1948. Swerdlowsk, Landw. Inst.) V. WILPERT. G 1810

**N. A. Fuchs** und **L. Ss. Tschetwerikowa**, *Anwendung der Verteilungschromatographie in der analytischen Chemie.* 1. Mitt. *Analyse des Hexachlorcyclohexans.* Die Best. des tox. γ-Isomeren im techn. *Hexachlorcyclohexan* (I) nach RAMSAY u. PATTERSON (J. Assoc. off. agric. Chemists 29. [1946.] 337) wird dahingehend vervollkommnet, daß n-Hexan durch techn. Isooctan ersetzt wird. Grobporiges Silicagel wird von feinen Partikeln durch Abschwämmen gereinigt, so daß bei der Filtration durch die Säule kein oder ein Druck von 10—15 mm erforderlich ist. 25 g Silicagel + 15 g Nitromethan werden umgerührt, 55—60 cm³ Isooctan zugesetzt u. durch das Filterröhrchen filtriert. Die Prüflsg. (12 cm³ Isooctanlsg. durch mehrmaliges Kochen an γ-Isomerem angereichert) wird nachgefüllt. Bei 1 cm³/Min. Abflußgeschwindigkeit konnten nicht nur die schwer trennbaren α- u. γ-Isomeren getrennt werden, sondern auch das δ-Isomere des I; zusätzlich wurde ein neues Isomeres des Heptachlorcyclohexans mit F. 157° gefunden. Im rohen γ-Isomeren wird der Ölgeh. bestimmt. — Nitromethan wird als „unbewegliches", Isooctan als „bewegliches" Lösungsm. verwendet. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 220 bis 225. Juli/Aug. 1948. Wiss. Inst. für Düngemittel u. Insektofungicide.)
V. WILPERT. G 1810

**J. C. Hillyer** und **A. J. Deutschman jr.**, *Bestimmung von Polymeren in Furfurol. Vakuumdestillationsmethode.* Vff. beschreiben eine Best.-Meth. für harzige Rückstände u. schwerflüchtige Butadien-Furfurol-Polymere in Furfurol (I), nach der I aus einem geeigneten Kolben bei einem Druck von 1 mm Hg abdestilliert u. der Rückstand gewogen wird. Der 250 ml fassende Dest.-Kolben mit seitlich eingeführter Siedekapillare enthält in dem oben mit einem Stopfen verschlossenen Hals zur besseren Fraktionierwrkg. 7,5 cm hoch kleine Glasspiralen. Der darüber angesetzte Seitenarm wird mit einem Schliff an den Auffänger angeschlossen. In

den trockenen u. tarierten Kolben werden 10 ml der Probe eingewogen. Nach der Abdest. von I im Wasserbad werden dreimal 5 ml Aceton zugegeben, verdampft u. nochmals im Vakuum erhitzt. Dann ist der Rückstand gewichtskonstant. Bei einer Dauer der Operation von etwa 30 Min. beträgt die Genauigkeit der Best. für Kondensationspolymere etwa 0,1%, bei harzigen Polymeren mit 2% Geh. 0,05%, mit 2—20% Geh. 0,1% der Substanz. (Analytic. Chem. 20. 1146—50. Dez. 1948. Bartesville, Okla., Phillips Petroleum Co.) WEITBRECHT. G 3061

**W. F. Borodkin** und **T. W. Malkowa**, *Alkalimetrische Bestimmung der Carbazol-3-sulfonsäure.* Zur Best. von *Carbazol-3-sulfonsäure* (I) benutzt man nach dem Vorschlag der Vff. das Verh. gegenüber Benzidinhydrochlorid (II). I bildet mit II ein in W. unlösl. Benzidinsalz (III), das mit NaOH (IV) titriert werden kann, während die Polysulfonsäuren entweder keine Salze liefern oder solche, die in W. lösl. sind. Aus Gemischen von Carbazolsulfonsäuren kann I mit II quantitativ als III gefällt werden. — Zur Best. löst man etwa 0,6—0,8 g des Sulfonsäuregemisches in 50 ml dest. W., erhitzt zum Sieden u. versetzt mit 50 ml einer sd. Lsg. von II (aus 20 g Benzidin u. 25 ml HCl, D. = 1,19 in 1 Liter W.); man kühlt 40 Min. in Eis, filtriert u. wäscht den Nd. mit Eiswasser bis zum Verschwinden von Cl, setzt 100 ml W. hinzu u. titriert mit 0,1 nIV in Ggw. von Phenolphthalein bis zur bleibenden Rosafärbung beim Erwärmen. Aus dem IV-Verbrauch berechnet man die I-Menge unter Berücksichtigung einer Korrektur für die Löslichkeit von III in W. (unter den angeführten Bedingungen 0,2 ml). — Ist in dem zu analysierenden Säuregemisch $H_2SO_4$ anwesend, so ist eine Fällung mit sd. 10%ig. $BaCl_2$-Lsg. nötig, bevor die Lsg. von II zugesetzt wird. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 186—87. Mai/Juni 1948. Iwanowo, Chem.-Technol. Inst.)

ILBERG-STOJANOVÁ. G 3081

**Robert G. Shepherd**, *Eine spezifische analytische Methode für bestimmte Pyrimidine.* Wie Vf. zeigt, ist *2-Thiobarbitursäure* (I) ein spezif. Reagens für 2-substituierte Pyrimidin(II)-Derivate unter Bldg. einer stabilen Färbung, die zur kolorimetr. Best. dienen kann. Zur Herst. der Reagenzlsg. werden 5 g I in 5 ml 4 n NaOH gelöst u. auf 500 ml verd., mit 250 ml Citratpufferlsg. (37 g Na-Citrat-Dihydrat + 32 ml konz. HCl in 250 ml) versetzt u. auf ein $p_H$ 2,0 eingestellt. Die Vers.-Probe wird in 0,2 n HCl oder NaOH gelöst u. auf eine Konz. von 0,02—2,0 mg/100 ml verdünnt. 1 ml dieser Lsg. wird mit 4 ml Reagenzlsg. im Wasserbad erhitzt bis zur maximalen Farbentwicklung (0,75—3,0 Std.). Die Konz.-Best. erfolgt in einem photoelektr. Kolorimeter mit einem 520 m$\mu$-Filter. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz ist bis 0,4 mg/100 ml erfüllt. An dem Farbstoff aus 2-Sulfanilamido-II u. I werden die Absorptionsspektren bei verschied. $p_H$-Werten untersucht. Der Farbstoff hat ein scharfes Maximum bei 532 m$\mu$ u. $p_H$ 1,0—2,0. In alkohol. Lsgg. verschiebt es sich nach längeren Wellenlängen u. nimmt an Intensität ab. Der mol. Extinktionskoeffizient beträgt $6{,}5 \cdot 10^4$. Den gleichen Wert erhält man durch Rk. von I mit *2-Phenylsulfonamino*-II, *2-($N^3$-Acetylmetanilamido)*-II, *1-(2-Oxyäthyl)-2-sulfanilimido-1,2-dihydro*-II, *2-Amino*-II, *2-Phenylsulfonamido-5-jod*-II, *2-Sulfanilamido-5-jod*-II, *2-(3-Nitrophenylsulfonamido)-5-jod*-II u. *2-Sulfanilamido-5-carboxy*-II. In gleicher Weise reagieren auch *2-(3-Nitrophenylsulfonamido)*-II, *2-(4-Nitrophenylsulfonamido)*-II, *2-Metanilamido*-II, *2-($N^4$-Acetylsulfanilamido)*-II, *2-Naphthionamido*-II, *2-Taurylamido*-II, *2-Pantoyl-taurylamido*-II, *2-(3-Aminobenzamido)*-II, *2-Dibenzoylamino*-II, *2-[Bis(2-dimethylaminoäthyl)-amino]*-II, *2-[N-Benzyl-N-(2-dimethylaminoäthyl)-amino]*-II, *1-Methyl-4-[pyrimidyl-(2)]-piperazin*, *2-(2-Nitrophenylamino)*-II, *2-Methyl*-II, *2-Oxy*-II, *2-Methoxy*-II u. *2-Chlor*-II. Keine Rk. tritt ein bei 4-, 5- u. 6-substituierten Prodd., falls diese unter den Vers.-Bedingungen stabil sind, ausgenommen 5-Carboxy-Derivate. Nicht reagierende Cyan-II-Verbb., wie *2-Phenylsulfonamido-5-cyan*-II u. *2-(3-Nitrophenylsulfonamido)-5-cyan*-II, lassen sich mit Alkali zu farbbildenden Prodd. mit gleichem mol. Extinktionskoeffizienten hydrolysieren. J in 5-Stellung ist instabil u. gibt eine Färbung, dagegen müssen Cl u. Br in 5-Stellung katalyt. entfernt werden. Keine Rk. geben 2-Aminoimidazole, 1,3,4-Triazin u. 1,3,5-Triazin, 2-Sulfanilamidopyrazine, Thiazole, 1,3,4-Thiadiazole, Chinolin u. Sulfanilylguanidin. Eine nähere Prüfung verschied. Derivv. von I u. anderer Verbb. auf eine Farbrk. mit 2-Sulfanilamido-II ergibt die spezif. Wrkg. von I oder solcher Derivv., die unter Vers.-Bedingungen sich in I umwandeln können. Störungen treten ein durch $J_2$, $Br_2$, $H_2O_2$, $HNO_2$, $FeCl_3$, $CuSO_4$, Hg-(Acetat)$_2$, $Na_2S_2O_4$, Benzaldehyd u. Chloressigsäure. Die Empfindlichkeit der Rk. beträgt $10^{-7}$ Mol/100 ml. Falls der Farbstoff aus verd. Lsg. mit 1-Butanol extrahiert u. in 0,2 n NaOH konzentriert wird, gelingt noch die Erfassung von

$10^{-8}$ bis $10^{-9}$ Mol/100 ml. Die Vers.-Ergebnisse werden bzgl. ihrer Anwendung auf klin., therapeut. u. chem. Verss. zur Best. von 2-substituierten II-Derivv. als auch von I diskutiert. (Analytic. Chem. 20. 1150—53. Dez. 1948. Stamford, Conn., American Cyanamid Co.) WEITBRECHT. G 3272

## c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**I. Grundland** und **H. Bulliard**, *Beitrag zur Histochemie des Mangans. γ-Oxychinolin* bildet mit Mn einen in W. unlösl. Komplex, dessen Farbe von der Oxydationsstufe des Mn abhängig ist. Mit $Mn^{2+}$ bildet sich das gelbgefärbte, krist. *Mn* $(C_9HO_6N)_2 \cdot 2H_2O$; bei Oxydation färbt sich der Nd. schwarz. Mit Hilfe dieser Rk. gelingt Vff. der Nachw. u. die Lokalisation des Mn in mkr. Präpp. von Kiemen von *Anadonta mutabilis* u. von Blättern von *Aucuba*. Die Vers. werden so ausgeführt, daß der Nd. innerhalb der Gewebeschnitte einmal in oxydierendem, dann in reduzierendem Medium erzeugt wird u. so, infolge des Farbwechsels des Mn-Komplexes, eine Verwechslung mit Fe u. Mg ausgeschlossen wird. Im Blatt der *Aucuba* findet sich Mn im Bereich der Bastzellen, entlang den Gefäßen, in den Kiemen von *Anodonta* im Bereich der Hämolymphbahnen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 201—03. Febr. 1948. Labor. de biochim. méd. et Labor. des pratiques d'histol., Faculté de méd.) NIESWANDT. 5664

**P. A. Kometiani** und **Galina G. Sturua**, *Mikrojodometrische Bestimmung der Citronensäure*. Ist die Konz. der *Citronensäure* (I) im untersuchten Material $< 10^{-3}$, so muß sie vor der Best. erst als Ca-Salz abgeschieden werden, das dann zu *Pentabromaceton* (II) oxydiert wird. Eiweiß u. Pigmente müssen mit 2%ig. Metaphosphorsäure, Trichloressigsäure oder Phosphorwolframsäure vorher abgetrennt werden. — Ein aliquoter Teil des sauren Extrakts, wenigstens 0,2—0,3 mg I enthaltend, wird im Zentrifugenglas mit 0,5 cm³ konz. $NH_3$, 0,5 cm³ 10%ig. Ca-Acetat und zuletzt 4 cm³ A. versetzt, nach 1 Std. zentrifugiert und der Nd. von Ca-Citrat 2mal mit 50%ig. A. gewaschen. Die Lsg. des Nd. in 0,2—0,3 cm³ 60%ig. HBr wird bei 40—45° tropfenweise mit 5%ig. $KMnO_4$ versetzt, so daß die Oxydation in 15 Min. beendet ist. ½ Std. später entfernt man das ausgeschiedene $MnO_2$ mit einigen Tropfen HBr. Nach wenigstens 1std. Stehen im Kühlschrank filtriert oder zentrifugiert man das abgeschiedene II ab, wäscht 2mal mit etwas Eiswasser und löst in absol. A. Die alkoh. Lsg. (25 cm³) wird im 300 cm³-Kolben mit aufgesetztem Glasrohr als Luftkühler mit 0,1 g krist. Oxalsäure und 0,5 g KJ auf kochendem Wasserbad erwärmt. 3—5 Min. nach Siedebeginn der Lsg. ist die Rk. beendet, worauf man rasch abkühlt, mit der 10fachen Wassermenge versetzt und das ausgeschiedene $J_2$ mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfat titriert. Nach dieser Meth. bestimmte I-Gehh. (in mg-%): Menschenharn 25, Kuhmilch 180—250, Minze 537, Kresse 314, Salat 314, Dill 191, Kohl 8, Maulbeeren 560. (Биохимия [Biochimia] 13. 23—26. Jan./Febr. 1948. Physiol. Inst. der Akad. der GrusSSR, Abt. Biochem.) FRANKE. 5666

**Bernard B. Brodie** und **Julius Axelrod**, *Bestimmung von Acetanilid und seiner Stoffwechselprodukte Anilin, N-Acetyl-p-aminophenol und p-Aminophenol in biologischem Material*. Die Best.-Methoden von sehr kleinen Mengen Acetanilid (I) u. seiner Umwandlungsprodd. in biolog. Material beruht auf den verschied. Verteilungsverff. dieser Vbb. in verschied. Lösungsmitteln: Anilin (II) wird durch Extraktion mit Bzl., I mit Äthylendichlorid, N-Acetyl-p-aminophenol (III) u. p-Aminophenol (IV) mit Ae. abgetrennt, darauf werden nach Diazotieren u. Kuppeln Farbstoffe hergestellt, die sich sehr exakt spektrophotometr. bestimmen lassen. Diese Meth. gestattet genaue Abschätzungen von ca. 4 mg I, ca. 25 mg II u. ca. 10 mg III u. IV. Angaben über die Verteilung dieser im Plasma oder hydrolysierten Urin vorhandenen Verbb. in den genannten Lösungsmitteln zeigen die große Spezifität der ausgeführten Methode. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 22—28. Sept. 1948. New York, N. Y., Goldwater Memorial Hosp., Res. Serv., Third (New York Univ. Med.) Div.; New York Univ. Coll., Dep. of Biochem., Labor. of Industr. Hygiene.) JÄGER. 5666

**W. L. Kretowitsch** und **A. A. Bundel**, *Die chromatographische Bestimmung von Aminodicarbonsäuren in Pflanzen*. Das zur Unters. gelangende Material (2 g) wird durch sd. A. inaktiviert (5 Min.), getrocknet u. 2—4 ml einer wss. Lsg. desselben (30 ml) nach Neutralisation mit 0,05 n KOH durch mit verd. HCl behandeltes $Al_2O_3$ nach BROCKMANN gegossen. Anschließend wird mit 3 ml 3 n KOH u. 30 ml 0,05 n KOH eluiert. Neutrale (außer Cystin) u. bas. Aminosäuren passieren die „saure" Säule, während *Asparaginsäure* u. *Glutaminsäure* in Form der freien Säure

oder als Na-Salz adsorbiert werden. Um eventuell vorliegendes u. adsorbiertes *Cystin* zu entfernen, wird eine wss. Lsg. von $H_2S$ durch die Adsorptionssäule gegossen. Es bildet sich Cystein, das durch Waschen mit W. entfernt werden kann. Im Eluat wird N in üblicher Weise bestimmt, das Resultat in mg N der Aminodicarbonsäure je 1 g trockenes Material ausgedrückt. Nach dem beschriebenen Verf. untersuchten Vff. den Geh. an freien Aminodicarbonsäure in verschied. pflanzlichen Materialien, wobei in roter Rübe 0,69 mg, in Keimlingen von Weizen 2,76 mg, von Lupine 5,5 mg u. in Blättern von Bohne 7,85 mg u. von Weide 0,75 mg gefunden wurde. Die Meth. zeichnet sich durch Genauigkeit u. Schnelligkeit aus u. kann auch bei Eiweißhydrolysaten angewandt werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 861—64. 11/8. 1948. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Ulmann. 5666

**J. A. Ambler** und **E. J. Roberts**, *Keine Störung durch Pektinsubstanzen bei der Aconitsäuremethode und durch Aconitsäure bei der Uronsäuremethode.* Polyuronsäuren u. ihre Derivv. wie Pektin(I)-säure u. I sind in dem K-Acetat-Essigsäure-Reagens auf Aconitsäure (II) nach Vff. (C. 1947. 1487) unlösl. u. werden darin nicht decarboxyliert im Gegensatz zu Galakturonsäure (III). Methylgalakturonid-Dihydrat, hergestellt nach Morell u. Link (J. biol. Chemistry 100. [1933.] 385), F. 112°, ist in dem Reagens leicht lösl., wird aber durch 3std. Kochen auch nicht decarboxyliert, dagegen verliert es $CO_2$ bei Behandlung mit dem wss. HCl-Reagens auf Uronsäuren (IV) (Lefevre u. Tollens [1907], Whistler, Martin u. Harris, C. 1940. II. 1527). Bei der II-Meth. wird also nur die freie III decarboxyliert, das Reagens kann lösl. Uronide nicht zur freien IV hydrolysieren. Bei der Umsetzung mit III entsteht neben $CO_2$ noch Furfurol (V). Da aus I-Säure u. Polyuroniden (VI) weder V noch Reductinsäure ohne Hydrolyse der $C_1$- u. $C_4$-Bindung entstehen kann, stören weder I noch VI die mit einem prakt. wasserfreien Reagens arbeitende II-Methode. II decarboxyliert nicht in stark sauren Lsgg. u. stört daher nicht die IV-Methode. Das von Browne u. Phillips (C. 1940. I. 474) erhaltene $CO_2$ stammt daher nicht aus II. (Analytic. Chem. 20. 880. Sept. 1948. New Orleans, La., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Agr. and Ind. Chem.) Fresenius. 5666

**Ch. Dhéré** und **L. Laszt**, *Spektrochemische Untersuchung (Absorption und Fluorescenz) der Reaktion von Salkowski. Cholesterin.* Unter genau eingehaltenen Versuchsbedingungen waren bei der *Cholesterin*-Rk. nach Salkowski 4 Stufen unterscheidbar. 1. Das rasch eintretende Anfangsstadium ist durch eine Rotorangefärbung gekennzeichnet, wobei zunächst eine Bande zwischen 554—527 m$\mu$ (Achse ca. 540) u. zwischen 509—487 m$\mu$ (498) erscheint. Nach 12 Std. ist die Absorption ab 1560 m$\mu$ so stark geworden, daß kein Licht mehr durchgeht. Im Orange erscheint eine Bande zwischen 632—606 m$\mu$ (619). 2. Nach 2—3 Std. ist die Lsg. tief kirschrot u. zwischen der 620-Bande (*a*) u. den beiden übrigen (*c* u. *d*) erscheint eine neue (*b*). 3. Violettfärbung; Bande *b* erstreckt sich von 587—565 (577) große Transparenz im Indigoblau- u. Orangegebiet. 4. Nach einigen Tagen sind die Banden *a* u. *c* fast verschwunden, *b* u. *d* (bei ca. 490 m$\mu$) noch deutlich; die Lsg. weist nur noch eine schwach rotstichige hellviolette Färbung auf. Mit Ag-Strahlung von 546, sowie auch von 579 u. 547 m$\mu$ wurde das gleiche rotorange Fluorescenzspktr., wie von Merkelbach (Helv. med. Acta 10. [1943.] 67) beschrieben, erhalten. Eine Diskontinuität des Spektr. wird diskutiert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1422—25. Nov. 1948. Genf, Univ.; Fribourg, Univ.) K. Maier. 5666

## d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**D. Stucki**, *Haptoglobinindex und Senkungsgeschwindigkeit. Haptoglobin* ist ein 10% Kohlenhydrat enthaltendes *Glykoproteid*, welches die Fähigkeit besitzt, die *Peroxydaseaktivität* des *Hämoglobins* zu steigern. Zur Best. im *Serum* werden 0,1 cm³ *Hämoglobin* mol./20000 mit 0,01—0,02 cm³ Serum gemischt. Dann wird 1 cm³ n/10 *Äthylperoxyd*-Lsg. u. 10 cm³ Acetatpuffer vom $p_H$ 4,4 u. hierauf 3 cm³ n/100 KJ-Lsg. zugegeben. Nach Zugabe von Stärke wird 4 Min. 30 Sek. nach Reaktionsbeginn mit Hyposulfit so titriert, daß ein Endwert genau nach 5 Min. erreicht wird. Die Rk.-Temp. beträgt 32°. Zur Gewinnung des *Haptoglobinindex* wird der Verbrauch an n/100 Hyposulfit-Lsg. nach Abzug des Wertes für eine serumfreie Hämoglobinkontrolle für 0,05 cm³ Serum berechnet. Für gesunde Individuen variiert dieser zwischen 0,7 u. 1,8 cm³. Er geht im allg. der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit parallel u. kann Werte bis 6,1 cm³ erreichen. Bes. in der Geburtshilfe kann seine Best. aufschlußreich sein, da hier die Blutkörperchensenkung als

diagnost. Hilfsmittel versagt. (Schweiz. med. Wschr. 78. 758—61. 7/8. 1948. Bern, Geburtshilfl. u. Gynäkol. Univ.-Klinik.) Jung. 5728

**W. Stich,** *Die heutige klinische Bedeutung der Ehrlichschen Reaktion.* Man glaubte zuerst, die Ehrlichsche Rk. sei spezif. für *Urobilinogen* (I), das bei Leberschädigung im Harn auftritt. Es zeigte sich dann aber, daß die Rk. mit Pyrrol u. allen seinen Verbb. erfolgt, u. zwar mit den freien oder labil substituierten α-Stellungen u. den freien oder blockierten meso-$CH_2$-Gruppen. Die Rk. ist also unspezif. u. vieldeutig. Erwärmt man den Harn, so kann man auch beim Gesunden eine positive Rk. erhalten, die durch *Indoxyl* hervorgerufen wird; beim Kranken können auch andere Indolkörper in Frage kommen. Indoxyl ist ein unvollständiges Abbauprod. aus dem Eiweiß Tryptophan; das letztere wird sonst im Darm zu Indol abgebaut, nach Resorption zu Indoxyl oxydiert u. nach Paarung mit $H_2SO_4$ als Indikan durch die Niere ausgeschieden. Bei der Ehrlichschen Rk. unterscheidet man also eine Kälte- u. eine Wärme-Rk., deren Ausfall ganz verschied. beurteilt werden muß. In der Regel weist der positive Ausfall der Kälte-Rk. auf einen patholog. Vorgang hin. Unter klin. Verhältnissen kommen für den Nachweis in Frage: *Sterkobilinogen* (II) (wird auch von Gesunden ausgeschieden), I, 3. *Urobilinkörper, Porphyrinogen* (III). Phylloerythrinogen (IV). II ist zum Unterschied von I stark opt.-akt. u. hat 4 H-Atome mehr; es entsteht im Darm durch Bakterienfermente aus dem Gallenfarbstoff. I entsteht durch cellulär-fermentative Red. des Gallenfarbstoffes vorwiegend in den Gallenwegen. Der 3. Urobilinkörper soll nach W. C. Meyer das Endprod. des Urobilinkörperstoffwechsels nach der Leberpassage darstellen; seine chem. Struktur ist noch unbekannt. III findet sich bei Porphyrien u. einigen Vergiftungen. IV wird von Darmbakterien durch Red. aus Chlorophyll gebildet bei chlorophyllreicher Nahrung. Zwischen diesen 5 Stoffen, die alle die positive Kälte-Rk. geben, muß durch spezif. Rkk. weiter differenziert werden. I u. II unterscheidet man durch die Kupfer-Rk. nach H. Fischer, die Mesobiliviolin-Rk. nach H. Fischer u. Niemann, sowie die Pentdyopent-Rk. nach Bingold. Der 3. Urobilinkörper wird durch eine negative Schlesinger-Rk. u. durch sein Spektr. von 495—510 μμ bei der Kupfer-Rk. abgegrenzt. III erkennt man durch die umgekehrte I-Reaktion. Kupfer-Rk.: Mit $CuSO_4$ in alkal. Lsg. ergeben I u. Urobilin eine Farb-Rk. mit spezif. Dreiband-Spektr., II u. Sterkobilin dagegen nur ein Spektr. in grün. Mesobiliviolin-Rk.: Mit $FeCl_2 \cdot HCl$ erfolgt eine Dehydrierung der Urobiline zu Mesobiliviolin u. Mesobilirhodin mit typ. Spektren, während Sterkobiline nur ein braunes Ferrikomplexsalz ergeben. Pentdyopent-Rk.: Nach Oxydation mit $H_2O_2$ u. nachfolgender Red. mit $Na_2S_2O_3$ in alkal. Lsg. ergeben Urobiline eine Rotfärbung mit spezif. Spektr. bei 522 μμ. Eine Vergleichslsg. von Bromeosin (522 μμ) macht die Unterscheidung gegen Pentdyopent aus Bilirubin (529 μμ), Hämoglobin (525 μμ) u. Mesobilirubin (518 μμ) sehr leicht. Umgekehrte Rk.: In 3 cm³ Ehrlich-Reagens werden 2 Tropfen Urin gegeben. Im positiven Falle entsteht ein leuchtend rosa bis kirschroter Farbstoff. Durch diese Unterscheidungsrkk. gelingt es, die der positiven Ehrlichschen Kälterk. zugrunde liegende Ursache u. damit die vorliegende Krankheit zu ermitteln. Die Ehrlichsche Rk. besitzt deshalb auch heute noch unbestrittene klin. Bedeutung. (Ärztl. Wschr. 3. 577—81. 15/10. 1948. München, Univ., 1. Med. Klin.) Lemke. 5732

**W. Schotten,** *Ein neuer Nachweis von Zink mit Rhodanammonium.* Zn-Salze geben mit Rhodanammonium eine mikrokrist. Fällung von Zn-Hexammoniumdirhodanid. Die Rk. ist sehr empfindlich, man erhält sie bereits aus der Asche von 1 g *Krebsgewebe.* (Pharmazie 3. 309—10. Juli 1948.) Hotzel. 5750

**Henri Griffon** und **Roger le Breton,** *Möglichkeit des Nachweises und der Bestimmung von Kohlenoxyd in Gewebe.* CO wird in 2—3 mm dicken Gewebsschnitten unmittelbar spektroskop. nachgewiesen. Best. im Blut erfolgt gasanalyt. nach Vakuumentgasung in Ggw. von $H_3PO_4$ nach Nicloux. Das Verf. wird zur CO-Best. in Gewebe techn. modifiziert. (Ann. pharmac. franç. 6. 93—98. Febr. 1948. Labor. de Toxicologie de la Préfecture de Police.) Fresenius. 5764

**Leo R. Goldbaum,** *Ein spektrophotometrisches UV-Verfahren zur Bestimmung von Barbituraten.* Die Meth. beruht auf der Extraktion der Barbiturate (I) mit einem organ. Lsgsm. (meist Chlf.), woraus sie mit 0,5 n-NaOH wieder extrahiert werden; die Konz. von I in der alkal. Lsg. wird aus der Intensität der Absorption im UV bestimmt. Dieses Verf. ist bei allem biolog. Material wie Blut, Geweben (Muskel, Leber usw.) anwendbar u. gestattet, 0,4 mg in 100 cm³ Blut u. 1 mg in 100 g Gewebe noch nachzuweisen. Zur weiteren Identifizierung der einzelnen Barbiturate dienen die Unterschiede der Absorptionsspektren in alkal. u. sauren

Lösungen. Diese Analyse liefert schnelle u. genaue quant. Resultate bei klin., pharmakolog. u. tox. Unterss. von I. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 68—75. Sept. 1948. Washington, D. C., Army Med. Dep. Res. and Graduate School, Army Med. Center.) JÄGER. 5764

# H. Angewandte Chemie.

## I. Allgemeine chemische Technologie.

**E. Lester Smith** und **J. E. Page**, *Die säurebindenden Eigenschaften von langkettigen aliphatischen Aminen.* Langkettige aliphat. tert. Amine (I), wie *Methyldioctylamin* (II) können als *Anionenaustauscher* verwendet werden. Sie sind wesentlich wirksamer als prim. oder sek. Amine. Mit wachsender Kettenlänge nimmt die säurebindende Kraft zu. Starke Säuren werden besser extrahiert als schwache; sie können aus einer Mischung mit schwachen Säuren durch I abgetrennt werden. II u. der Anionenaustauscher De-acidite C haben ungefähr dieselbe Wirkung. Auf diese Weise können aus *Proteinhydrolysaten* Mineralsäuren entfernt werden. Für die Extraktion u. Reinigung von *Penicillin* waren I wenig geeignet. (J. Soc. chem. Ind. 67. 48—51. Febr. 1948. Greenford, Middlesex., Glaxo Lab. Ltd., Res. Div.) SCHUCHARD. 5826

**S. W. Wolkowa**, *Flotierbarkeit fester Körper und Flotationskorrespondenz.* Allg. über die Bedingungen u. den Verlauf des Flotationsprozesses, die Beziehungen zwischen den Größen der Schaumbläschen u. schwimmenden Teilchen, den Übergang der Teilchen in den Schaum u. die Beziehung zwischen Flotation und Dispersität. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 121—28. Jan. 1948. Moskau, Allunions-Inst. für Mineralrohstoffe.) KIRSCHSTEIN. 5828

**S. Tschuklin**, *Wärmeübertragung beim Übergang einer Substanz aus der flüssigen Phase in die feste.* Es wird das Abkühlen u. Ausfrieren beim Vorbeifließen von Fll. an flachen Wänden sowie in von außen gekühlten Rohren untersucht. Die Bedingungen des örtlichen Abkühlens u. Ausfrierens an wärmeabgebenden Wänden, die Eigg. der kristallisierenden Fll., die aus der Fl. an die Oberfläche des ausgefrorenen Teiles fließenden Wärmemengen sowie die maximale D. der ausgefrorenen Schicht werden besprochen u. die zu ihren Berechnungen notwendigen Gleichungen aufgestellt. (Холодильная Техника [Kälte-Techn.] 20. 46—55. Jan./März 1948.) R. RICHTER. 5858

**Donald F. Othmer**, *Beziehungen zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften im Gebrauch der chemischen Industrie.* Erläuterung der Methoden zur Anfertigung von Diagrammen zur Verfolgung des Ablaufs chemischer Prozesse an Hand von Beispielen. (Chim. et Ind. 59. 329—36; 446—50. April/Mai 1948.) FÖRSTER. 5888

**Homer Adkins** und **Harry R. Billica**, *Die Herstellung von Raney-Nickel-Katalysatoren und deren Gebrauch unter gleichen Bedingungen wie bei Pt- und Pd-Katalysatoren.* Vff. beschreiben eingehend die abgeänderte Darst.-Meth. vom RANEY-Nickel-W-6-Katalysator. Die Besonderheit dieser Meth. liegt im schnellen Entfernen des Al aus der RANEY-Legierung bei niedriger Temp., sowie anschließend im gründlichen Waschen des RANEY-Nickels mit W. unter $H_2$-Druck. RANEY-Nickel-W-6-Katalysator wird bei 25—30° und bei einem $H_2$-Druck von 15—45 p. s. i. in Ggw. von trockenem A. als Lösungsm. in einer Konz. von ca. 2% (bei Hydrochinon bis zu 9%, bezogen auf den Ansatz, zum Hydrieren von Alkinen (auch partiell), Alkenen, Aldehyden, Ketonen, Nitroverbb., Nitrilen, Oximen, sowie Bzl. und Pyridinkernen mit Erfolg angewandt. Die Hydrierung von Aldehyden und Ketonen verläuft bei Zugabe von Triäthylamin (2 cm³ auf 100 cm³ Ansatz) wesentl. schneller. Das Triäthylamin kann andererseits die Hydrierung von Bzl.-Kernen so verlangsamen, daß z. B. im Falle von Naphthylketon nur die Ketogruppe hydriert wird. RANEY-Nickel-W-6-Katalysator kann auch sehr selektiv wirken, so wird z. B. in seiner Ggw. die Stearolsäure sehr schnell zu Elaidinsäure, diese aber viel langsamer zu Stearinsäure hydriert. — Darst. von RANEY-Nickel-W-6-Katalysator: Zu 160 g NaOH in 600 cm³ dest. W. werden unter Einhalten einer Temp. von 50° (energ. Rühren-Außenkühl.) 125 g RANEY-Ni-Al-Legier. in kleinen Portionen in etwa 30 Min. zugegeben. Die Suspension wird unter langsamen Rühren 50 Min. lang bei 50° gehalten, alsdann der RANEY-Nickel-Nd. 3mal dekantiert und zum weiteren Waschen unter $H_2$-Druck (0,5 atü) und Rühren in einer Waschapp. (Zeichn. vorhanden) übergeführt.

Wenn ca. 15 Liter Waschwasser durch den RANEY-Nickel-Nd. durchgeströmt sind, wird der $H_2$-Druck weggenommen, das Rühren eingestellt und das W. dekantiert. Alsdann wird der Nd. mit 150 $cm^3$ 95%ig. A. in einem Zentrifugengläschen angerührt und zentrifugiert. Dieser Vorgang wird 3mal wiederholt, wobei nach dem Zentrifugieren jeweils der A. abgegossen und frischer zugegeben wird. Zum Schluß wird der RANEY-Nickel-Katalysator auf gleiche Weise mit absol. A. behandelt. Das Waschen muß schnell erfolgen, wenn der Katalysator hochaktiv bleiben soll. Man erhält nach der beschriebenen Meth. den RANEY-Nickel-W-6-Katalysator, der neben 62 g Ni noch etwa 7—8 g Al enthält. Seine Herst.-Dauer darf 3 Std. nicht übersteigen. Er wird in einer geschlossenen Flasche unter absol. A. im Kühlschrank aufbewahrt. Auf diese Weise bleibt er etwa 2 Wochen lang hochaktiv, nach Ablauf dieser Zeit entspricht seine Aktivität der eines gewöhnl. RANEY-Ni-Katalysators. Zum Schluß werden noch andere RANEY-Ni-Katalysatoren, wie RANEY-Nickel W 4, W 5, W 7 erwähnt und ihre Darst. kurz angedeutet. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 695—98. Febr. 1948.) KUTEPOW. 5894

## II. Betriebschutz. Feuerschutz.

**Herbert Rosenberg**, *Erhöhte Sicherheit in einer Pyroxylin-Überzugsfabrik.* Sicherheitsmaßnahmen in einer Fabrik, in der Gewebe mit Nitrocellulose überzogen werden. Feuersichere Anlage der Lager- u. Transporträume für flüchtige Lösungsmittel, des Nitrocelluloselagers u. des Löseraums. Explosionssichere Ausführung aller elektr. Anlagen, Einhaltung einer relativen Feuchtigkeit von 65% zwecks Verringerung der stat. Aufladung. Vorsichtsmaßregeln beim Hantieren mit Nitrocellulose, automat. Analyse der Luftlösungsmittel-Dampfgemische. Einrichtung, um die Überziehstation nötigenfalls mit $CO_2$ überfluten zu können. (Chem. Engng. **55**. Nr. 5. 136—38. Mai 1948. Memphis, Tenn., American Finishing Co.)
FRIEDEMANN. 5944

## III. Elektrotechnik.

**Walther Dechend**, *Ultrarot-Photozellen und -Filter.* Es wird eine allgemeine Übersicht über Ultrarot-Photozellen und -Filter gegeben. Die kleinste nachweisbare Strahlungsenergie (in lm u. in Watt) werden für folgende Zellenarten in einer Tabelle zusammengestellt: Cs-Vakuum, grünempfindlich; Cs-Vakuum, rotempfindlich; Thallofide; PbS-Sperrschichtzelle (Siemens); PbS-Widerstandszelle (Gudden), PbS-Widerstandszelle (Elac) ungekühlt und gekühlt. Es wird ferner auf den Zusammenhang zwischen der Empfindlichkeit der Ultrarotzelle und der Durchlässigkeit der Ultrarotfilter eingegangen und die Durchlässigkeit bekannter Ultrarotfilter in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Bereich 0,7—1,2 $\mu$ graphisch dargestellt. (Elektron Wiss. Techn. **2**. 306—10. Dez. 1948.) v. HARLEM. 5976

## V. Anorganische Industrie.

**Gerd Petersen**, *Theorie des Stickoxydverfahrens zur Schwefelsäureherstellung.* Vf. beschreibt zunächst die geschichtliche Entw. der techn. Herst. von $H_2SO_4$ unter Verwendung von $HNO_3$. Das ursprüngliche „Bleihäuser"-Verf. von WARD wurde durch Hinzufügung der GAY-LUSSAC- u. der GLOVER-Türme zu dem eigentlichen Bleikammerverf. entwickelt. Durch verschied. Formgebung der Bleikammern oder Rk.-Türme u. die dadurch zu erreichende stärkere Abführung der Rk.-Wärme, durch stärkere Gas- u. Fl.-Bewegung, durch erhöhte Stickoxydkonz. u. a. versuchte man die Leistung der Anlagen zu steigern u. gleichzeitig den $HNO_3$-Verbrauch zu senken. Von den zahlreichen seit 1900 vorgeschlagenen Verff. haben sich bis heute nur wenige behauptet, die so verbessert wurden, daß sie in manchen Fällen dem Kontaktverf. gegenüber sogar überlegen sind, z. B. bei der Verarbeitung $SO_2$-armer Gase. Durch systemat. Unters. der Bedingungen, bei denen $SO_2$ am begierigsten verarbeitet wird, u. durch „Vor"-Verlegung der Nitrose, das heißt zum Gaseintritt hin, ermöglichte H. PETERSEN eine Verwendung des Verf. auch für im $SO_2$-Geh. stark schwankende Gase. — Es werden ferner die verschied. Theorien des Rk.-Mechanismus in ihrer zeitlichen Entw. beschrieben, z. B. die $SO_2$-Absorptionstheorie in Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von den einzelnen Faktoren, die sich aus den Verhältnissen ergeben, wie sie an der Grenze zwischen der gasförmigen u. der fl. Phase herrschen. Die beiden Grenzfälle der „Zweifilm-Hypothese" — Diffusionswiderstand im Gasfilm oder im Fl.-Film prakt. gleich Null — werden

erörtert. Vf. kommt zu dem Schluß, daß das NO-Verf. im wesentlichen in einem Absorptionsvorgang besteht. Der vom Vf. geprägte Begriff der „akt. Nitrose" wird erläutert u. die die Absorption von $SO_2$ beeinflussenden verschied. Faktoren untersucht. — Die Wechselwrkg. der NO-Regenerierung u. der $SO_2$-Absorption wird beleuchtet; für die $SO_2$-Absorption ist die Füllkörperoberfläche, für die Regenerierung des NO der freie Hohlraum maßgebend. Hieraus erhellt die Wichtigkeit des Verhältnisses Oberfläche : Hohlraum. — Schließlich wird auch noch die Überzeugung ausgesprochen, daß das NO-Verf. keineswegs überholt ist, sondern gerade im Hinblick auf die steigende Bedeutung der Wirtschaftlichkeit dem Kontaktverf. eine erhebliche Konkurrenz bieten wird. (Angew. Chem., Ausg. A. 60. 193—200. Juli/August 1948. Ind. chimique 37. 117—121. Mai; 155—57. Juni 1950. Berlin-Steglitz.) PICKER. H 253

**Andrew M. Fairlie**, *Anhaltende Fortschritte bei Kammersäureanlagen.* Verbesserungen an den wassergekühlten MILLS-PACKARD-Kammern zur Herst. von $H_2SO_4$. (Chem. Engng. 55. Nr. 7. 109. 111. Juli 1948. Atlanta, Ga.)
FRIEDEMANN. H. 253

**Michel Brodsky** und **Yves Berquin**, *Kontaktschwefelsäure: quantitative Bestimmung des am Katalysator gebildeten Wassers.* Die zur Erzeugung von $SO_3$ dienden Gase enthalten oft $H_2$ oder organ. H-Verbb.; diese Stoffe werden durch die Berührung mit konz. $H_2SO_4$ nicht oder nur teilweise zerstört u. bilden am Kontakt Wasser. Es ist nötig, mit Sicherheit die Ggw. sehr kleiner Mengen freien oder organ. gebundenen $H_2$ in Gasen, die 4—8% $SO_2$ enthalten, zu ermitteln, weil die aus dem gebildeten W. u. der konz. $H_2SO_4$ entstehende verd. $H_2SO_4$ die nach dem Kontakt angeordneten Einrichtungen, bes. die meist eisernen Wärmeaustauscher, angreifen würde. Ein Geh. von mehr als 1 g W. je $m^3$ konvertierten Gases ist unzulässig. Vff. haben ein Labor.-Gerät (Abb.; Beschreibung) entwickelt, in dem die Betriebsvorgänge der $SO_3$-Herst. so genau wie möglich nachgeahmt u. die entstehenden Mengen W. bestimmt werden können. Das W. verbindet sich augenblicklich mit dem $SO_3$ zu $H_2SO_4$-Tröpfchen. Man kann daher qualitativ mit dem bloßen Auge die Anwesenheit sehr geringer Mengen $H_2$ in den Röstgasen nachweisen. Zur quantitativen Best. wird die entstandene $H_2SO_4$ durch einen kräftigen Luftstrom von dem darin gelösten $SO_3$ befreit u. mit NaOH u. Methylorange titriert (Genauigkeit 3%). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 470—72. März/April 1948. Villeneuve-la-Garenne, Soc. anon. Potasse et Engrais Chimiques.) WESLY. H. 253

**H. D. H. Drane**, *Untersuchung von Diamanten für industrielle Zwecke.* Vf. stellt die aus der Literatur bekannten Daten der *elast. Konstanten*, der *Wärmeausdehnung*, *spez. Wärme*, *Härte* u. des *Abriebs* von Diamanten zusammen. Besonders gibt er die Unterss. von TOLKOWSKY (Diss., Lond. 1920) in Form von Tabellen, Zeichnungen u. Photographien von Modellen wieder, die die Abhängigkeit der Härte u. des Abriebs von der kristallogr. Flächenlage u. Richtung zeigen. Auf die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Bohr-, Schleif- u. Schmuckindustrie wird hingewiesen. (Research 1. 150—58. Jan. 1948. Johannesburg, Diamond Res. Labor.)
W. FABER. 6148

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**Julius Broul**, *Der Einfluß der Kohlequalität auf den Generator- und Wannenbetrieb.* Besprechung des Einfl. von Feuchtigkeit, Teergeh., Heizwert usw. der Kohle auf den Betrieb von FOURCAULT-Wannen; Vermeidung der Schaumbldg. auf der Glasoberfläche. (Sklářské Rozhledy 24. 67—69. 1948.) ROTTER. 6172

**Julius Broul**, *Die Entstehung von Sulfatfällungen in der Fourcaultschen Tafelwanne.* Die bereits in geringer Menge störenden Sulfatndd. u. -filme („Galle") können von dem als Klärmittel zugesetzten Sulfat, von Verunreinigungen des Generatorgases oder von einem $SO_2$-Geh. der Luft herrühren. Besprechung der chem. Vorgänge (Gleichungen), die zu den oben angegebenen Ursachen führen können. Zur Vermeidung der weißen Sulfatanflüge auf dem Glase muß daher die Temp., der Druck u. die Menge der Verbrennungsluft in der FOURCAULTschen Wanne kontrolliert werden. (Sklářské Rozhledy 24. 27—28. 1948.) ROTTER. 6172

**N. K. Dërtev**, *Neue Methode der Glasschmelze mit Zusatz von Natriumchlorid statt Soda.* Übersetzung aus Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 19. [1946.] Nr. 9. (Sklářské Rozhledy 24. 28—34. 1948.) ROTTER. 6174

**A. F. Sak**, *Das Schmelzen von hochwertigem Bleikristallglas.* Die mit steigendem *PbO*-Geh. abnehmende Zähigkeit führt zu einer Beschleunigung des Schmelz-

prozesses. In Vgl.-Unterss. wird die bessere Schleifbarkeit der *Pb-Gläser* nachgewiesen. Durch richtige Wahl der Zus. läßt sich die Gefahr der Entglasung vermeiden. Ein Nachteil ist die raschere Zerstörung des feuerfesten Ofenmaterials. Die Pb-Gläser der russ. Fabriken zeigen die Zus.: 55,6—54,8(%) $SiO_2$, 13,0—13,9 $K_2O$, 1,9—1,8 $Na_2O$, 28,7—29,5 PbO; Vf. empfiehlt Erhöhung des PbO-Geh. auf 33—35% u. Anwendung besser geeigneten Sandes, ferner Brennen der Häfen bei höherer Temp. als bei anderen Gläsern üblich. (Легкая Промышленность [Leicht-Ind.] 8. Nr. 8. 22—24. Aug. 1948.) R. K. Müller. 6174

**Julius Broul,** *Der Einfluß des Carborundes auf die Ziehdüsen bei ihrer Bearbeitung.* Bei Verwendung von *Carborund* für Ziehdüsen in Fourcaultschen Ziehmaschinen werden in Tafelglas in der Ziehrichtung länglich gezogene Blasen beobachtet. Wie festgestellt wird, entstehen diese durch folgende Rkk. des Carborunds: $SiC + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + CO_2$, $SiO_2 + Na_2O \rightarrow Na_2 \cdot SiO_3$, $SiO_2 + 2SiC \rightarrow 2CO + 3Si$. Die theoret. Berechnung ergibt, daß aus 1 g SiC auf diese Weise 2500 $cm^3$ Gase (CO u. $CO_2$) entstehen können, die 2500000 Blasen von 1 mm Durchmesser verursachen können. Durch Verwendung einer Ziehdüse aus gebrannter geschliffener Schamotte kann dieser Fehler vermieden werden. (Sklářské Rozhledy 24. 83. 1948.) Rotter. 6180

**J. Chmieleński,** *Die Glashärtung und die Herabsetzung der Spannungen in geschliffenem Glas.* Übersetzung der Arbeit aus Przemysł Szklany 4. [1948.] 5. (Sklářské Rozhledy 24. 77—80. 1948. Walbrzych, Polen.) Rotter. 6180

**M. Fanderlik,** *Was wissen wir von der Struktur des Glases?* Überblick mit 15 Literaturangaben, 4 Schemata, 2 Tabellen. (Sklářské Rozhledy 24. 1—4. 1948.) Rotter. 6200

**M. B. Volf,** *Die Schmelzbarkeit der Gläser und die Konstante τ.* Die Schmelzbarkeit der Gläser kann qualitativ u. a. durch die Schmelzbarkeit der Rohstoffe oder die Viscositätskurve, quantitativ jedoch durch Best. der Schmelzbarkeitskonstante τ, die von der Glaszus. abhängig ist, bestimmt werden. Zusammenstellung der leicht u. schwer schmelzbaren Rohstoffe. Die Konstante τ wird auf Grund empir. Versuchsschmelzen als Funktion des Verhältnisses der schwer schmelzbaren Oxyde zu den Alkalien aufgestellt u. gestattet die Beurteilung der Schmelzfähigkeit von Gläsern gemäß ihrer chem. Zusammensetzung. 2- u. 3wertige Oxyde modifizieren zwar das Schmelzverh., jedoch nicht so weit, daß sie berücksichtigt werden müssen. Die gefundene Gleichung lautet: $\tau = SiO_2 + Al_2 \cdot O_3/(Na_2O + K_2O + B_2O_3/2 + 0{,}125\,PbO)$. Je niedriger die Konstante, desto niedriger schm. das Glas. Gläser mit der gleichen Konstante schm. bei der gleichen Temperatur. Sie bezieht sich nur auf die erste Phase des Schmelzens u. ist für Betriebszwecke geeignet. Angabe von 2 Beispielen. (Sklářské Rozhledy 24. 25—27. 1948.) Rotter. 6200

**R. W. Boydston,** *Haltbare und optisch verbesserte, nur durch thermische Aufdampfung hergestellte vorderseitige Spiegel.* Die Haltbarkeit u. die opt. Leistungsfähigkeit von durch therm. Aufdampfung hergestellen Ag- u. Al-Spiegeln wurden verbessert durch Aufdampfen einer ½ Wellenlänge dicken Schicht von $MgF_2$. Auf diese Weise hergestellte Ag-Spiegel hatten eine Reflexionsfähigkeit von 99%, solche von Al eine von 93%. (Physic. Rev. [2] 74. 124. 1/7. 1948. Georgia School of Technology.) Gottfried. 6202

**K. Endell und U. Hofmann,** *Über das Kleben anorganischer Bindemittel und die Plastizität und Thixotropie des Tons.* Inhaltsgleich mit der C. 1949. II. 120 referierten Arbeit. Zusätzlich werden Thixotropieerscheinungen bei bentonit. Tonen behandelt. Die Änderung des „thixotropen Grenzwertes" T nach Correns u. Winkler in verschied. Fll. wird in Übereinstimmung gebracht mit den Vorstellungen von v. Engelhardt über die Grenzflächenspannung zwischen fester u. fl. Phase. Die Ausnahmestellung des hochquellfähigen Na-Bentonits (Thixoton), der extrem hohe Werte für Ton in W. zeigt, wird auf innerkristalline Quellung zurückgeführt. (Angew. Chem., Ausg. A. 60. 237—42. Sept. 1948.) Free. 6216

**František Kotšmíd,** *Zur Standardisierung der feuerfesten Baustoffe.* In Tabellen werden die Anforderungen für die beiden Hauptgruppen feuerfester Bauprodd. der Glasindustrie, *Dinas*(I)- u. *Schamotte*(II)-Steine, zusammengestellt. I muß aus reinem amorphem Tertiärquarz hergestellt werden, der sich bei hohem Brand sicher in Cristobalit u. Tridymit umwandelt. Die I-Formen sollen nicht vollständig ausgebrannt u. mit einer D. 2,39—2,45 geliefert werden. Für II werden die Wannenqualitäten für bas., neutrales u. saures Material u. für Bankplatten festgelegt.

Durch Erhöhung des $Al_2O_3$-Geh. auf 40% werden sehr widerstandsfähige Wannensteine erhalten, die jedoch die Gefahr der Steinchen- u. Schlierenbldg. im Glas mit sich bringen; der vorteilhafteste Geh. liegt bei 30—32% $Al_2O_3$. Anforderungen an die äußeren Formen der Steine u. ihre Verarbeitung u. Verlegbarkeit. (Sklářské Rozhledy 24. 23—24. 1948.) ROTTER. 6218

**W. A. Bron,** *Über Dinas mit Magnesiumbindemittel.* Zusatz von *MgO* zum *Dinas* in Martinöfen erhöht dessen Feuerfestigkeit. Beobachtete Veränderungen nach 268 Schmelzen werden beschrieben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 285—88. 11/1. 1948.) V. SCHROEDER. 6218

**O. P. Mtschedlow-Petrossjan, Ch. I. Gogitschewa** und **W. N. Schapakidse,** *Über die Aussichten einer Nutzung des Grusinischen Magnesia-Rohstoffes zur Herstellung basischer feuerfester Materialien.* Es werden Brenntemp. u. -dauer, Thermostabilität, Deformationstemp. unter Druck, Vol.-Gew. u. Schrumpfung beim Brennen von *Dolomit*(I)-Stein aus I von Abano, *Forsterit*(II)-Stein aus gebranntem *Serpentin* (III) u. MgO u. von II-Stein aus III u. aus III gewonnenem MgO bestimmt. III wurde bei 700—800° gebrannt, mit HCl behandelt. Aus der filtrierten eingedampften $MgCl_2$-Lauge wurde durch Erhitzen auf 700° HCl regeneriert u. kaust. Magnesit (84,4% MgO, 8,4% $Fe_2O_3$) mit 80% Ausbeute erhalten. Der Nd. enthielt 70% $SiO_2$ u. eignete sich als hydraul. Zuschlag. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 419—21. 1/12. 1948. Inst. für Metalle u. Bergbau der Akad. der Wiss. der GrusSSR.) V. WILPERT. 6218

**W. M. Streletz,** *Über die Herstellung von hochschamottehaltigen Erzeugnissen im Kombinat „Krassny Keramik" in Borowitschi.* Auf Grund von Unterss. über die chem. u. physikal. Beschaffenheit von Schamotte u. Bindetonen (Korngröße, Schütt-Vol., Wassergeh. u. Brenntemp.) entwickelte Vf. ein Verf. zur Herst. von Erzeugnissen mit ~80% Schamotte. Die zur Herst. der Erzeugnisse verwendete Schamotte wurde bei 1300—1320° gebrannt u. hatte 0,7—1,4% W. u. eine Wasser-Aufnahmefähigkeit von 3,4—5,7%. Die Charge selbst besteht aus 74,1—82% Schamotte u. 18,0—25,9% Bindeton. Zur Herst. wird die zermahlene Schamotte auf dem Kollergange mit einem Tonschlicker ($H_2O$-Geh. 69,4%; D. 1,20—1,25) 7 Min. behandelt, dann wird der vermahlene Ton zugegeben u. nochmals 7 Min. bearbeitet. Die 5,1—6,3% $H_2O$ enthaltende M. wird mittels eines Siebes von den Klümpchen befreit, unter einem Druck von 200—250 oder 400—500 kg/cm³ gepreßt, 16—20 Std. stehengelassen u. bei 1320—1340° 2 Std. gebrannt. Die Erzeugnisse boten ein Vol.-Gew. 2,08—2,16 u. eine Vol.-Porosität von 18—22%. Die Erzeugnisse finden bes. zum Auskleiden von Stahlgießpfannen Verwendung. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 243—51. Juni 1948.)

R. RICHTER. 6218

**Joseph Deforge,** *Herstellung der Naturzemente.* (Vgl. C. 1948. E. 1528). Es werden einige Analysen franz. Naturzemente u. Einzelheiten ihrer Fabrikation angegeben. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édit. C. 1948. 336—38. Dez.)

STEINER. 6222

**P. P. Budnikow** und **S. Ss. Kossyrewa,** *Sulfoaluminat als positiver Faktor bei der Herstellung von sich ausdehnendem Zement.* Wenn man ein inniges Gemisch von aktiviertem *Kaolin* (bei ca. 800° geglüht), *Portlandzement* u. *Kalk* (oder nur Kalk) mit W. versetzt, nach Erhärten noch 10 Tage in W. legt, bei 120° trocknet u. mit bestimmten Mengen Gips vermahlt, erhält man ein Prod., das gewöhnlichem Zement in Zusätzen von 5—15% Ausdehnungsfähigkeit beim Erhärten unter feuchten Bedingungen verleiht. Als wirksame Komponente nehmen Vff. das nach $2\,(2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7\,H_2O) + 6\,CaSO_4 \cdot 2\,H_2O + aq = (3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot aq) + Al_2O_3 \cdot aq$ gebildete schwerlösl. *Sulfoaluminat* an. Die in Verss. mit 5—30% Zusatz ermittelte lineare Ausdehnung beträgt 0,17—0,28% in 28 Tagen; die Druckfestigkeit nimmt mit steigender Zusatzmenge von 170 auf 25 kg/mm² ab; deshalb werden zweckmäßig nicht über 15% (Druckfestigkeit 100 kg/mm² zugesetzt. Ein weiterer Zusatz von 1% $CaCl_2$ wirkt im Sinne einer Erhöhung der Wasserundurchlässigkeit. Zugabe von gekörnter Hochofenschlacke bewirkt eine Herabsetzung der linearen Ausdehnung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 681—84. 1/8. 1948.) R. K. MÜLLER. 6222

**P. P. Budnikow,** *Sulfatierte hydraulische Schlackenzemente.* Beim Sulfatieren von *Hochofenschlacke* werden ausgezeichnete hydraul. Zemente erhalten, zu deren Darst. empfohlen wird, zu 90% Hochofenschlacke je etwa 5% *Gips* (I) u. *Dolomit* (II) zuzusetzen, indem man diese dem fl. Strahl der Hochofenschlacke zumischt, bevor sie sich im trockenen Granulator mit dem Wasserstrahl treffen, so daß sie dabei einen

gemeinsamen Weg von 0,8 m zurücklegen. Man kann diese Zusätze jedoch auch direkt in die zu $^3/_4$ mit Schlacke gefüllte Gießpfanne nachträglich vor der Naßgranulation geben. Es empfiehlt sich, bei dieser Zumischung I zu Anhydrit bei 600—700° zu brennen. II für bas. granulierte Schlacken bei 800—900°, für saure Schlacken bei 1000—1100°. Der im gebrannten I bedeutende Geh. an MgO begünstigt die Volumbeständigkeit des Zements selbst bei 10% u. mehr MgO, während MnO bereits bei 3% in dieser Hinsicht gegenteilig wirkt. Der sulfatierte Schlackenzement bildet im Anfangsstadium der Erhärtung $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 30H_2O$, daneben $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$, ohne daß eine Volumänderung (Quellen) dabei auftritt. — Beim Mahlen u. Sieben des Zements blieben 0,5—0,8% auf einem 900-Maschen-Sieb, auf Sieb 4900 — 4,8—5,4% Rückstand zurück. Der sulfatierte Zement zeigt beim einjährigen Aufbewahren in 10%ig. Lsgg. von $Na_2SO_4$, $MgSO_4$, NaCl, $MgCl_2$ mehr Festigkeit als Portlandzement, ist jedoch für dünnwandige Bauten bei tiefen Tempp. seiner geringen Härtungswärme (20—30 cal/g) wegen weniger geeignet. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 423—32.) v. Wilpert. 6222

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**M. W. Katalymow** (unter Mitarbeit von **S. Ss. Ssesemowa**), *Borgehalt in Düngemitteln.* Die größten B-Mengen enthielten Niederungstorf, Holzasche u. Stalldünger, bei denen 285, 224 u. 186 g/ha B direkt in den Boden gelangen. Rohkalisalze u. Superphosphat bringen nur wenig, konz. reine synthet. Düngemittel überhaupt kein B in den Boden. Die mineral. Handelsdünger enthalten sehr wenig B. Zur Assimilierbarkeit des B ist allerdings zu bemerken, daß das im Torf enthaltene B in wasserunlösl. Form vorliegt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1217—18. 1/6. 1948.) v. Wilpert. 6270

**E. Blanck,** *Genetische Bodenlehre.* Die genet. Bodenlehre stellt nicht nur die Erkenntnis vom Werdegang, d. h. des Entstehungsvorganges des Bodens an sich dar, sondern sie will den Boden in seiner Gesamtheit als Lehr- u. Forschungsobjekt erfassen u. zur Erkenntnis bringen. Der Boden stellt ein überall an der Erdoberfläche auftretendes Naturobjekt dar, das durch seine Entstehungsart allen anderen Naturvorkommnissen gegenüber charakterisiert ist u. auf welchen Vorgang, den der *Verwitterung,* als Folge der an der Erdoberfläche herrschenden klimat. Verhältnisse alle Eigg. des Bodens zurückzuführen sind. Dieses berechtigt zu ihrer Bezeichnung genet. Bodenlehre. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde. 41. (86.) 201—06. 25. 8. 1948. Göttingen.) Karst. 6300

**Ss. I. Ponomarewa,** *Die Geschwindigkeit der Bildung von Calcit im Boden durch Regenwürmer.* Durch die Tätigkeit der Regenwürmer bilden sich im Boden sek. Carbonate, die in Aggregaten von 1 mm Durchmesser auftreten u. aus dichtgelagerten einzelnen Kristallen von $CaCO_3$ (I) bestehen. Ihr Geh. an I steht in direktem Zusammenhang mit der Menge, der von den Regenwürmern in den Boden eingebrachten organ. Substanz. Mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes konnte festgestellt werden, daß die I-Gebilde *Calcit* darstellen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 505—07. 21/7. 1948. Bodenkundl. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) A. Jacob. 6304

**A. Peterburgski,** *Charakter der Ernährung der Pflanzen durch adsorbierte Ionen.* Wenn den Pflanzen die Nährstoffe nur in adsorbierter Form dargereicht wurden, war der Ertrag an Korn u. Stroh etwa halb so groß wie bei Anwendung der üblichen Nährlsgg. u. die Nährstoffaufnahme sank ebenfalls auf die Hälfte. Es zeigte sich, daß die Pflanze in der Lage ist, selbständig Austauschrkk. mit dem Adsorptionskomplex durchzuführen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 849—52. 11/5. 1948. Landw. Prjanischnikow-Versuchsstation der Landw. Timirjasew-Akademie.) A. Jacob. 6304

**R. Chalaust,** *Bemerkung zum Ammoniakbildungsvermögen der Sande von Camargue.* An 7 Sandproben von Camargue wurde der Zusammenhang zwischen $NH_3$-Bldg. (I) bei der Umwandlung der organ. N-halt. Verbb. u. Humus(II)-Geh. untersucht. I war um so ausgeprägter, je niedriger der Geh. an II war. Die $NH_3$-bildende Mikroflora war in den II-armen wie II-reichen Sandböden enthalten, unterschied sich jedoch morphologisch. I schien in den untersuchten Fällen von der Mikroflora unabhängig zu sein. (Ann. Inst. Pasteur 74. 62—66. Jan. 1948. Lab. de Zool. de l'E. N. S. et Inst. Pasteur, Annexe de Garches.) K. Maier. 6304

**A. Mehlich** und **J. Fielding Reed**, *Wirkung der Kationen-Austausch-Eigenschaften eines Bodens auf den Kationengehalt der Pflanzen.* Durch Verdünnen mit Sand wurde ein Boden, der etwa zu 40% mit Ca u. in wechselnden Verhältnissen mit H u. Mg gesätt. war, auf 3 verschied. Kationenaustauschfähigkeiten eingestellt u. auf ihm zweimal Soja, dann Hafer u. Rüben angebaut. Erhöhung des Mg- u. K-Geh. des Bodens erhöhte stets die Menge der in verd. HCl lösl. u. der pflanzenaufnehmbaren Kationen. Ca nahm mit steigenden H-Geh. ab. Auf die in den Pflanzen enthaltene Menge war dies aber nur bei Hafer u. Rüben von geringem Einfluß. Bei konst. H- u. Mg-Geh. des Bodens nahmen Mg u. H-Geh. der Pflanze u. des HCl-Extraktes mit abnehmender Kationen-Austauschkapazität zu. Bei konstantem Ca-Mg- oder Ca-H-Verhältnis war das Umgekehrte der Fall: Zunahme des Ca-Mg u. Ca-H-Verhältnisses erhöhte diese Verhältnisse in Pflanze u. HCl-Auszug. Zunahme des H : Na-Verhältnisses im Boden erhöhte das Verhältnis in Rüben u. Hafer. Ein starker komplementärer Ioneneffekt zeigte sich zwischen H u. Na bei Hafer u. Rüben, zwischen Ca u. H bei allen Pflanzen u. in den HCl-Auszügen. Ein mäßiger Effekt wurde zwischen Ca u. Mg festgestellt. Die mineral. Zus. der 3 Pflanzen unterschied sich hauptsächlich hinsichtlich ihrer Ca-Gehalte. Zusatz von $NaNO_3$ verdrängte mehr K als Ca, außer bei Ggw. von H-Ionen, welche das Abtrennen von Ca fördern. Das Verhältnis von Ca : K in Rüben wurde jedoch durch Zunahme von $NaNO_3$ nur wenig geändert. Ez wird der Schluß gezogen, daß eine Ergänzung der Best. der Austauschkationen durch Messung ihrer partiellen Abspaltung das Verh. des Bodens bei der Ernährung der Pflanzen zu klären geeignet ist. (Soil Sci. 66. 289—306. Okt. 1948. North Carolina Agric. Exp. Stat.)

A. Jacob. 6304

**E. Levensson**, *Über den Nährstoffbedarf des graubraunen Waldbodens im Bezirk Sofia.* Aus dem graubraunen Waldboden im Bezirk Sofia sind die Nährstoffe zum Teil durch den podsolierenden Prozeß ausgewaschen, er enthält nur unbedeutende Mengen an für die Pflanzen zugänglichen Nährstoffen. Am stärksten im Minimum ist N, dann folgt $P_2O_5$, dann $K_2O$. Bei den Getreidearten können nennenswerte Ertragssteigerungen vor allem durch N-Düngung, in 2. Linie auch durch $P_2O_5$-Düngung erreicht werden. Für die Hackfrüchte ist Düngung mit $K_2O$ schon jetzt von Bedeutung. Nach Einführung regelmäßiger NP-Düngung wird sich auch bei den Getreidearten ein Düngebedarf für $K_2O$ herausstellen. Physiol. saure Düngemittel sind zu vermeiden, da der Boden kein $CaCO_3$ enthält. (C. R. Acad. bulgare Sci., Sci. mat. natur. 1. Nr. 1. 51—54. Jan./März 1948.) A. Jacob. 6304

**Nathan R. Smith**, *Bodenmikrobiologie.* Übersichtsbericht. Autotrophe, nichtsymbiont. N-fixierende, symbiont. N-fixierende; autochthon. u. sporenbildende Bodenbakterien, Celullosegärung, Veränderungen der Mikroflora durch *Herbicide*, *Insekticide* u. organ. Material, Fixierung von Spurenelementen, Mykorrhiza, Rhizophäre, die Bodenflora begrenzende Faktoren; 220 Literaturzitate. (Ann. Rev. Microbiol. 2. 453—84. 1948. Beltsville, Maryland, Plant Ind. Station.)

K. Maier. 6306

**J. Kaufmann**, **J. Pochon** und **Y. T. Tchan**, *Untersuchungen über die oligonitrophile Bodenflora.* 1. Mitt. *Ernährung mit mineralischem Stickstoff.* Thermoresistente oligonitrophile Bodenbakterien zeigten in N-freiem Nährmedium keine Entw., wenn die Luft sorgfältig von Spuren an gebundenem N gereinigt wurde. Als N-freie Nährlsg. diente eine Modifikation der von Winogradsky (Ann. Inst. Pasteur 40. [1926.] 480) angegebenen ($p_H$ 7,3, $CaCl_2$ an Stelle von $CaCO_3$, 1% Glucose als C-Quelle) unter Verwendung reinster Salze. Zusätze von 0,1—4 $\gamma$ $NH_3$/Liter bewirkten bei allen untersuchten (5) Stämmen prakt. maximales Wachstum. Die $NH_4$-Grenzdosis, bei der die Entw. nicht unmöglich wird, wurde zu 0,004 $\gamma$/Liter durch Extrapolation ermittelt. Für $KNO_3$ beträgt die Grenzdosis ca. 50 $\gamma$/Liter. Da $NH_3$-Konzz. von $10^{-4}$ $\gamma$ chem. nicht mehr nachweisbar sind, konnte bei Unterss. des N-Stoffwechsels Oligonitrophiler das in „Abwesenheit" von gebundenem N stattfindende Wachstum irrtümlicherweise einer $N_2$-Fixierung zugeschrieben werden. Die Rolle der oligonitrophilen Bakterien in der Natur besteht in der rasch erfolgenden Bldg. von freiem, aus Ammonifikation oder Denitrifikation stammenden $NH_3$. Oligonitrophile Organismen finden sich häufig mit *Azotobacter* vergesellschaftet, der beim Wachstum $NH_3$-Spuren abspaltet. (Ann. Inst. Pasteur 75. 83—87. Juli 1948.) K. Maier. 6306

**Em. Tilemans**, *Über Pflanzenheilmittelkunde.* Übersicht über die meist angewandten Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten (Insekticide, Fungicide, Herbicide, Mittel gegen Nagetiere, Füllstoffe), deren Herst., Eigg. u. An-

wendung. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 8. 116—23. Mai 1946, 9. 93—102. April, 291—304. Dez. 1947, 10. 111—20. Mai 1948. Gembloux, Rijksstat. voor Phytopharmacie.) Wesly. 6312

**K. C. W. Venema,** *Das neue Insektenvertilgungsmittel Azobenzol.* (Vgl. Chem. pharmac. Techniek 3. [1947.] 21.) Übersicht über die physikal. u. chem. Eigg. von Azobenzol u. seine Verwendung als Insektenvertilgungsmittel (in den Niederlanden als „Lirozene".) (Chem. pharmac. Techniek 3. 381. 30/7. 1948. Haarlem.) Wesly. 6312

**Hans Rudolf Mayer,** *Der Kartoffelkäfer und seine Bekämpfung.* Allg. Ausführungen unter Betonung der verschied. Spritz- u. Stäubemittel. (Dtsch. Drogisten-Ztg. 3. 109—11. Mai 1948. München, Bayer. Landesanstalt für Pflanzenbau u. Pflanzenschutz.) Barz. 6312

**Erwin Schimitschek,** *Berücksichtigung des Reifungsfraßes bei der Bekämpfung des achtzähnigen Fichtenborkenkäfers (Ips typographus L.).* (Vgl. C. 1948. E. 1741.) Zum Reifungsfraß sammeln sich die Käfer im Frühjahr in Massen in Fichtenbrennholzstößen u. Derbstangenhaufen an, wobei die beste Gelegenheit zur Bekämpfung geboten ist. Durch Bespritzen dieser Stätten sowie der Stöcke, in denen gleichfalls Reifungsfraß erfolgt, mit *E 605 f* (0,1%ig.) oder *Gesarol*-Spritzmittel (5%ig.) oder *Gesarol*-Staubaufschwemmung (5%ig.) wurde ein voller Abtötungserfolg erzielt. (Pflanzenschutzberichte [Wien] 2. 129—39. 1948. Wien.) Döhring. 6312

**H. G. Wilson** und **J. B. Gahan,** *Die Empfindlichkeit DDT-resistenter Hausfliegen gegenüber anderen insekticiden Sprühmitteln.* DDT-resistente Fliegen erwiesen sich auch gegen andere Insekticide, wie Rotenon, Toxaphen, Pyrethrum-Extrakt u. a., resistenter als n. Fliegen. Zur Erzielung der gleichen Sterblichkeit waren etwa doppelt so hohe Wirkstoffkonzz. nötig wie für n. Tiere. (Science [New York] 107. 276—77. 12/3. 1948.) Florida, Orlando, Bur. Entomol. Plant Quarantine U. S. Dept. Agric.) Riemschneider. 6312

**R. W. Kerr,** *Der Einfluß von Hunger auf die Aufnahme von Pyrethrum-Sprühnebel durch Hausfliegen.* Unterss. u. Diskussion über den Einfl. des Hungerns von Vers.-Tieren vor der Behandlung mit *Pyrethrum* (I) (Sprühnebel). Mit der Dauer der Hungerperiode wird die Empfindlichkeit gegenüber I gesteigert. (Austral. J. sci. Res., Ser. B. 1. 76—92. Febr. 1948. Div. of Economic Entomology, C. S. I. R.) Lüpnitz. 6312

**J. S. Ard,** *Nachweis von Chlordan (Oktachlor-4,7-methylentetrahydroindan) in insekticiden Ölsprays.* Chlordan(I)-haltige Präpp. geben bei 5 Min. langem Erhitzen im Wasserbad in Cellosolve(II)-Pyridin-Lsg. mit alkoh. KOH eine Rotfärbung, die bei 0,2% I weinrot, bei 1% dunkelrot ausfällt. Die Best. kann quantitativ ausgewertet werden durch Photometrie bei 460—530 mμ. Um in zur Messung geeignete Bereiche zu gelangen, kann mit wasserfreiem Isopropylalkohol verdünnt werden. Ein einwandfreier Blindwert wird bei Verwendung von Butylcellosolve (III) statt II erhalten, weil mit III nicht die spezif. I-Farbe entsteht. (Analytic. Chem. 20. 858—59. Sept. 1948. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Prod. and Mark. Adm.) Fresenius. 6328

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**A. I. Shilin,** *Über die Zähflüssigkeit von Hochofenschlacken bei niedriger Temperatur.* An Hochofenschlacken mit ca. 37—43,5(%) $SiO_2$, 10—23 $Al_2O_3$, 23—28 CaO, 9—16 MgO, 0,5—1,3 $Fe_2O_3$, bis 1,4 FeO, bis 0,5 $TiO_2$, 1—1,6 MnO, 0,15—0,35 S trat die Kristallisation bei ca. 950° ein. Die vorherrschende Kristallphase war *Melilit.* Daneben trat noch *Gelenit,* das *CaAl-Silicat* u. *Pseudo-Wollastonit* auf. Die Kristallisation der Schlacke fing neben den Gasblasen an. Das Fließvermögen von geschmolzener Hochofenschlacke mit Schaumbldg. bei 950—1000° wird durch eine Verringerung der Zähflüssigkeit unter dem Einfl. von Wasserdämpfen erklärt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 293—94. 11/1. 1948. Uraler Ind. Kirow-Inst.) Hochstein. 6350

**H. Morrogh** und **W. J. Williams,** *Erzeugung von kugelförmigem Graphit in Gußeisen.* An verschied. Gußeisenschmelzen wurden Unterss. über den Einfl. eines Ce-Zusatzes auf das Gefüge, die Biege- u. Zugfestigkeit u. Härte u. Schlagfestigkeit von Probestäben mit 15—55 mm Durchmesser ausgeführt. Ferner wurde der Einfl. von S u. Si, des Durchblasens der Schmelze mit Gas u. des Impfens neben Ce-Zusätzen ermittelt. Die Unterss. ergaben, daß Ce-Zusätze zu untereutekt. Gußeisen nur Teilerfolge zeigten, während sie in übereutekt. Gußeisensorten Gefüge erzeugten,

die kugelförmigen (*nodular*) Graphit enthielten. Mit steigenden Ce-Beträgen zeigen die Festigkeitseigg. eine zunehmende Verbesserung. Erörtert wird der Einfl. von S auf die Ce-Behandlung. Ce ist ein Entschwefelungsmittel u. ein starker Carbidbildner. Eine seiner Hauptfunktionen bei der Erzeugung von kugelförmigem Graphit ist es, den S-Geh. des Gußeisens auf einen relativ niedrigen Wert zu verringern. Bei der Erstarrung der übereutekt. Gußeisen bildet sich ein kugelförmiges Gefüge. Der flockenartige (quasi-flake) Graphit bildet sich durch Zers. des weißen Eisen-eutektikums nach der Erstarrung. In der Nachbarschaft der übereutekt. Kügelchen wird der eutekt. Graphit auf den schon vorhandenen Kügelchen abgesetzt. Wenn die Anzahl der übereutekt. Kügelchen künstlich vergrößert wird, entsteht kein flockenartiger Graphit. Die mechan. Eigg. derartiger Gußeisen sind sehr gut. Ce kann zu Gußeisen in Form eines Mischmetalls zugesetzt werden u. die Behandlung muß kurz vor dem Abguß erfolgen. Ce geht beim wiederholten Einschmelzen verloren u. eine Umkehrung zu einer n. Graphitflockenbldg. tritt auf. Graue Gußeisensorten, die kugelförmiges Gefüge im Gußzustand besitzen, werden mit „*nodular cast irons*" bezeichnet. Diskussion. (J. Iron Steel Inst. **158**. 306—22. März, **160**. 21—29. Sept. 1948. Birmingham, British Cast Iron Research Assoc.)

HOCHSTEIN. 6402

**H. A. Young,** *Komplexe Desoxydationslegierungen für Gußstahl aus dem Elektroofen.* Verss. an Stahl mit 0,23(%) *C*, 0,55 *Mn*, 0,40 *Si*, 0,50 *Mo*, 0,035 *S* u. 0,030 *P*, das mit *Siliciumcarbid*, *Silicomangan*, *Ca-Si*, *Ca-Mn-Si* u. *Ferrolegierungen* behandelt wird. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 6. 189—94. 2/4. 12. 1948.) K. STEIN. 6410

**G. A. Lilliequist,** *Verwendung von komplexen Desoxydationslegierungen.* Bei Verwendung von 75%igem *Fe-Si* mit 1,5% *Al* wurde ein porenfreier Guß erzielt. Bei Verwendung von 99%igem *Si*, das prakt. kein Al enthielt, hatten die Gußstücke bei dem gleichem Si-Geh. im Stahl von 1% feine Hohlräume. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 6. 194 bis 98. 2/4. 12. 1948.) K. STEIN. 6410

**Paul E. Eubanks,** *Einflüsse von komplexen Desoxydationslegierungen auf mit Silicium beruhigten Stahl mit und ohne Zugabe von Aluminium.* Stahlgußstücke, die im grünen Sand vergossen wurden, waren mit Si beruhigt und zusätzlich mit Ca-Si, Ca-Mn-Si und Ti-Legierungen desoxydiert worden. Ein weiterer Zusatz von Al führt zu einer Verringerung der Einschlüsse und Verfeinerung des Gefüges. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 6. 199—207. 2/4. 12. 1948.) K. STEIN. 6410

**John N. Ludwig jr.,** *Verwendung von komplexen Desoxydationslegierungen.* Besprochen wird die Desoxydation mit *Ca* und seinen Legierungen, die Einschlüsse weitgehend vermeiden. Gute Ergebnisse wurden erzielt mit *Al* und *Ca-Mn-Si*, ebenso mit *Fe-Ti*. Diskussion, auch zu den 3 vorst. Reff. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 6. 208—12. 212—25. 2/4. 12. 1948.) K. STEIN. 6410

**A. M. Borsdyka,** *Über den Einfluß von Legierungselementen auf die Warmfestigkeit von Chromnickel-Austenit.* Für austenit. feste Legierungen des tern. Syst. Fe-Cr-Ni, wird der Einfl. der einzelnen Legierungsbestandteile auf die Kriechfestigkeit bestimmt. Es wird festgestellt, daß bei einer Legierung mit 20% Cr die Kriechfestigkeit bei 600 u. 700° durch ca. 8% Ni stark erhöht wird u. dann mit steigenden Ni-Gehh. konstant bleibt. Bei Legierungen mit gleichbleibendem Ni-Geh. von 15% u. zwischen 5 u. 25% schwankendem Cr-Gehh. ist der Einfl. auf die Erhöhung der Warmfestigkeit im $\alpha + \gamma$-Gebiet bei 600 u. 700° groß, im reinen $\gamma$-Gebiet (bei Cr-Gehh. über 10%) jedoch gering. Der Einfl. von 0,2—1,2% Ti auf die Kriechfestigkeit von Stahl mit 14 Cr u. 14 Ni oder 18 Cr u. 8 Ni ist nur gering; für den ersten Stahl steigt sie schwach an u. für den zweiten Stahl fällt sie ab (bei 600° relativ stärker als bei 700°). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **63**. 265—67. 21/11. 1948.) HOCHSTEIN. 6410

**N. A. Pletenewa, L. A. Schreiner** und **P. A. Rehbinder,** *Verfestigung von Aluminium bei spanabnehmender Bearbeitung im inaktiven und oberflächenaktiven Mittel.* Untersucht wird die Mikrohärte von Al in verschied. Tiefe (bis zu 4 mm) beim Bohren in unpolarem Petroleum sowie in Petroleum mit einem Zusatz von 0,25% Palmitinsäure. Hierbei wird festgestellt, daß die Mikrohärte beim Bohren im unpolaren Petroleum mit zunehmender Tiefe stark ansteigt, wenn auch der stärkste

Anstieg in einer Tiefe von 0 bis 1 mm auftritt. Beim Bohren in Ggw. eines oberflächenakt. Mittels jedoch bleibt die Mikrohärte unverändert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **62**. 653—55. 11/10. 1948. Inst. für physik. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Hochstein. 6446

**E. S. Greiner** und **W. C. Ellis**, *Die thermischen und elektrischen Eigenschaften von bearbeitbarem Titan.* Die Gitterkonstanten von Ti mit 99,9% Reinheit in der dichtgepackten hexagonalen Phase bei 25° sind: a = 2,9450 u. c = 4,6845 kX bei einem Achsenverhältnis c/a = 1,5907. Die Temp. der Umwandlung aus dem dichtgepackten hexagonalen zu dem körperzentrierten kub. Gefüge liegt nach elektr. Messungen bei 885°. Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient für das Gebiet von 30—200° ist $9{,}0 \cdot 10^{-6}$ je 1°. Der elektr. Widerstand bei 20° beträgt 55 Mikrohm-cm. Die thermo-elektr. Kraft von Ti ist im gesamten Temp.-Gebiet gering. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. **15**. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2466. 1—19. Sept. 1948. New York, N. Y., Bell Telephone Labors. Inc.) Hochstein. 6448

**G. B. Smith**, *„Kompressibilitätsfaktor". Entwicklung einer allgemeinen Formel.* Bei der Eignungsprüfung der Metallpulver für Fertigungen der allg. Pulvermetallurgie ist die Preßfähigkeit eine sehr wesentliche Eig., die in den verschied. Laborr. heute sehr uneinheitlich geprüft wird. An vielen Stellen bestimmt man den Zusammenhang zwischen Preßdichte D u. spezif. Preßdruck T. Vf. zeigt auf empir. Wege, daß zwischen diesen beiden Größen u. der Schüttdichte d der mathemat. Zusammenhang C. F. = $(D - d)/\sqrt[3]{T}$ besteht, wobei C. F. eine Konstante ist, die Vf. „Kompressibilitätsfaktor" nennt. Die Formel wurde aus Messungen an verschied. Eisenpulvern abgeleitet. Vf. zeigt, daß sie sich aber auch an Bronzepulvern bewahrheitet, u. zwar trifft dieses für spezif. Preßdrücke zwischen 1 u. 2,5 t/cm³ zu. Bei stärkeren Preßdrücken ist die nach der Formel berechnete Preßdichte deutlich größer als die gemessene. Außerdem gilt die Beziehung auch nur für ein u. dieselbe Preßform. Vf. schlägt vor, um die Messung der Preßfähigkeit in den verschied. Laborr. zu vereinheitlichen, ein bestimmtes Metallpulver oder Pulvergemisch als Standard zu verwenden u. die anderen Pulver unter Zugrundelegung seiner empir. Gleichung auf diesen Standard, dem ein fester Kompressibilitätsfaktor beigegeben werden müßte, zu beziehen. (Metal Ind. [London] **72**. 427. 21/5. 1948.) Fahlenbrach. 6474

**J. H. Whiteley**, *Verfahren zur Feststellung von Mangansulfid-Einschlüssen im Stahl.* Die polierte Probe wird auf einem mit einer frischen Lsg. von $AgNO_3$ getränkten Stoffstreifen vorsichtig hin u. her gerieben; hierdurch werden die MnS- (oder FeS-) Einschlüsse mit einem Teil des adsorbierten Ag überzogen, so daß sie unter einer guten senkrechten Beleuchtung mindestens so hell aussehen wie Ferrit. (J. Iron Steel Inst. **160**. 365—66. Dez. 1948. Consett Iron Co., Ltd.)
Fennel. 6482

**Jack Huebler**, *Forschungsergebnisse bei der Wärmebehandlung im Vakuum.* Die Wrkg. von adsorbiertem u. eingeschlossenem $H_2$, $N_2$ u. $O_2$ wurde bei *Eisen-* u. *Stahl*proben untersucht, wobei diese im Vakuum (I) u. in verschied. Glühatmosphären behandelt wurden. Beim Graphitisierungsglühen von Tempereisen ist I-Anwendung am besten, hochprozentige $H_2$-Atmosphäre auf jeden Fall zu vermeiden. Diffusionsglühungen an Stahl im I bzw. $N_2$ ergaben, daß $N_2$ die C-Diffusion nicht beeinflußt. Nach einer neuen Formel kann die C-Verteilung nach jeder Diffusionsperiode berechnet werden, wenn der C-Gradient zuvor bekannt ist. Bei Cementationsverss. in 96,4(%) $N_2$ u. 3,6 Propan mit vor- u. nachheriger I-Behandlung zeigte sich, daß die Wrkg. der KW-Stoffe bei der Fe-Carbidbldg. nicht von einer katalyt. Wrkg. des $O_2$ abhängt. Unberuhigte Tiefziehstähle wurden durch $H_2$-Extraktion im I nur unbedeutend weicher u. duktiler. Bei infolge starken Beizens hohen $H_2$-Gehh. ist die Wrkg. der I-Behandlung erheblich. Körnigglühen, Härten u. Anlassen im I bzw. in *RX*-Gas (20[%] CO, 40 $H_2$ u. 40 $N_2$) ließen keine Unterschiede erkennen. Bei Stahlfedern, die ölgehärtet u. anschließend kaltgehärtet (shotblasting) wurden, bewirkte das Erhitzen auf Härtetemp. im I keine Erhöhung der Dauerfestigkeit. Dasselbe zeigte sich bei *Be-Cu*-Ventilfedern, wenn die Ausscheidungshärtung im I vorgenommen wurde. (Ind. Engng. Chem. **40**. 825—31. Mai 1948. Toledo, Ohio, Surface Combustion Corp.) Pahl. 6492

**O. Kubaschewski**, *Diffusion in Metallen.* (Vgl. C. **1949**. I. 425.) Zusammenstellung von z. T. bislang unveröffentlichten deutschen Arbeiten aus den Jahren *1939—1946* über die quantitativen Verff. zur Messung der Diffusionsgeschwindig-

keit in Metallen, über Ergebnisse von Diffusionsmessungen, Diffusion in Stählen u. ihre prakt. Anwendungen, über den Diffusionsmechanismus bei der Zunderung u. die Diffusion bei Durchgang von Gleichstrom („Elektrolyse" von Legierungen). (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939 bis 1946. 31. 106—15. 1948. Stuttgart, Techn. Hochschule.) Hochstein. 6492

**G. Hunold,** *Lötversuche an Leichtmetallstromschienen.* Bei Oberleitungsstromschienen aus Al-Mg-Si (*Pantal*) hat sich Hartlösung bewährt, während Schweißungen durch die Biegebeanspruchung beim Auf- u. Abwickeln zu Rissen u. Brüchen führten. Durch Verwendung niedrigschmelzender Lote, Schrägstöße u. Verstiftungen der Enden unter Verwertung der Preßanfänge (0,5—1 m) ließen sich brauchbare Verbb. erzielen. Die Lötung verschlechtert das Korrosionsverh. nicht. (Technik 3. 535—36. Dez. 1948.) Katz. 6504

**Hans Spiller,** *Zur geschichtlichen Entwicklung der Schweißtechnik.* Geschichtlicher Überblick über die Schweißtechnik bis zu den neuesten Verff., beginnend mit der Jahrhunderte alten Feuerschweißung im Schmiedefeuer u. der anschließenden Verb. von Eisenteilen durch Löten. (Glasers Ann. 72. 97—101. Juli 1948. Berlin.) Werner. 6506

**B. L. Scheikin** und **W. L. Zegelski,** *Schweißen von Hochöfenmänteln.* Auf Grund durchgeführter Schweiß- u. Montagearbeiten des Mantels eines Hochofens wurde festgestellt, daß beim Schweißen Elektroden mit Umhüllungen zu verwenden sind, die ein Schweißen in allen Lagen mit Wechselstrom u. eine Naht mit hohen mechan. Werten ermöglichen. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 9. 1—5. Sept.) R. Richter. 6506

**Je. M. Lapitzkaja** und **I. N. Gerassimenko,** *Untersuchung einiger Elektrodenmarken für das elektrische Bogenschweißen von Эя1-T-Stahl.* Der Zusatz von Ti zum Elektrodendraht kann nicht die Stabilität des aufgeschmolzenen Metalls gewährleisten, da das *Ti* prakt. vollständig verdampft. Das durch Elektroden, die keinen Stabilisator enthalten, aufgeschmolzene Metall hat eine Neigung zur intrakristallinen Korrosion. Der Zusatz von *Mo* vermindert diese Neigung, indessen unterliegt das mit diesem Zusatz aufgeschmolzene Metall gleichfalls einer interkristallinen Korrosion, falls es 2 Stdn. auf 650° erhitzt u. dann langsam abgekühlt wird. Das durch Elektroden, die als Stabilisator *NC* enthalten, aufgeschmolzene Metall hat weder als solches noch nach dem Erhitzen auf 650° u. anschließender Abkühlung Neigung zur interkristallinen Korrosion. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 9. 12—14. Sept.) R. Richter. 6506

**Rolt Hammond,** *Geschweißte Rohrleitungen.* Vf. gibt einen Überblick über die in der Anwendung von Schweißverbb. beim Legen von Erdöl- u. Erdgasleitungen gemachten Fortschritte. Die hierbei angewendeten Arbeitsmethoden u. benutzten Elektroschweißaggregate werden näher beschrieben. Die Erfahrungen der Anglo-Iranian Oil-Co. mit geschweißten Rohrleitungen im Iran werden bes. hervorgehoben. (Petroleum [London] 11. 245—49. Nov. 1948.) Ehmcke. 6506

**L. H. Park,** *Die Anwendung der Widerstandsschweißung auf die Metallblechverarbeitung.* Stand der Verf.-Technik beim Widerstandsschweißen, Widerstandslöten u. elektr. Nieten. (Sheet Metal Ind. 25. 2487—98. Dez. 1948.) Gerhard Günther. 6506

**N. Krjukowski,** *Behandlung der Komponenten bei der Herstellung dickumhüllter Elektroden für elektrisches Schweißen.* Es werden die einzelnen technol. Behandlungsstufen (Trocknung, oxydierendes Glühen, Abschreckung, Grob-, Mittel- u. Feinzerkleinerung, Passivierung u. Siebung) der erzmineral. Rohstoffe u. der Ferrolegierungen als Bestandteile von Elektrodenumhüllungen für elektr. Lichtbogenschweißung erörtert. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 12. 6—8. Dez.) Hochstein. 6506

**T. P. Hoar,** *Reinigen von Eisen und Stahl-Oberflächen. Einige grundsätzliche Betrachtungen mit besonderer Berücksichtigung der Emaillierung.* Vf. behandelt die an sich bekannten Verff. der Entfettung der Beizung u. der Spülung im Hinblick auf die stattfindenden chem. Vorgänge. Bes. wird dabei auf die Reinigung von Gußeisen eingegangen, dessen einwandfreie Reinigung auch auf chem. Wege möglich sei. Bei stark verölten Teilen kann Abbrennen Oberflächenhärtung verursachen. Für die Entfettung werden die Verwendung von chlorierten KW-stoffen als Tauch- oder Dampfbäder, die anorgan. Entfettungsmittel u. die elektrolyt. Meth. behandelt. Beim Beizen wird bes. auf die Rolle des entstehenden $H_2$ hingewiesen, der die mechan. Eigg. u. die Haftfestigkeit des Emails un-

günstig beeinflussen kann. Sehr wichtig ist gutes Nachspülen mit laufendem kaltem Wasser. Es folgt eine Neutralisierung in schwach alkal. Lösung. Um die Haftfestigkeit des Emails zu erhöhen, ist ein Tauchen in eine $NiSO_4$-Lsg. von Vorteil. Email verbindet sich leichter mit der dünnen Ni-Haut, diese diffundiert während der Emaillierung in das Fe ein. Gußeisen kann einwandfrei in einer $CrO_3$-HF haltigen $H_2SO_4$ gebeizt werden. —Diskussion. (Sheet Metal Ind. 25. 1805—08. 1826. Sept. 2475—84. Dez. 1948.) J. Fischer. 6512

**P. D. Liddiard**, *Theorie und Praxis der Metallentfettung in wäßrigem Medium.* (Vgl. C. 1948. I. 1448.) Nach Erörterung der in der Praxis auftretenden Verunreinigungen werden die theoret. Voraussetzungen der Entfettung u. die dazu geeigneten Alkalien u. oberflächenakt. Substanzen sowie die sich bei der Entfettung ergebenden Nachteile, z. B. Angriff der Oberfläche u. deren Verhütung, besprochen. Die elektrolyt. Entfettung wird erwähnt. (Chem. and Ind. 1948. 435—37. 10/7. Glacier Metal Co.) Neu. 6512

**Edwin D. Martin**, *Automatisches Beizen von Stahlbändern.* Nach einer Betrachtung über die geschichtliche Entw. des Beizens von Fe werden einige halb- u. ganzautomat. Beizanlagen beschrieben. Vorwiegend wird $H_2SO_4$ als Beize verwendet. Die Konz. liegt zwischen 6 u. 26%, die Temp. ist 90—100°. Die Zunahme von $FeSO_4$ wird bis zu 300 g/Liter gesteigert, entsprechend einer Badschwere von 22—25° Be. Die Beizlsg. ist dann inaktiv. Der Verbrauch beim reinen Beizprozeß beträgt 15—31 kg $H_2SO_4$ 60° Be je t Fe, der durchschnittliche Beizverlust beim Fe 0,75%. Die Durchlaufgeschwindigkeit der Bänder ist 30—90 m/Min. Bezüglich des Aufbaues der Oxydschichten wird auf das Diagramm von Pfeil u. auf die Arbeit von Winterbottom u. Reed verwiesen. Danach ist nur die Ferrophase in Säure löslich. Um den Beizvorgang zu erleichtern, ist es zweckmäßig, das hocherhitzte Fe schnell auf 575° abzukühlen, damit eine eutektoide Umsetzung in der Ferrophase zu $Fe_3O_4$ u. Fe stattfinden kann. Die Temp.-Regelung soll so sein, daß ein möglichst fein verteiltes Fe entsteht. Es darf nicht koagulieren, wodurch die Beizgeschwindigkeit stark gehemmt werden würde. Die Koagulierung findet statt, wenn längere Zeit auf 400—570° erhitzt wird. Entsprechend der elektrochem. Theorie der Elementbldg. von Hoare wird bei dem Beizen $Fe_3O_4$ zu FeO reduziert. Ist das therm. ausgeschiedene Fe koaguliert, wird zwangsläufig auch die Bldg. von Elementen verringert. Wird die Abkühlung unter Ausschluß von Luft vorgenommen (Tauchen in W. zur Erzeugung von Wasserdampf), so wird die Beizgeschwindigkeit von 30 auf 90 m/Min gesteigert. Nach Literaturangaben soll das Beizoptimum bei 20% bzw. 16 Vol % $H_2SO_4$ u. einer Temp. von 82—93° erreicht sein. Eingehende Verss. des Vf. haben gezeigt, daß die Beizaktivität einer stärkeren Säure (über 18 Vol %) bei einer hohen Temp. (über 88°) verschieden ist von der bei einer schwächeren Säure (unter 11 Vol %) bei der gleichen Temp. Es wird eine Abhängigkeit zwischen $FeSO_4$ u. der Säurekonz. angenommen. Vf. nimmt an, daß bei höheren Säuregraden ein hydratisiertes $SO_4$-Ion existiert, das im Gleichgewicht zu $SO_4$ steht. Das Gleichgewicht verschiebt sich nach der Hydratseite bei steigender Temp., Acidität u. steigendem $SO_4$-Iongehalt. Dadurch wird die H-Ionenkonz. u. die Beizaktivität wenig durch das $FeSO_4$ beeinflußt. Aus durchgeführten Verss. geht hervor, daß bei hohem Säuregeh. u. hoher Temp. der $FeSO_4$-Geh. keinen Einfl. auf die Beiz- u. damit auf die Durchlaufgeschwindigkeit hat. Bei über 78 g Fe/Liter kristallisiert $FeSO_4$ als Monohydrat aus. Der Angriff auf die Oxydschicht ist unabhängig von der Säurekonzentration. Der Säureverbrauch je t Fe ist 14,5 kg $H_2SO_4$ (60° Be). Weitere Verluste erhöhen den Verbrauch auf insgesamt 32,9 kg. Eine Kontrolle der Säure ist nicht wesentlich. Für die Aufbereitung der $FeSO_4$-Lsg. hat sich das folgende Verf. bewährt: Die Lsg. mit 18% Säure u. 66 g Fe/Liter wird eingedampft; die Säurekonz. wird durch die Zugabe von neuer Säure auf ca. 32 Vol-% gebracht u. das Ganze auf 105° erhitzt; das auskrist. Salz wird abfiltriert; die verbleibende Lsg. wird verdünnt; sie enthält 23,5% Säure u. 14 g Fe/Liter u. wird wieder zum Beizen verwendet. (Blast Furnace Steel Plant 36. 825—32. Juli 942—49. Aug. 1089—94. Sept. 1948. Chicago, Ill. Inland Steel Co.) J. Fischer. 6512

**L. G. Gindin** und **R. Ch. Ssils**, *Über den Schutz des Kupfers gegen Korrosion durch Schwefellösungen mittels Anthrachinon.* Cu-Scheiben, die 5—6 Tage mit einem Schmirgeltuch bis 0000 poliert waren, zeigten in Bzl.-Lsgg. mit 0,108% S und 0,206% *Anthrachinon* (I) im Laufe bis zu 1 Jahr keine Anzeichen von Korrosion. Auch Cu-Scheiben, die 3 Stdn. in 50° warmer Lsg. gehalten waren, bleiben länger als 150 Tage korrosionsfrei. Die zeitlich beschränkte Wrkg. wird dahin erklärt, daß

sich auf dem Cu eine monomol. Schicht von I ausbildet, die dem S den Zutritt zum Cu versperrt. Unter prakt. Bedingungen wird dieser Zustand durch Schaffung der Vorbedingungen für die Bldg. eines möglichst gleichmäßigen Oxydhäutchens wesentlich erleichtert. 5—6 Tage polierte Scheiben zeigten unter den angegebenen Bedingungen 150 Tage und länger keine Korrosion, während nur einige Min. polierte Scheiben sofort korrodierten. Das Vorhandensein des Oxydhäutchens ist jedoch nicht unerläßlich. Auch nur einige Min. polierte Scheiben korrodierten in mehr als 150 Tagen nicht, wenn sie 2 Stdn. in 25 ml einer Lsg. mit 0,225% I gehalten wurden und darauf eine die gleiche Menge I und 0,229% S enthaltende Lsg. hinzugegeben wurde. Eine lange in einer konz. Lsg. von I gehaltene Cu-Scheibe korrodierte jedoch rasch bei Einbringen in eine I-freie S-Lsg., weil in diesem Falle eine Desorption von I einsetzt. Da der S-Angriff auf das Cu, wenn auch gegebenenfalls erst nach langer Zeit in jedem Falle stattfindet, so wird die Wrkg. von I nicht als echte Inhibitorwrkg., sondern als Immunisierung angesprochen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 685—88. 21/12. 1948. Allunions-Inst. für Flugzeugmaterialien.) Förster. 6512

**Israel Epelboin** und **Claude Chalin**, *Elektrischer Widerstand der Zelle für elektrolytisches Polieren und die Oberfläche der Anode.* (Vgl. C. 1948. E. 2871, Syst. Nr. 6512.) Aus früheren Unterss. über die optimalen Bedingungen des elektolyt. Polierens bei Änderung des elektr. Widerstandes der Zelle folgern Vff., daß man bei einer genügend kleinen Anodenoberfläche Strom-Spannungskurven mit einem horizontalen Abschnitt erhält. Bei *Pb* in Bädern von Überchlorsäure — Essigsäureanhydrid ergab sich, daß für vorgegebenes Bad u. vorgegebene Kathode der horizontale Abschnitt der Kurve um so ausgeprägter war, je kleiner die Anodenoberfläche war. Diese Beziehung zwischen Anodenoberfläche u. Widerstand der Zelle konnte auch mit anderen Methoden nachgewiesen werden. Eine analoge Beziehung konnte für die Änderungen des Zustandes der Anodenoberfläche infolge mikrogeometr. Modifikationen festgestellt werden. Bei zunächst steigender, dann abnehmender Spannung zeigte die Strom- Spannungskurve eine Abnahme des Badwiderstandes infolge Angriffs durch Korrosion bei erhöhten Spannungen. Wurde bei den Messungen bei genügend kleiner Anodenoberfläche gerührt, dann ließ sich eine Abnahme des elektr. Widerstandes der Zelle nachweisen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 835—36. 27/10. 1948.) Gottfried. 6514

**A. I. Gerschewitsch, T. A. Michailowa** und **D. O. Slawin**, *Elektrolytisches Polieren metallographischer Schliffe.* Zum elektrolyt. Polieren von *Stahl*schliffen wird eine Vorr. empfohlen, die bei niedrigen Spannungen von 6—12 Volt die Erzeugung hoher Stromdichten bis zu 800 Amp./dm² gewährleistet. Die Unters.-Ergebnisse lassen erkennen, daß das Verf. der elektrolyt. Behandlung von Schliffen aus nichtrostendem *Stahl* u. *Gußeisen* nach voraufgehender Behandlung auf grobem Schmirgelpapier Nr. 1 in der Laborpraxis mit Erfolg verwendet werden kann. Hierbei kann das Polieren der Schliffe mit ihrem Ätzen vereinigt werden. Jedoch kann auch das Schleifen u. Ätzen voneinander getrennt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1437—38. Dez. 1948. Allunions-Wiss. Forschungsinst. des chem. Maschinenbaus.) Hochstein. 6514

**J. A. Wettergreen**, *Elektrochemisches Putzverfahren für große Stahlgußstücke.* Das auf 400° vorgewärmte Gußstück wurde als Kathode in ein geschmolzenes NaOH-Bad von 400—450° eingehängt u. 3 Min. bei 2200 Amp. von anhaftendem Fett u. Öl gereinigt. Dann wurde umgepolt u. bei 6—7 Volt u. 4000 Amp. 2 Stdn. behandelt. Da diese Zeit noch nicht ausreichte, wurde weitere 2,5 Stdn. behandelt. Das Gußstück, welches starke Anbrennungen von Formsand aufwies, war nach der Behandlung sauber. Das Verf. bietet daher gegenüber dem normalen Putzen große Vorteile. (Amer. Foundryman 13. Nr. 4. 120—24. April 1948. Schenectady, N. Y. General Electric Co.) Krämer. 6514

**D. R. Dhingra, G. N. Gupta** und **M. G. Gupta**, *Die Elektroplattierung auf nichtleitenden Oberflächen.* Unters. verschied. Möglichkeiten zum Leitendmachen von Nichtleitern u. Vers., eine Meth. zu finden, die für alle Nichtleiter geeignet ist. Sie besteht darin, die Oberflächen mit $SnCl_2$-Lsg. zu sensibilisieren u. mit einem Ag-Überzug aus einer alkal. Ag-Lsg. zu versehen. Dextrose dient als Red-Mittel, Formaldehyd gibt leicht schwarze Flecken. Danach wird in einem verd. Cu-Bad 30—60 Sek. vorverkupfert. In einem n. saurem Cu-Bad wird dieser Überzug verstärkt. Die Abscheidungsbedingungen des Cu richten sich nach der Art des zu verkupfernden Werkstoffs. (J. Indian chem. Soc. 11. 123—38. 1948. Kanpur, U. P. General Res. Sect. H. B. Techn. Inst.) J. Fischer. 6514

**J. Barrington Stiles**, *Metallische Überzüge im Gießereiwesen.* Gespritzte Metallüberzüge können in der Gießerei zur Erzeugung einer Schutzschicht auf Modellen zur Reparatur u. zum Auflegen einer Schicht auf fehlerhafte Stücke benutzt werden. Al u. Zn auf Stahl wirken anod., kathod. Elemente wie Pb u. Sn sind nur bei absolut dichtem Überzug ein Schutz. Cu in 0,12 mm Stärke wird auf Kernkästen aufgespritzt, damit die Kerne sich gut vom Kasten lösen. Auch für Modelle hat das sonst als weich betrachtete Cu gutes Verh. gezeigt. Kathod. Überzüge müssen sehr dick sein, Holz- oder Gipsmodelle können in gleicher Weise geschützt werden. Gußeisen wird gegen Oxydation bei hohen Tempp. durch Al-, Cr-Ni- oder Al-Schichten auf Cr-Ni-Grundüberzug geschützt. Reparaturverff. sind vor allem auf Oberflächenschäden beschränkt. Auf die trockene, fettfreie, rauhe Oberfläche von Holz, Papier, Gips, Beton usw. wird oft ohne Vorbehandlung gespritzt. Al-Überzüge können auf Stahl u. Gußeisen durch Glühen bei 750° durch Diffusion gebunden werden. Voraussetzung für mechan. haftende Schicht ist bei metall. Werkstoffen eine Verzahnung mit der Oberfläche. Dies wird erreicht: Durch Sandstrahlen, evtl. mit Tonerde oder Carbiden bei gehärteten Werkstoffen; durch Einarbeiten von Nuten bei weichen Werkstoffen (amerikan. *Metco*-Verf.); durch Abfunken der Oberfläche mit Wechselstrom primär 220 Volt, 14 Ampere, sekundär 9 Volt, 340 Ampère zwecks Aufrauhung; durch Beheizung mittels Brenner wird nach dem Spritzen die Bindung hergestellt, vor allem für verschleißfeste Überzüge. Bei Behandlung der physikal. Eigg. wird darauf hingewiesen, daß die Härte an den Grenzen aufgespritzter Körner weniger als halb so hoch liegt wie in Kornmitte. Diskussion, vor allem der Anwendungsmöglichkeiten. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. A 202—A 210. 1947/48.)
Krämer. 6516

**J. H. Nelson**, *Herstellung von Überzügen im Vakuum.* Zur Herst. von dünnen Überzügen auf Spiegeln, Linsen, Kondensatoren, werden zwei neue Verff. industriell angewendet: 1) „*Sprüh*"-Prozeß: bei einer elektr. Entladung in einem Gas mit einem Vakuum von 0,1 mm Hg schlägt sich das Kathodenmaterial auf Gegenstände in der Nähe der Kathode nieder; Vorteil: Große Maßhaltigkeit des Nd.; Nachteil: sehr langsamer Prozeß, nur anwendbar zum Niederschlagen von Metallen, bes. Edelmetallen. 2) „*Verdampfungs*"-Verf.: bei einem Hochvakuum von 0,001—0,0001 mm Hg schlagen sich die Moleküle einer über den Schmelzpunkt erhitzten Substanz, z. B. Al, Zn, Calciumfluorid, auf Gegenständen in der Nähe nieder, weil die mittlere freie Weglänge der Moleküle erst bei diesem Hochvakuum groß genug ist. Sie beträgt z. B. bei einem Gasdruck von 0,0001 mm Hg 25 in. (635 mm) u. von 0,001 mm Hg 2,5 in. (63,5 mm). Vorteil: große Niederschlagsgeschwindigkeit, Verwendung der verschiedensten Substanzen zum Niederschlagen u. Massenproduktion; Nachteil: hohe Kosten zur Herst. des Hochvakuums, geringere Maßhaltigkeit des Überzuges. (Metal Ind. [London] 73. 343—45. 29/10. 369—71, 373. 5/11. 1948.)
Hilgers. 6516

**G. Zeunert**, *Wesen und Anwendung des Metallspritzens.* Überblick. Behandelt werden das Wesen der Spritzschicht, das Verspritzen von Zn, Sn, Al, Stahl u. besonderer Metalle, gasbeheizte u. Elektro-Spritzpistolen. (Z. Ver. dtsch. Ing. 90 [N.F.] 341—42. Nov. 1948.)
Habbel. 6516

**J. Püschel**, *Spritzverstählen — ein Gebot der Stunde!* (Vgl. C. 1948. II. 441.) Kurze allg. Übersicht über die Bedeutung des Verf. u. seine Anwendungsmöglichkeiten. (Techn. Handwerk 3. 89. Juni 1948.)
Klever. 6516

**H. Silman** und **M. F. E. Fry**, *Bleiplattierung auf Aluminium-Bronze.* Der Rotor einer Paraffinpumpe, der aus Al-Bronze mit 10—12 (%) Al, 4—6 Ni, 4—6 Fe, 1,0 Mn, Rest Cu besteht, wird durch einen Sn- u. Pb-Sn-Überzug gegen Korrosion bei hoher Beanspruchung u. genauer Einpassung geschützt. Behandlung: Der Rotor ist in den galvan. Bädern waagerecht eingespannt; die reinen Pb-Anoden (Cu unter 0,08%) hängen senkrecht; Entfettung in Trichloräthylen, kathod. Reinigung in heißer alkal. Lsg., Eintauchen ins Ätzbad (30 [Vol%] $HNO_3$, 40 $H_2SO_4$, 30 $H_2O$). Herst. des Zinn-„Hauches" im Natriumstannat-Bad [72—96 g Natriumstannat/Liter, 30 g Na-Acetat/Liter, 12 g NaOH/Liter, 60°, nicht über 20 Amp./sq. ft. (215 Amp./m²)], nochmaliges Tauchen in die Ätzslg. nochmaliger Sn-Hauch von 0,00005 in (0,00127 mm), Abkühlung auf Raumtemp. in fließendem W., Pb-Plattierung im Fluorborat-Bad (300 g bas. Bleikarbonat/Liter, 480 g Fluorwasserstoffsäure von 40% HF/Liter, 212 g Borsäure/Liter, 10 Amp./sq. ft. (107 Amp./m²), nochmaliger Sn-Überzug bei 65°, 2 std. Eintauchen in Mineralöl bei 160—165° (beim Eintauchen nur 120°) zum Eindiffundieren des Sn ins Pb. (Metal Ind. [London] 73. 48—50. 16/7. 1948.)
Hilgers. 6516

**H. Silman,** *Die Verbleiung von Lageroberflächen aus Bronze für Hochdruck-brennstoffpumpen.* Durch die Verbleiung des Bronze-Rotors für Brennstoffpumpen von Gasturbinen (10—12 [%] Al, 4—6 Nd, 4—6 Fe, 1 Mn, Rest Cu) kann die Lebensdauer verlängert werden. Nach dem Entfetten u. Beizen in 40 (Vol.%) $H_2SO_4$, 30 $HNO_3$, 30 $H_2O$ bekommt der Rotor einen dünnen Zn-Überzug (1,2 $\mu$) aus einem Stannatbad. Wenn der Überzug nicht einwandfrei ist, muß er entfernt u. wieder neu aufgetragen werden. Verbleit wird im Fluorboratbad nach Gray u. Blum (10 $\mu$). Danach erfolgt wieder eine Verzinnung (1,2 $\mu$). In einem Ölbad aus neutralem Mineralöl werden die Mattschichten 2 Std. lang bei 160—165° erhitzt. Höhere Diffusionstempp. erzeugen schädliche Spannungen in der Oberfläche. Nach Beendigung wird gut entfettet u. das Teil geläppt. Für Pumpen bei höheren Tempp. wird Versilberung empfohlen. (J. Electrodepositors' techn. Soc. 23. 43—58. 1947 bis 1948.) J. Fischer. 6516

**J. W. Cuthbertson,** *Die Abscheidung von Speculum. Speculum* ist eine Cu-Legierung mit 40—50% Sn. Die Ndd. sind sehr feinkörnig mit einer Härte von 450 Vickers u. guter Abriebfestigkeit. Die Dehnbarkeit ist gering, das Reflexionsvermögen 70% bezogen auf Ag, die Anlaufbeständigkeit sehr gut, besser als bei Ag. *Speculum* dient deshalb als Ersatz für Ag bes. für Bestecke. Die Abscheidung erfolgt aus alkal. Cyanidlsg., z. B. 40 (g/Liter) Sn (als Stannat), 8 Cu (als CuCN), 16 freies NaCN, 15 freie NaOH. Als Badbehälter genügen Fe-Wannen. Glasauskleidungen sollen nachteilig sein. Legierungsanoden sind fast unlöslich. Die Einzelanoden Cu u. Sn werden getrennt polarisiert, um bes. das Sn zu zwingen, als Stannat in Lsg. zu gehen. (Spannung: Sn 3—5 V, Cu 2—3 V). Die Stromverteilung soll Sn : Cu = 3 : 1 sein. Die Badtemp. ist 65°, die Stromdichte 2,5 A/dm². Ein einwandfrei wirksamer Glanzzusatz ist noch nicht gefunden worden. Früher sind 80 g/Liter Rochellesalz vorgeschlagen worden. Scheidet sich *Speculum* ohne Zusatz glänzend ab, so ist das ein Anzeichen dafür, daß der Cu-Anteil im Nd. zu hoch ist. J. Electrodepositors' techn. Soc. 23. 143—50. 1947/48.) J. Fischer. 6516

**W. H. Sawyer,** *Die Praxis der Abscheidung von Speculum.* Berichtet wird über Arbeitsbedingungen, die Überwachung u. die möglichen Fehlerquellen. (J. Electrodepositors' techn. Soc. 23. 151—62. 1947/48.) J. Fischer. 6516

**E. W. Wilson,** *Bemerkungen über die Glanzversilberung. Alpaka* wird in NaOH-Lsg., *Britannia* in KOH-Lsg. entfettet. Die üblicherweise folgende Beize in $HNO_3$- $H_2SO_4$-Gemisch rauht die Oberfläche zu stark auf. Deshalb muß Beizen in 10 %ig. $H_2SO_4$ genügen. Danach wird 2 Min. lang in einem alkal. Phosphatbad behandelt. Nach der Verquickung folgt eine *„strike"-Versilberung* (7—9 g/Liter Ag u. 500% freies Cyanid). Dann folgt die eigentliche Versilberung. Als brauchbare Glanzzusätze werden empfohlen: 1. $CS_2$. Ausgangslsg. 28 g $CS_2$ mischen mit 56 g Äther u. ca. 1 Liter Ag-Lsg. Innerhalb 7—14 Tagen tägl. Schütteln, dann vom Ungelösten scheiden. Je 100 Liter Bad vorher 7,5 g dieser Lsg. zugegeben. 2. Zusatz von R. Weiner (6 g Selenit mit *Grünau 1005*, einem Kondensationsprodukt einer Eiweißverb. mit einer Fettsäure). Stromdichte 2—3 A/dm². Badbewegung erhöht den Glanz. (J. Electrodepositors' techn. Soc. 23. 139—42. 1947/48.) J. Fischer. 6516

**F. Kliefoth,** *Die Verschleißfestigkeit verchromter Zylinderbüchsen im Ackerschlepper.* (Motortechn. Z. 9. 91—93. Nov./Dez. 1948.) Fennel. 6518

**E. Nachtigall,** *Stand der Oberflächenschutzbehandlung der Leichtmetall-Legierungen.* Vf. gibt einen Überblick über alle Verff., die zum Schutz von Al- oder Mg-Legierungen geeignet sind u. die sich bewährt haben. (Arch. Metallkunde 2. 194—97. 15. 11. 1948.) J. Fischer. 6528

**H. R. Baker und W. A. Zisman,** *Polare Inhibitoren. Theorie und Eigenschaften.* Es werden die verschied. Erscheinungsformen diskutiert, die bei der Adsorption von polaren Lsgg. durch nichtpolare oder schwach polare Lösungsmm. auftreten. Der Mechanismus der Rostverhinderung durch einige polare Verbb. wird auf Eigg. der adsorbierten Moll. bezogen, wie hydrophob. Eigg., Adsorptionsenergie, Einfl. der Temp., ster. Behinderung, Durchdringung der Monoschicht durch Wasser-Moll. u. Löslichkeit der Monoschicht in Wasser. Zur Auswertung der Ergebnisse wurden mehrere reine KW-Stoffe, mehrere chlorierte KW-Stoffe, eine Gruppe von aliphat. Diestern, einige Polyalkylglykol-Derivv. u. verschied. Typen von Silikonen untersucht. (Ind. Engng. Chem. 40. 2338—47. Dez. 1948. Washington, Naval Res. Lab.) J. Fischer. 6538

**P. H. de Villiers,** *Korrosion. Mit besonderem Hinblick auf die chemische Industrie.* Der 1. Teil enthält eine allg. Erörterung der Begriffe „trockne" u. „feuchte" Korrosion sowie der Erscheinungen, durch die die Korrosion sich bemerkbar macht

u. beeinflußt wird. Im 2. Teil behandelt Vf. die Korrosion von Fe, Cu, Pb, Al, Ta, Ag, Mg, Sb u. Cr-Ni-Stahl. Im 3. Teil wird bes. die Bedeutung der Korrosionsbeständigkeit von Legierungen als Baustoffe erörtert. Es werden die Cr-Ni-Stähle, Bronzen u. Si-Legierungen mit mehr als 14% Si erwähnt. Von den Nichtmetallen werden erwähnt das gegen HF beständige Phosphatglas, die Silikone, die verschied. künstl. Kautschukarten, sowie das Imprägnieren von Holz mit Harzlösungen. Abschließend wird kurz auf die Schutzwrkg. von metall. u. organ. Überzügen eingegangen u. die Bedeutung von Inhibitoren als Mittel zur Korrosionsverhinderung gestreift. (South African ind. Chemist **2**. 53—58. März. 71—75. April. 85—90. Mai. 1948. Somerset West, Cape Explosives Workes Ltd.) J. Fischer. 6538

**T. H. Rogers**, *Der Einfluß von Mikro-Organismen auf die Korrosion von Metallen.* (Vgl. J. Inst. Metals **75**. [1948.] 19.) Die Korrosion von Metallen durch Bakterien, Pilzen u. anderen lebenden Mikroorganismen kann hervorgerufen werden durch die lokale Bldg. von $CO_2$, $H_2S$ u. organ. u. anorgan. Säuren u. das Anwachsen der organ. Substanz durch die Umwandlung (Metabolismus) der Bakterien, welches als Beschleuniger der Korrosionsrk. wirkt (Produktion von reversiblen Oxydations- u. Reduktions-Systemen u. „Oxydträgern"), gleiche Fälle wie die anaerob. Korrosion an Fe, hervorgerufen durch die Tätigkeit von sulfatreduzierenden Bakterien, bei denen die Korrosionsrk. ein Bestandteil des metabol. Zyklusses der Bakterien ist. Gewisse Bakterien, die sich an der Messingoberfläche ansiedeln, werden durch das Inlösunggehen des Cu in ihrem Wachstum gefördert. Zur Bekämpfung des Einfl. der Bakterien auf die Korrosion ist die Verwendung spezieller Farben oder Chlorzugabe mit u. ohne $NH_3$ möglich, am besten aber die Entw. widerstandsfähiger Legierungen. (Metal Ind. [London] **73**. 403—05. 19/11., 432—33. 26/11. 1948.) Hilgers. 6538

**R. B. Donworth**, *Konstruktion und Materialzusammensetzung als Faktoren für die Kesselkorrosion.* Vf. gibt einen Überblick über die Materialien, die für die Konstruktion von Dampfkesseln verwendet werden. Es wird bes. auf die schädlichen Einfll. hingewiesen, die es notwendig machen, daß für die einzelnen Phasen des Kreislaufes die geeigneten Metalle verwendet werden. Eine geeignete Konstruktion kann die Ansammlung von angreifenden Kondensaten verhindern. (Blast Furnace Steel Plant **36**. 1236—39. Okt. 1948.) J. Fischer. 6538

**K. Wickert** und **J. Kroll**, *Die Absorption von molekularem Sauerstoff an Eisen-III-hydroxyd in Wasser.* Nach Unterss. der Vff. wird in W. mol. gelöster $O_2$ durch ausflockendes $Fe(OH)_3$ absorptiv gebunden. Die absorbierte $O_2$-Menge nimmt dabei mit zunehmender Fällungs- bzw. Absitzzeit zunächst zu, bis sich nach einiger Zeit (etwa 100 Stdn.) ein Gleichgewichtszustand einstellt; die entsprechende Kurve verläuft dementsprechend parabol. u. nach etwa 100 Stdn. asymptot. zur Zeitachse. Durch diese Eig. von gefälltem $Fe(OH)_3$, die in gleicher Weise auf gebildeten Rost zutrifft, gewinnt die Sauerstoffkorrosion von Eisen in W. ein neues Gesicht. Die ablaufenden Korrosionsvorgänge werden an Hand der $N_2$-$O_2$-Kette mit eisernen Elektroden eingehend diskutiert. Die kathod. Auflösung des Eisens findet hiernach im Gegensatz zu den Anschauungen von Evans u. seinen Anhängern eine einfache Erklärung. Die von den Vff. geschaffenen Begriffe *Hauptlokalelement* u. *Unterlokalelement* werden eingehend definiert u. der prinzipielle Unterschied zwischen elektrochem. u. chem. Korrosion in ein neues Licht gerückt. (Gas- u. Wasserfach **89**. 243—45. 1948.) Börsig. 6538

**Nathan Kaplan** und **Rodney J. Andrus**, *Korrosion von Metallen in roter rauchender Salpetersäure und in Mischsäuren.* Den Unterss. lagen eine Anzahl rostfreier Stähle u. andere Fe-halt. Stoffe, darunter Gußeisen u. Duriron, ferner 2 Stellite, 9 Al-Legierungen, sowie verchromtes Metall, Sn-Folien, Babbitt-Metall, Au u. Ta zugrunde. Die Salpetersäuren enthielten 6,5 bzw. 16% $NO_2$, die Mischsäuren neben $HNO_3$ noch $H_2SO_4$ u. $H_3PO_4$. Während einige rostfreie Stähle u. Duriron durch die rauchenden Säuren (der Unterschied im $NO_2$-Geh. wirkte sich kaum aus) nur wenig angegriffen wurden, trat bei den Al-Legierungen stärkere Korrosion auf. Die Stellite u. Cr wurden nur leicht korrodiert, während Sn, Au u. Ta auch bei erhöhter Temp. ausgezeichneten Widerstand aufwiesen. Die Mischsäuren griffen weniger stark an als die rauchenden Säuren. (Ind. Engng. Chem. **40**. 1946 bis 47. Okt. 1948. Pasadena, Calif., Jet propulsion Laboratory, California Inst. of Technology.) K. Geissler. 6538

**Michel Smialowsky**, *Untersuchung von interkristalliner Korrosion von Stahl bei Einwirkung von Nitraten.* An 0,5 mm starken Stahldraht mit 0,06 (%) C, 0,01 Si, 0,15 Mn, 0,022 P, 0,038 S u. 0,10 Cu mit 26 kg/mm² Zugfestigkeit u. 1 mm starken

Blechproben mit 0,06 C, 0,25 Mn, 0,016 Al, u. 0,18 Cu mit 0,03 C, 0,31 Mn, 0,016 Al u. 0,16 Cu mit 0,06 C, 0,31 Mn, 0,014 Al u. 0,15 Cu u. mit 0,18 C, 0,57 Mn, 0,054 Al u. 0,09 Cu mit 30—48 kg/mm² Zugfestigkeit wird die Zeit bis zum Bruch bei Einw. von Ammonium- u. Natriumnitrat mit verschied. Zusätzen in Abhängigkeit von verschied. Zugbelastungen untersucht. Es ergeben sich hierbei Belastungs-Zeit-Kurven, die bei fast allen Materialien bei hoher Belastung bei geringen Stundenzeiten beginnen, stark abfallen u. bei niedrigen Belastungen (etwa 20% der Zugfestigkeit) parallel zur x-Achse (Zeit) verlaufen. (Rev. Métallurgie 45. 32—37. Jan./Febr. 1948.) Baedeker. 6538

**K. Wickert** und **H. Pilz**, *Die Lokalelementwirkung bei der Eisenauflösung in Salzsäure.* Aus den Ergebnissen der Verss., daß die Oberflächenbeschaffenheit von ausschlaggebender Bedeutung für die Lösegeschwindigkeit des Fe ist, ergibt sich die Anschauung, daß es zwei Lokalelementtypen gibt: solche mit direktem u. solche mit indirektem Elektronenübergang. Von Einfl. ist auch die Alterung des Metalles, da hierdurch die Oxydschichten u. die aktiven Stellen eine wesentliche Änderung erfahren. Vff. entwickeln eine bestimmte Vorstellung über den Mechanismus u. prüfen, ob zwischen Theorie u. Praxis Übereinstimmung herrscht. (Arch. Metallkunde 2. 207—16. 15. Nov. 1948.) J. Fischer. 6538

**P. H. Cardwell** und **S. J. Martinez**, *Korrosion von Kesselstahl durch HCl mit Sparbeizzusätzen.* Zur Feststellung der Wrkg. der Säure bei der Entfernung von Verkrustungen oder Schlammablagerungen in Kesseln, Wärmeaustauschern, Kondensatoren, Wasserleitungen u. dgl. wurden verschied. Stähle von für Kesselrohre, Kesselschüsse u. Kopfteile, Hand- u. Mannlochdeckel bzw. Überhitzerrohre benutzten Sorten untersucht. Geprüft wurde: der Einfl. des Reinigungsmittels (Sandstrahlen, Beizen mit Säure, elektrolyt. Behandlung mit Basen u. Säuren; die mit Sand abgeblasenen Proben wurden, bes. von schwacher Säure, viel stärker korrodiert) der Einfl. der Sparbeize (1. As-haltiges Mittel, 2. N-Verb. + Cu-Salz, 3. aromat. Verb. aus Kohlenteer, 4. Dibuthylthioharnstoff) u. der Temp. u. Säurekonzentration auf die verschied. Stahlproben. Außerdem wurde der Einfl. des C- bzw. Si-Geh. des Stahles auf die Korrodierbarkeit festgestellt. — Es zeigte sich, daß es bei Benutzung geeigneter Sparbeizen möglich ist, den Stahl vor dem Angriff der Säure wirksam zu schützen. Die Wrkg. der Zusätze wechselt, so daß für jeden bestimmten Fall eine sorgfältige Auswahl notwendig ist. Die meisten Werkstoffe können bei ca. 75° mit der Sparbeize 3 behandelt werden, wobei der Korrosionsverlust unter 0,03 lb./sq. ft. (0,15 kg/qm) liegt. Die bei einzelnen Stählen, bes. bei dem Handdeckel, hohe Korrodierbarkeit kann durch eine Glühbehandlung beträchtlich herabgesetzt werden. Mit steigender Temp. wächst der Korrosionsangriff. Das gleiche gilt auch für die Konz. der Säure. Eine Ausnahme machen die C-Stähle mit hohem Si-Gehalt. (Ind. Engng. Chem. ind. Edit. 40. 1956—64. Okt. 1948. Tulsa, Okla., Dowell, Inc.) K. Geissler. 6538

**N. G. Mendlina**, *Die korrodierende Wirkung der Sulfitcelluloseablauge, der Schlempe und der Gerbextrakte auf Eisen.* Es wird die Ansicht bestätigt, daß die Fe-Korrosion mit der Erhöhung der H'-Konz. ansteigt. Unter sonst gleichen Bedingungen wirken Fll. stärker korrodierend als Dämpfe. Je konzentrierter die Extrakte, desto geringer ist die Korrosion. Da Fe von den erwähnten Fll. mit $p_H$ 7 nicht angegriffen wird, lassen sich die Ablaugenextrakte in Eisenapparaten herstellen, wobei ihre Qualität nicht beeinträchtigt wird. (Легкая Промышленность [Leicht-Ind.] 8. Nr. 12. 20—22. Dez. 1948.) Gordijenko. 6538

—, *Korrosion in der Salzindustrie.* Überblick über korrosionsbeständige Werkstoffe. (Centre Inform. Nickel Ser. X Nr. 18. 1—8. 1948.) J. Fischer. 6538

**A. M. Ward**, *Die Korrosion von weichem Stahl durch Ammoniumsulfat.* Der Angriff von feuchtem $(NH_4)_2SO_4$ ist auf angerosteten, weichen Stahl erheblich größer als auf die blanke Oberfläche. Reines, trockenes $(NH_4)_2SO_4$, welches keine Feuchtigkeit aus der Atmosphäre angezogen hat, greift weichen Stahl nicht an. Für die Verss. wurde ein Häufchen von 0,5 g $(NH_4)_2SO_4$ auf die Probe gebracht u. mit 0,15 cm³ $H_2O$ angefeuchtet. Einwirkungsdauer 24 Stdn. bei Raumtemperatur. Die Intensität des chem. Angriffs wurde festgestellt, indem man den Fe-Geh. in dem abgespülten Salz-Rost-Gemisch ermittelte. Unterss. über die Einw. von $(NH_4)_2SO_4$ auf die Korrosionsdauerfestigkeit werden noch durchgeführt. (Ind. Chemist 24. 722 bis 724. Nov. 1948.) Börsig. 6538

**Paul Lacombe** und **Nicolas Yannaquis**, *Die interkristalline Korrosion des Aluminiums hoher Reinheit.* Die Annahme, daß die interkristalline Korrosion bei Al-

Legierungen auf dem Potential der Verunreinigungen auf den Korngrenzen beruhe, wird von den Vff. verneint, da die Intensität der Korrosion nicht geringer wird bei Steigerung der Reinheit. Die Neigung zur Korrosion wird auf die Struktur der Korngrenzen zurückgeführt, die bes. bei den Grenzen zwischen Kristallen sehr verschied. Orientierung in Erscheinung tritt. Die Angriffszeiten können durch Beeinflussung der Oberfläche u. durch elektrolyt. Behandlung verkürzt werden. Für die Unters. in HCl werden in rekristallisierten Proben große Kristalle von 1 $cm^2$ Oberfläche bei 2% Dehnung u. Wärmebehandlung bei 600° u. langsamer Abkühlung erzeugt. Die Konz. der HCl beträgt 10—25%. Bei 28%ig. HCl ist an elektrolyt. poliertem Metall innerhalb 3 Tagen eine vollständige Herauslsg. der Kristalle möglich, bei 10%ig. HCl wird die Angriffszeit für eine geeignete Beobachtung des Korngrenzenangriffs auf 25—30 Tage erhöht. Der Ätzangriff kann durch Elektrolyse verstärkt werden. Als Anode ist in 10%ig. HCl bei 16 mA/$dm^2$ die Herauslsg. in 7 Tagen, bei 15%ig. HCl schon in 3 Tagen vollständig. Eine Erhöhung der Stromstärke vergrößert die Flächenätzung. Das Optimum wird bei anod. Schaltung zu 10—15 mA/$dm^2$ angegeben. Der Angriff bei kathod. Schaltung ist ungleich u. führt in 15%ig. HCl bei 16 mA/$dm^2$ innerhalb 3 Tagen zum Herauslösen der Kristalle. Beim Ätzen entstehen leichte Risse innerhalb der Flächen infolge ungleicher Struktur der Kristalle. Die Unters. von Al mit 99,99% Reinheitsgrad ergibt, daß die Korngrenzen mit verschied. Intensität angegriffen werden, sowohl unterschiedlich zueinander als auch in sich bei nicht geradliniger Grenzenführung. Die Unterschiede werden auf die verschied. Orientierung der anliegenden Kristallkörner zurückgeführt. (Laue-Diagramme oder Korrosionsfiguren.) Bei den großen Kristallen nach der Rekristallisation werden 3 Formen unterschieden: streifenförmige Kristalle, die einen anderen durchwachsen (selten), Kristalle, die geradlinig begrenzt sind, u. Kristalle, die mehr oder weniger stark kurvenähnlich begrenzt sind. Es werden 2 Hypothesen diskutiert; nach der elektrochem. werden die anod. wirkenden Verunreinigungen auf den Korngrenzen angehäuft angenommen. Die verschiedenartige Auflösung setzt die bevorzugte Anhäufung auf der Grenze bestimmt orientierter Nachbarkristalle voraus. Diese Hypothese steht aber mit der Unabhängigkeit der Geschwindigkeit des Korngrenzenangriffs bei Erhöhung der Reinheit von Al im Widerspruch. Die Hypothese der Eigenstruktur der Korngrenzen nimmt an, daß durch die gegenseitige Lage der benachbarten Gitter mehr oder weniger starke Gitterstörungen auftreten können, je nach der Begrenzungsform der Nachbarkristalle. Es können entweder alle Gitterpunkte gemeinsam besetzt (kein Angriff) oder aber bes. bei kurvenhafter Begrenzung einzelne Gitterpunkte frei bleiben u. eine Gitterstörung verursachen (stärkerer Angriff als an nicht gestörten Punkten). (Rev. Métallurgie 45. 68—77. März/April 1948.)
Katz. 6538

**M. van Rysselberge,** *Der Kampf gegen die Korrosion.* Überblick. (Revêtement et Protection 1948. 45—60. Lab. de la Sofina, Commission Belge Prot. Corr.)
J. Fischer. 6538

**Otto Jordan,** *Beziehungen zwischen Metallunterlage und Film als Grundlage der Korrosionsschutzwirkung von Schutzüberzügen.* Maßnahmen zur Verbesserung des Rostschutzwesens, Anforderung an die Schutzschichten, wie Porendichtigkeit, Wasser- u. Dampfdurchlässigkeit, Haftfestigkeit, Passivierungswirkung. Die Haftfestigkeit wird bestimmt durch die Vorbehandlung der Metalloberfläche, die Grenzfläche Eisen-Schutzschicht u. den Einfl. des Bindemittels. Hinweis auf den Einsatz synthet. Bindemittel. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 292—95. Nov. 1948. München.)
J. Fischer. 6538

**R. B. Mears,** *Der Vorgang des kathodischen Schutzes.* Es werden die physikal. chem. Grundlagen des kathod. Schutzes behandelt. Zur Vermeidung von Korrosionen an in der Erde verlegten Gasrohren, Ölleitungen usw. ist eine in einem Abstand von 25—125 cm gelegte Anode von 0,8—16 m Länge aus Zn, Mg oder Al mit einem zusätzlichen Strom von 20—200 mA nützlich. Bei großen Wasserbehältern werden auf ihren Innenseiten Elektroden mit Anschluß an eine Stromquelle mit Erfolg gegen Korrosion eingebaut. (Métaux et Corrosion 23 (24). 50—56. März/April 1948. Pittsburgh, Pa., Carnegie Illinois Steel-Corp.)
Baedeker. 6538

**W. Wiederholt,** *Korrosionsprüfverfahren.* Zusammenstellung von den in den Jahren *1939—1946* veröffentlichten deutschen Arbeiten über Korrosionsprüfungen (Naturverss., Laboratoriumsverss., Beurteilung der korrosionsschützenden Wrkg. von Überzügen). (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 31. 274—83. 1948. Berlin.)
Hochstein. 6540

## IX. Organische Industrie.

**F. G. Ciapetta, S. J. Macuga** und **L. N. Leum**, *Depolymerisation von Butylen-Polymeren.* (Vgl. auch Ciapetta, Macuga u. Leum, C. 1948. E. 2835.) Vff. untersuchen die katalyt. Depolymerisation der $C_8$-Polymeren (I) von Isobutylen (II) u. der $C_8$-Mischpolymeren (III) von (II) mit n-Butylen (IV) zwecks Gewinnung von reinem II als Ausgangsmaterial für Kunststoffe u. synthet. Kautschuk. Als bes. geeigneter Kontakt wurde hierbei der Ton „*Attapulgus clay*" (V) gefunden, an dem die Depolymerisation von I zu reinem II mit fast 100%ig. Ausbeute erfolgt, während aus III reines I nur mit Ausbeuten von 90 bis 98% erhalten wird. Außerdem wurden noch Verss. an einem synthet. $SiO_2$—10 $Al_2O_3$ Kontakt (VI) u. $H_3PO_4$-Kontakt auf Kieselgur (VII) durchgeführt. Für die Best. des II-Geh. im Reaktionsprod. wird die von Malpolder u. Brown (C. 1948. II. 954.) modifizierte Massenspektroskopie benutzt. Die Depolymerisation wurde durchgeführt bei 216—428°, n. Druck, meist bei Durchsätzen von 2 $cm^3/cm^3$ Kontakt/Std. u. weniger als 6 Std. Dauer. Dabei ergibt sich an V in Abhängigkeit von der Temp. eine fast theoret. Depolymerisation von I, III u. einem Kaltsäurepolymeren (VIII); mit steigender Temp. tritt starke Zunahme der Depolymerisation ein, die erst oberhalb 320° merklich weniger stark zunimmt. Für VI u. VII gilt dasselbe, jedoch nimmt der II-Geh. der $C_4$-Fraktion mit zunehmender RK.-Temp. für VII ab, für VI dagegen zu, ohne jedoch den konstanten Wert 98% von V zu erreichen. In allen gasförm. Rk-Prodd. werden neben II u. IV noch *Propylen*, *Propan*, *n-*, u. *Isobutan*, *Pentene* u. *Pentane* gefunden. Die fl. Rk-Prodd. geben nach der Hydrierung *2-,3-* u. *4-Methylheptan*; *2,2-*, *2,3-*, *2,4-*, *2,5-*, *3,3-* u. *3,4-Dimethylhexan*; *2,2,3-*, *2,2,4-* u. *2,3,4-Trimethylpentan*. Das Vorhandensein der entsprechenden Olefine ist damit erwiesen. Vff. schließen daraus, daß gleichzeitig mit der Depolymerisation eine Anzahl von Isomerisierungsrkk. vor sich geht. (4 Tabellen, 5 Kurvendiagramme). (Ind. Engng. Chem. 40. 2091—99. Nov. 1948. Philadelphia, Pa., Atlantic Refining Co.) Klasske. H 520

**Thaine W. Reynolds, Earl R. Ebersole, Joseph M. Lamberti, Henry H. Chanan** und **Paul M. Ordin**, *Synthese von 1, 2, 3-Trimethylbenzol, 1-Äthyl-3-methylbenzol und m-Xylol durch Dehydrierung der entsprechenden Cyclohexanderivate.* Arbeitsmethoden z. Herst. aromat. KW-Stoffe in halbtechn. Maßstabe (jeweils 10 gallons) zur Prüfung ihrer Eignung als Zusatzstoffe für Fliegerbenzin. Herst. von *1, 2, 3-Trimethylbenzol* durch Kondensation von Crotonaldehyd mit Piperylen (1,3-Pentadien) im Rührautoklaven bei 200° u. 28 at. Druckabfall n. auf 18 at (in einzelnen Fällen Drucksteigerung bis 140 at.) Fraktion 170/190° über Ni-Kieselgur-Katalysator bei 120° u. 140 at. hydriert, Rohalkoholgemisch bei 380/400° über Tonerdekatalysator bzw. Isomere über Cr-Tonerdekatalysator (11—13% Chromoxyd) bei 450/470° Gesamtausbeute an 1, 2, 3-Trimethylbenzol 24% (79% der Theorie). — *1-Äthyl-3-methylbenzol*: m-Kresol im Rührautoklaven mit Ni-Kieselgur-Katalysator bei 160° u. Druck von 12,6 at hydriert, mit Chrom-Schwefelsäure oxydiert, mit *Grignard*-Reagens behandelt; Wasserabspaltung aus dem Rohalkohol über Tonerdekatalysator bei 250/270°, Dehydrierung über Cr-Al-Katalysator bei 450/470°. Redestillierte Gesamtausbeute 28% (82% der Theorie). *m-Xylol* Techn. 3. 5-Dimethylphenol (3, 5-Xylenol), F. 58/62°, hydriert über Ni bei 200° u. 12,6 at. Fraktion 180/190° dehydriert über Tonerdekatalysator bei 350/370°, Fraktion 120/127° über Cr-Al-Katalysator fraktioniert, Gesamtausbeute 72% m-Xylol (88% der Theorie). (Ind. Engng. Chem. 40. 1751—52. Sept. 1948.) Allner. H 1010

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**C. L. Zimmermann** und **G. L. Royer**, *Variable beim Klotzen.* Die Farbstoffaufnahme beim Klotzen eines Gewebes hängt ab: 1) von der Farbstoffkonz. im Bade; 2) von der prozentualen Aufnahme (Gewicht der Aufnahme mal 100, dividiert durch das Gewicht des Gewebes vor dem Klotzen) u. 3) von dem Verhältnis zwischen dem aufgenommenen Farbstoff u. dem aufgenommenen Wasser. Je nach den betrieblichen Verhältnissen kann eine größere oder geringere Fl.-Aufnahme erwünscht sein. Je nachdem das Gewebe mehr Farbstoff oder mehr Fl. aufnimmt, kann die Färbung allmählich immer heller bzw. dunkler werden. In solchen Fällen müssen die Nachsetzlsgg. eine andere Konz. haben als die Stammlösung. Der „Farbstoff-Aufnahmefaktor" (Dye Pickup Factor = D. P. F.) wird gefunden, indem man den wirklich aufgenommenen Farbstoff durch den aus der Badkonz.

theoret. errechneten dividiert. Änderungen können vorkommen, wenn das Gewebe, das Farbstoffbad oder die Klotzmaschine geändert werden. Lockere, saugfähige Gewebe nehmen mehr auf als schwere, dichte; in letzterem Falle ist bessere Aufnahme durch Behandlung mit *Aerosol OT* bei 158° F. zu erreichen. Naturgemäß verhalten sich die verschied. Farbstoffklassen in der Aufnahmefähigkeit verschieden. Das $p_H$, sowie — bei Küpenfärbungen — die Menge des NaOH u. Hydrosulfits haben wenig Einfluß. Leichte, gut benetzbare Gewebe nehmen bei steigender Temp. weniger Fl. auf, wogegen der D. P. F. steigt. Netzmittel steigern die Aufnahme, während sie den D. P. F. im allg. nicht beeinflußen. Verminderte Viscosität des Färbebades steigert die Fl.-Aufnahme. Von Einfl. sind ferner: die Bauart der Färbemaschine, die Arbeitsgeschwindigkeit u. der Druck zwischen den Walzen. Bei steigendem Walzendruck nimmt die prozentuale Aufnahme ab, bei steigender Geschwindigkeit zu, da die Fl. stärker mitgerissen wird. Längere Tauchzeit im Bade vermehrt die Aufnahme. (Textile Wld. 98. Nr. 10. 124—25. 196—98. Okt. 1948. American Cyanamid Co., Calco Chem. Div.) FRIEDEMANN. 7020

—, *Bleichen und Färben von Rauchwaren in einem Bad.* Kurze Anweisungen zur gleichzeitigen Durchführung von Tunkbleiche u. Tauchfärbung mit gegen Überoxydation stabilen Oxydationsfarbstoffen. (Rev. techn. Ind. Cuir 40. 251. Dez. 1948.) GIERTH. 7024

## XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

**H. Weise,** *Über Lacke und Anstriche.* Überblick über Lacke u. deren Anwendung. Bes. wird auf die Bedürfnisse u. Anforderungen der Jetztzeit eingegangen. (Metalloberfläche 2. 174—79. August 1948.) J. FISCHER. 7106

**Anton W. Rick,** *Bituminöse Anstrichstoffe.* 3. Mitt. (2. vgl. C. 1948. E. 314.) Alterungserscheinungen bei bituminösen Anstrichen sind wenig geklärt. Lichtempfindlich sind syrischer Asphalt sowie in geringerem Maße manche geblasenen Mexikobitumina. Alterung führt zuerst zu einem Mattwerden, zur Ausbildung eines rötlichen Schimmers, zu Staubablagerung u. Verhärtung infolge Verdampfung leichterer Öle u. Verharzung. Verwendungsarten: Lösungs- u. Heißanstriche für Steine, Beton, Metalle. Für Wasserabdichtung dienen Anstriche von ca. 1 mm Schichtstärke, die durch Träger aus Pappe, Blech gehalten u. getrennt werden. Chem. Schutz von Werkstoffen, Holzschutz mittels Stein- u. Braunkohlenteerpechs. Verarbeitung als Lösungsm.- u. Heißanstrich, Emulsion, Spachtel- u. Vergußmasse. Geeignete Lösungsmittel sind homologe Benzole, Lösungs- u. Schwerbzl., oft mit Zusatz von schwerflüchtigen Teerölen, ferner hydrierte Naphthaline, Tetralin u. Dekalin; Lackbenzine sind begrenzt verwendbar bei Erdölprod. u. Naturasphalten. Wichtig für das Filmverhalten sind die gegenseitige Abstimmung der bituminösen Stoffe, die arteigenen Weichmacher sowie die Lösungsmittelabstufung. Gelegentlich wird das Bitumen geschwefelt (bis max. 10% S) u. mit $O_2$ geblasen. Für die Prüfung dienen die von GRÜN aufgestellten Richtlinien. Ermittelt werden Streichbarkeit, D., Viskosität, Ausgiebigkeit, Deckfähigkeit, Trocknung, Haftfestigkeit, Ritzbarkeit, chem. u. therm. Beständigkeit u. UV-Beständigkeit. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 2. 223—25. Dez. 1948. Bad Godesberg.) SCHEIFELE. 7106

**H. Barnes,** *Untersuchungen über bewuchsverhindernde Unterwasseranstriche.* 5. Mitt. *Das Verhalten von Quecksilberoxyd in einigen Anstrichen mit besonderer Berücksichtigung des Auslaugeversuches.* Untersucht werden die Unterschiede in den Eigg. mit besonderer Berücksichtigung des Auslaugens von Kupferoxydul- u. Quecksilberoxyd-Anstrichen. Nach Prüfung einer Anzahl von möglichen Gründen hierfür wird angenommen, daß der Hauptgrund die Bldg. von Quecksilberseifen ist. Diese Vermutung wird bestätigt durch Unterss. über die Anfangsauslaugungs-Geschwindigkeit von Quecksilberoxydanstrichen, durch Analyse von Farben u. durch Unters. des Verh. in Ggw. von Zinkoxyd als Sekundärpigment. Die Ergebnisse der Unters. können leicht auf Grund der gemachten Hypothese erklärt werden. Die Seifenbldg. scheint ein widerstandsfähigeres Lackmittel zu geben, u. eine Folgerung davon ist, daß die Auslaugungsgeschwindigkeit von Kupferoxydulanstrichen, die größere Mengen von Harz enthalten, durch Zusatz von geringen Mengen Quecksilberoxyd verringert werden kann. (J. Iron Steel Inst. 160. 177—84. Okt. 1948. Scottish Marine Biological Assoc.) HOCHSTEIN. 7106

**Sadhan Basu,** *Osmotischer Druck und Molekulargewicht des Schellacks.* Inhaltlich ident. mit der C. 1948. E. 1534 referierten Arbeit. (Indian Lac Res. Inst., Bull. Nr. 75. 103—08. 1948. Namkum, Ranchi, Indian Lac Res. Inst.) SCHEIFELE. 7140

**Ss. W. Jakubowitsch** und **T. J. Woroguschin**, *Apparat zur Prüfung von Lackfarbenanstrichen bei tiefen Temperaturen.* Der App. zur Best. der Schlagfestigkeit von Lackanstrichen bei Tempp. bis zu —60° besteht im wesentlichen aus einem Thermostaten, in dem ein Gefäß für fl. $O_2$ oder festes $CO_2$, ein Thermoelement, ein Ventilator u. eine von Hand betriebene Scheibe angeordnet sind. Gegenüber der Scheibe ist an einem Draht ein Hammer von 300—800 g aufgehängt, der mittels einer nach außen durchgeführten Schnur in Schwingung versetzt werden kann. Auf der Scheibe werden dünne Metallplättchen angebracht, die mit dem zu prüfenden Lack überzogen sind. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 506—08. April 1948.) R. Richter. 7158

## XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

**M. G. J. Beets**, *Neue Untersuchungen in der makrocyclischen Chemie.* Übersicht über die seit 1940 durchgeführten Unterss. u. erzielten Fortschritte bei der *Darst. vielgliedriger cycl. Ketone u. Lactone*, die bes. Bedeutung für die Riechstoffindustrie besitzen. (Chem. Weekbl. 44. 297—304. 29/5. 1948.) Nafziger. 7260

**Louis Bénezet** und **Georges Igolen**, *Der Riechstoff der Ananas.* Bericht über neuere amerikan. Arbeiten (vgl. Haagen-Smit u. Mitarbeiter, C. 1947. 210). Aus dem Saft von Früchten einer Sommer- u. Winterernte Hawaiis wurde durch Vakuum-Dest. unterhalb 40° je eine leichtflüchtige Fraktion gewonnen, deren Zus. angegeben ist. Winterfrüchte enthalten fast ausschließlich $CH_3$-Ester, während in den Sommerfrüchten nur ein $CH_3$-Ester einer ungesätt. $C_5$-Säure gefunden wurde. Der S-Gehalt beider Essenzen war gleich. N wurde nicht festgestellt. Zum Vgl. sind Zuss. einiger künstlicher Ananasaromen angegeben. (Ind. Parfumerie 3. 328—29. Okt. 1948.) Free. 7276

## XV. Gärungsindustrie.

**Je. G. Andrejewskaja**, *Einfluß der Hefe auf die Weine für akratophoren Champagner.* Bei der Anreicherung der Weine für akratophoren Champagner mit den Spaltprodd. der Hefe mit Abzug der Hefe sofort nach beendeter Gärung, in 3 Abständen von 2 Wochen u. nach 1 Jahr u. mehr wird in der 1. Probe eine starke Abnahme an *Gesamt-N* (I), *Eiweiß-N* (II), *Rest-N* (III) u. *Amino-N* (IV) beobachtet. I erreicht in der 3. Probe den Anfangswert. II kann mit $Cu(OH)_2$ nicht eindeutig bestimmt werden, zeigt mit Tannin eine fallende Tendenz in den letzten Proben. Der III-Geh. ist in der 2. u. 3. Probe erhöht, bleibt dann konstant u. nimmt in der 5. Probe ab. IV nimmt bis zur 4. Probe langsam zu. Der Geh. an A., Zucker u. titrierbarer Säure bleibt unverändert. Die flüchtigen Säuren nehmen in der 4. u. 5. Probe etwa zu. Bei längerer Berührung der Weine mit der Hefe werden sie nicht nur mit N-haltigen Stoffen angereichert, sondern werden auch in Qualität u. Geschmack verbessert. Die Gärung muß unterhalb 15° u. bei häufiger Weinzugabe erfolgen. Der daraus hergestellte Champagner besitzt großes Schaumvermögen u. guten Geschmack mit typ. Champagnernuancen, bes. bei einer Hefeberührung von 1 Monat u. mehr. Selbst bei einer Hefeberührung von 1 Jahr u. mehr wird die Weinqualität verbessert. Es sind 1—2 Monate u. mehr nach beendeter Gärung zu empfehlen. Die herrschende Ansicht, daß die Hefe möglichst rasch zu entfernen sei, ist falsch. Die zeitliche Verschiebung der 1. Umfüllung zwecks Anreicherung der Hefespaltprodd. kann vermutlich auch bei der Herst. der Tafelweine zur Beschleunigung der Reifung angewandt werden. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht UdSSR] 8. Nr. 4. 16—21. April 1948. Moskau, Technol. Inst. der Nahrungsmittelind.) Lebtag. 7554

**E. R. Kool**, **E. I. Fulmer** und **L. A. Underkofler**, *Herstellung von 2,3-Butandiol durch Vergärung von Maisstärke.* Bei Gewinnung von 2,3-Butandiol (I) (das von Interesse ist wegen der Beziehung zu Butadien) mittels *Aerobacillus polymyxa* bieten Maismaischen Schwierigkeiten bei der Isolierung von I, bes. bei der Filtration. Diese werden vermieden durch Verwendung von Maisstärke, wozu als weiterer Vorteil die dabei mögliche Gew. von Maiseiweiß, Maisöl u. Keimlingsmehl kommt. Labor-Maischen hatten als beste Zus.: 7,5 g Maisstärke des Handels, 0,5 g Maiseiweiß, 0,006 g $KMnO_4$, 0,5 g $CaCO_3$ in 100 ml. — Ausbeuten: 26,8% I, 1,1% *Acetoin* (Acetylmethylcarbinol) u. 14,8% *A.*, berechnet auf die vorhandene reine Stärke. — Wiederholtes Umzüchten des Bac. war ohne wesentlichen Einfl. auf die Ausbeute. Dagegen führte Zusatz von 0,5% Malzkeimen oder Bierhefe sowohl

bei Vergärung von Mais als auch von Maisstärke zu einer etwas erhöhten Ausbeute an I. (Ind. Engng. Chem., 40. 1440—45. Aug. 1948. Ames, Iowa, Iow State Coll.) Hesse. 7578

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**K. Kappeller,** *Die Herstellung und Verwendung von Nährhefe.* Kurzer Überblick. (Dtsch. Drogisten-Ztg. 3. 183—84. August 1948. Mühldorf/Inn.) Barz. 7646

**K. Singh, P. N. Agarwal und W. H. Peterson,** *Der Einfluß von Belüften und Rühren auf Ausbeute sowie Gehalt an Protein und Vitaminen in Futterhefen.* Unters. wurden: *Saccharomyces cerevisiae* (I), *Torulopsis utilis* (II), *Candida arborea* (III) und *Oidium lactis* (IV). Bei den 3 erstgenannten war die Ausnutzung des Zuckers unabhängig von Belüften, Rühren u. Art der Melasse. In 4 Std. waren 90% des reduzierenden Zuckers verbraucht. IV vergärt etwas langsamer. — Die Ausbeute schwankte bei den Hefen zwischen 4 u. 75%. Die höchste Ausbeute gibt I allein mit Belüften, II mit Rühren allein, wogegen III sowohl Belüften als auch Rühren benötigt. — Der Geh. an *Thiamin* u. *Riboflavin* fällt, der Geh. an *Niacin* steigt mit steigender Ausbeute an Hefe. Die Werte für *Folsäure* schwanken mit der Ausbeute. (Arch. Biochemistry 18. 181—93. Juli 1948. Madison, Wisc., Univ. of Wisconsin.) Hesse. 7646

**Ss. M. Lewi,** *Elastizitätsmodul und Relaxationsperiode von Weizenmehlkleber.* Vf. prüfte die Gültigkeit der Maxwellschen Gleichung $\tau = E \alpha e^{\frac{-t}{T}}$ ($\tau$ = Schubfestigkeit, E = Elastizitätsmodul, T = Relaxationsperiode) für *Weizenmehlkleber* mit dem von Auerman [1939] beschriebenen Konsistenzmesser, an dem eine Zusatzvorr. zur Messung der Deformationsgröße angebracht worden war. Verss. an Weizenmehlklebern verschied. Mehle ergaben, daß $\ln \tau$ in Übereinstimmung mit der Theorie von Maxwell linear von der Zeit abhängt. Aus den Parametern der Graden lassen sich T u. E errechnen. Kontrollbestimmungen mit demselben Gerät auf Grund der Gleichung $E = \tau \frac{h}{\Delta h}$ ($\tau$ = Druckspannung, $\Delta h$ = Rückdeformation. $\tau = \frac{P}{S}$, S = Fläche, auf die die deformierende Kraft wirkt) ergaben innerhalb der Versuchsschwankungen befriedigende Übereinstimmung. Zwischen Elastizitätsmodul und den mit dem Konsistenzmesser nach Auerman bestimmten Eigenschaftsziffern des Klebers bestand lineare Abhängigkeit. Vf. schlägt vor, Klebereigenschaften und Backfähigkeit mit Hilfe des Gewichtskonsistenzmessers zu prüfen. (Коллоидный Журнал [Colloid. J.] 10. 112—14. März/April 1948. Moskau.) Hengst. 7670

**Karl Sachse,** *Sojabohne und Süßlupine als hochwertige pflanzliche Eiweißträger. Sojabohnen* enthalten im Mittel bei 18% Fett, 36% Eiweiß; bei der weißen Süßlupine betragen die entsprechenden Werte 10 u. 37%, bei der gelben 4 u. 41%, bei der blauen 4 u. 30%. Eingehende Unterss. zeigten, daß die lebensnotwendigen Aminosäuren Valin, Leucin, Phenylalanin, Histidin, Lysin u. Tryptophan im Eiweiß vorgenannter Früchte enthalten sind. Die Verdaulichkeit ist sehr gut. (Eiweiss-Forsch. 1. 210—16. 1948. Halle/Saale.) Grimme. 7684

**F. D. Tollenaar und Th. F. S. M. van Schaik,** *Über den Einfluß von Mohrrüben (Daucus carota L.) auf den Verderb von eingesalzener Rahmbutter.* Von der Verwendung von Daucus carota L. zum Frischhalten von eingesalzener Butter muß auf Grund von Verss. abgeraten werden, weil keine günstigen Wrkgg., vielmehr Schimmelwuchs u. Geschmacksverschlechterung auftreten. (Voeding 9. 134—37. 1948. Utrecht, Centr. Inst. voor Voedingsonderzoek T. N. O. 's-Gravenhage, Voorlichtingsbureau van den Voedingsraad.) Wesly. 7758

**K. Scharrer,** *Zur Bestimmung der Rohfaser in Futter- und Nahrungsmitteln.* Zur labormäßigen Ermittlung der Rohfaser in den Futtermitteln wurden vergleichende Unterss. einzelner Verff. nach Weender, König, Puranen-Tomula, Glimm-Hansen u. Scharrer-Kürschner angestellt. Da „Rohfaser" nur Sammelbegriff verschied. chem. Substanzen ist u. eine analyt. exakte Vergleichsgrundlage fehlt, war bei keiner Methode ein einwandfreies Ergebnis erzielbar. Bis eine Meth. gefunden ist, die zu exakten Ergebnissen führt, muß das alte Weender-Verf. beibehalten werden. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde. 40. (85). 54—61. 31. 1. 1948. Gießen, Univ., Agrikulturchem. Inst.) Hannemann. 7792

**L. Radema und H. Mulder,** *Methoden zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.* 1. Mitt. *Die Röse-Gottlieb-Methode.* Statt des Röhrig-Rohres wird das Majonnier-

Rohr verwendet. Seine Vorteile sind, daß es mit der Milch gewogen werden kann, daß es nur eine Öffnung hat, daß es zum Zentrifugieren benutzt u. daß der Ae. leicht entnommen werden kann. Die Milch wird dreimal mit Ae. geschüttelt. Das extrahierte Fett, zusammen mit fettähnlichen Substanzen u. Spuren von nicht fettartigen Stoffen, wird getrocknet u. gewogen u. dann mit PAe. behandelt, der das Fett u. die fettähnlichen Substanzen löst, deren Gewicht durch Zurückwägen des die nicht fettartigen Stoffe enthaltenden Aufnahmegefäßes ermittelt wird. (Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. 2. 204—09. 1948. Sep.) Duttenhöfer. 7856

**L. Radema** und **H. Mulder**, *Methoden zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.* 2. Mitt. *Die Gerber-Methode.* (1. vgl. vorst. Ref.) Um besser reproduzierbare Resultate zu erhalten, sollte jede Best. nach der Gerber-Meth. zehnmal ausgeführt werden. Die Benutzung von noch mehr Butyrometern bedingt keine Vorteile. Zum Vergleich der Gerber-Meth. mit einer gravimetr. Meth. wird die von Röse-Gottlieb empfohlen u. folgende Beziehung aufgestellt: Gerber = (1,040. Röse-Gottlieb) —0,070. Sie gilt sowohl für fettreiche als auch für fettarme Milch, weshalb letztere nicht zweimal zentrifugiert zu werden braucht. Kehl-Butyrometer ergaben die gleichen Resultate wie diejenigen nach Gerber. (Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. 2. 210—22. 1948. Sep.) Duttenhöfer. 7856

**A. Titow**, *Bestimmung des Fettgehaltes in fettreicher Sahne.* Es wurde festgestellt, daß bei 65—77% Fett enthaltender Sahne der trockene entfettete Rückstand der Zahl nach 10% des in der Sahne enthaltenen W. beträgt. Es wird daher vorgeschlagen, zur Best. des Fettes lediglich den Wassergeh. nach üblichen Verff. zu bestimmen u. den Fett-Geh. nach der Formel % Fett = 100 — (W. + 0,1 W.) zu berechnen. Der berechnete Wert ist bis auf 0,4—0,5% genau. Die Meth. wurde auch für Sahne mit 78—83% Fett mit Erfolg angewandt. (Молочная Промышленность [Milch-Ind.] 9. Nr. 8. 45—46. Aug. 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. der Milchind.) R. Richter. 7856

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel usw.

**Ss. Lieberman**, *Ausschmelzmethoden für Speisefette und ihre Verbesserung.* Die unter 2,25—2,8 at bei 7-, 8-, 9- u. 10std. Ausschmelzung u. 24-, 48-, 72- u. 96std. Aufenthalt in der Kühlkammer vorgenommenen Verss. ergaben, daß die SZ. der Fette mit der Dauer des Ausschmelzens (Hydrolyse), der Druckerhöhung u. der Dauer des Aufenthalts der Rohstoffe in der Kühlkammer ansteigt. Der optimale Durchmesser der Öffnungen des Austrittssiebes ist 4 mm. Die SZ. des Fettes ändert sich prakt. während des 2std. Ausschmelzens bis zur Erreichung der zum Ausschmelzen benötigten Temp. nicht. Die Lagerungsfähigkeit von Schweinefett betrug bei 21—29° bei Licht- u. Luftabschluß 74—130 Tage, bei Zutritt von etwas Luft 40—65 Tage. Die Hydrolyse des Fettes bei heißen Ausschmelzen in Autoklaven mit direktem Wasserdampf wird durch Emulsionsbldg. begünstigt, die einerseits durch Auflösung von Bindegewebsteilen u. Membranen der Fettzellen durch den kondensierenden Wasserdampf u. andrerseits durch Dispersion des ausgeschmolzenen Fettes beim Kochen herbeigeführt wird. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 19. Nr. 6. 20—26. Nov. /Dez. 1948.) Förster. 7900

**W. Kind** und **O. Oldenroth**, *Enzymatische Einweichmittel.* Verss. im Labor u. Betrieb haben die den trypsinhaltigen Einweichmitteln zugeschriebene Einw. auf die Anschmutzung der Wäsche nicht bestätigt. Fehlt es bei der üblichen Anschmutzung der Wäsche vorab am abbaufähigem Eiweiß für die Einw. des *Trypsins*, so erscheinen auch die Reaktionsverhältnisse für den Abbau der Stärke durch *Diastase* u. für die Spaltung von Fett durch *Lipase* nicht günstig. (Wäscherei-Techn. u. -Chem. 1948. Nr. 12. 13—16. Dezember.) Barz. 7912

**F. W. Frank**, *Nylon, Waschgut der Zukunft.* Waschgut aus *Nylon* wies, je nach Gewebeart, nach 10maligem Waschen einen Schrumpfverlust von 1,5 bis (maximal) 3,9% auf. Bügeltempp. $< 200°$ greifen die Faser nicht an. (Wäscherei-Techn. u. -Chem. 1948. Nr. 9. 18. September. Tonbridge, Quarry Hill Laundry.) Barz. 7912

**A. A. Schamschurin**, *Über die chemische Zusammensetzung des Baumwollwachses.* Allg. über die Bestandteile des *Baumwollwachses* u. seine Kennzahlen. — 8 Literaturangaben. (Природа [Natur] 37. Nr. 1. 50—51. Jan. 1948.) Sommer. 7924

**Karl B. Edwards**, *Definition chemischer und wissenschaftlicher Begriffe.* Vf. weist darauf hin, daß der Begriff „Kaliumzahl" nicht klar genug definiert sei u. deshalb aufgegeben werden muß; SZ., VZ. u. EZ. seien an sich klar in ihrer Definition,

wenngleich berücksichtigt werden muß, daß die VZ. infolge nicht exakter Methoden verschied. Werte liefern kann, die dann die EZ. (EZ. = VZ. — SZ.) ebenfalls unterschiedlich werden lassen, so daß prakt. nur die SZ. eine absol. verläßliche Größe sei. (Chem. and Ind. 1948. 365. 5/6. London.) H. P. FIEDLER. 7930

**Julius Grant**, *Definition chemischer und wissenschaftlicher Begriffe.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. betont, daß — soweit die Kennzahlen SZ., VZ. u. EZ. bei der *Unters. von Fetten u. Wachsen* Verwendung finden — Unklarheiten in der Definition, die nochmals für alle 3 Konstanten gegeben wird, nicht bestehen, während die „Kaliumzahl" keinen klaren Begriff darstellt. (Chem. and Ind. 1948. 365—66. 5/6. Cardiff.) H. P. FIEDLER. 7930

**Dorothy J. Hiscox**, *Bestimmung der Jodzahlen.* Die Benutzung von Hg(II)-acetat (I) zur Beschleunigung der Jodaufnahme bei JZ.-Bestimmung nach WIJS, die von HOFFMAN u. GREEN (C. 1940. I. 2733) eingeführt wurde, kürzt die Absorptionszeit auf 3 Min. ab. NORRIS u. BUSWELL (Ind Engng. Chem., analyt. Edit. 15. [1943.] 258) verwendeten die I-Lsg. bei dem Verf. nach HANUŠ. Bei vielen 100 Einzelbestimmungen spielt auch das Vol. der Lsgg. eine Rolle. Wenn sonach die I-Wrkg. unabhängig von der Ggw. eines großen Jod-Überschusses ist, dann muß es möglich sein, das Vol. der WIJSschen Lsg. herabzusetzen. Verss. zeigten, daß diese Verringerung bis auf 10 ml WIJS-Lsg. je 0,1 g Einwaage nichtkonjugierter *Fette* u. *Öle* durchführbar ist. Die Kolben dürfen, wegen der raschen Rk.-Weise, nicht verschlossen werden. (Analytic. Chem. 20. 679—80. Juli 1948. Ottawa, Canada, Dominion Dep. of Agric.) FREYTAG. 7932

**I. A. Korschunow** und **A. Ss. Kirillowa**, *Bestimmung von Nickel und Kupfer in gehärteten Fetten nach der polarographischen Methode.* Zur Best. des Ni in gehärteten Fetten, das vom Katalysator u. der App. herrührt, wird bei geringem Ni-Geh. zunächst $H_2$ zwecks Entfernung des gelösten $O_2$ durchgeleitet. Die Analyse selbst erfolgt in der Weise, daß 3—5 g Fett in einem Porzellantiegel geschmolzen werden, worauf ein Docht aus Filterpapier im geschmolzenen Fett angezündet wird. Zur vollständigen Verbrennung des C wird der Tiegel geglüht, nach dem Erkalten der Rückstand mit einigen Tropfen $HNO_3$ u. HCl versetzt u. auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 1 Tropfen HCl versetzt, mit warmem W. in einen 10 cm³-Kolben gespült, in dem je 1 cm³ $NH_3$- u. 2 n $NH_4Cl$-Lsg. enthalten sind, u. mit W. bis zur Marke aufgefüllt. Zum Polarographieren werden 3—5 cm³ der Lsg. im Elektrolyseur notfalls mit einigen Tropfen 2%ig. Gelatinelsg. versetzt, worauf durch die Lsg. $H_2$ durchgeleitet wird. Dauer der Analyse ca. 50 Minuten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 498—99. April 1948. Gorki, Univ., Chem. Inst.) R. RICHTER. 7934

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**D. W. van Krevelen**, *Die Bedeutung der Steinkohle für die chemische Industrie.* Übersicht über Vork., Einteilung, Vergasung, Verflüssigung u. Verwendung der Steinkohle u. der aus ihr gewonnenen Prodd. in der chem. Industrie. (Chem. pharmac. Techniek 4. 130—35. 30/12. 1948.) WESLY. 8126

**Dionizy Korol**, *Flotation der Kohlen.* Zur Untersuchung gelangte 0—0,75 mm feiner Kohlestaub, der in Ggw. von Mittelöl, Solventnaphtha, Kresol, Lysol oder ihrer Gemische u. a. Stoffe der Flotation unterworfen wurde. In den Konzentraten u. Flotations-Ndd. wurden Asche- u. S-Geh. sowie Verkohlungsgrad bestimmt. Bei Zusatz nur eines Stoffes wurde das beste Ergebnis mit Mittelöl erzielt. Allg. konnte die Regel bestätigt werden, daß besser verkohlte Kohle auch besser flotiert. Der Verbrauch wies erhebliche Unterschiede auf: 800 g/t bei Holzöl, 4300 g/t bei Transformatorenöl. Bei Zusatz zweier Stoffe konnte dieser Verbrauch an Zusatzstoffen bis auf die Hälfte u. weniger herabgedrückt werden, jedoch nicht regelmäßig. Als Drücker wurden $Na_2SiO_3$ (1500 g/t) u. CaO (1000 g/t) angewandt ($p_H$ = 7,5). Die Temp. der Verss. betrug 20°, Steigerung auf 30—40° kürzte die Flotationszeit ab, bei 50° verschlechterten sich die Ergebnisse. (Przeglad Górniczy 4. 568—70. Mai/Juni 1948.) v. WILPERT. 8134

**R. Beicher**, *Die anodische Oxydation von Kohle.* 1. Mitt. *Einführung und einleitende Versuche.* Nach Übersicht über die bei der Oxydation von Kohle erfolgenden Rkk. u. nach Besprechung früherer Arbeiten von LYNCH u. COLLETT über die anod. Oxydation von Kohle, werden eigene Verss. beschrieben. *Vitrain*-Kohle aus dem *Swallow-Wood*-Flöz wurde mit Pyridin extrahiert, gewaschen, getrocknet u. bis zum Passieren eines 240er Siebes (British Standard) gemahlen. 20 g u. 200 cm³

3n-NaOH wurden zusammen mit einer Cu-Drahtnetzanode in die aus einem porösen Tiegel bestehende Anodenkammer gebracht u. diese in ein 800 $cm^3$ Becherglas gesetzt, das 3n-NaOH u. eine Bleiblechkathode enthielt. Der Inhalt des Anodengefäßes wurde mechan. gerührt. Die Stromdichte betrug 0,3 Ampère/$dm^2$ während 30 Stunden. Unoxydierte Kohle wurde abfiltriert u. verworfen; das Filtrat wurde mit HCl angesäuert. Nach Waschen u. Trocknen wurden die *Ulminsäuren* (I) getrennt in acetonunlösl. (II), acetonlösl. (III), acetonlösl. ätherunlösl. u. acetonlösl. ätherlösl. (IV) Fraktionen. Mol.-Gew. (kryoskop. in Brenzcatechin) I 255, II 280, III 210, Äquivalentgewicht ($NH_4$-Salzmeth.) I 320, II 360, III 275. I enthielt ca. 40% von III u. 14,6% von IV. Das Filtrat von I wurde zur Trockene eingedampft u. mit Ae. extrahiert, wobei eine lösl. Fraktion (V) u. ein Rückstand erhalten wurde, aus dem eine acetonlösl. Fraktion (VI) extrahiert wurde. V war orangegelb, halbfest, betrug etwa 1% des Gewichtes der ursprünglichen Kohle u. gab unlösl. Pb- u. Ag-Salze vom Äquivalentgewicht 80 bzw. 85. VI war schwarzbraun, in einer Ausbeute von 0,25% der Kohle u. nicht ausfällbar durch die üblichen Kationen. Verss. grobkörnigere, durch ein 72er-Sieb passierende Kohle u. größere Mengen Kohle bei einer einzelnen Behandlung zu oxydieren, schlugen fehl. Ferner wurde gefunden, daß das störende Schäumen durch Verwendung von jeweils nur 10 g Kohle u. einer geringeren Menge an Elektrolyt zurückgedrängt werden kann. (J. Soc. chem. Ind. 67. 213—16. Mai 1948. Sheffield. Univ. Dept. of Fuel Techn.) WUPPERMANN. 8146

**L. K. Ossnitzkaja**, *Die Rolle von Bakterien bei der Bildung und Anreicherung des Erdöls.* Allg. Darst. an Hand der Literatur. — 6 Literaturangaben. (Природа [Natur] 37. Nr. 4. 20—24. April 1948.) DU MANS. 8187

**Ss. M. Kattschenkow**, *Elementare Zusammensetzung der Erdölasche.* Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Genesis des Erdöls untersucht Vf. spektroskop. die Erdölaschen von 54 Bohrungen der Gebiete von Mittelasien, Emba, Uchta, Tatar. SSR, Grosny u. Krim. Die Aschen aller Erdöle, unabhängig vom Alter u. Vorkommen enthalten immer Ca, Mg, Na, Al, V, Fe, Ni, Cu, Sr, Mn, Ba u. Si, außerdem kommen sehr oft Cr u. Ti, in einigen Erdölen Sn, Pb, Mo, Co u. wahrscheinlich auch Be u. Bi, vor. Die Elemente K, P u. Li kommen möglicherweise auch vor, konnten aber wegen der Schwäche der Linien in dem untersuchten Ultravioletttgebiet nicht nachgewiesen werden. Ag, Au, As, Cd u. Zn konnten nicht gefunden werden. Es konnte beobachtet werden, daß mit steigendem Alter des Erdöls die Konz. an V u. Ni in der Asche zunimmt, die Konz. an Sr abnimmt. Die Abhängigkeit der Sr-Konz. vom Alter des Erdöls wurde vom Vf. erstmals festgestellt. Nach den quantitativen Bestimmungen verhalten sich die Sr-Gehh. für Devon, Carbon, Kreide-Jura u. Tertiär wie 1 : 3 : 6 : 9, so daß neben dem V- auch der Sr-Geh. zu den Aussagen über das Alter des Erdöls herangezogen werden kann. Für einzelne Erdöle können auch die Elemente Cr, Mn, Fe, Mo, Sn, Pb, Be u. Bi charakterist. sein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 361—63. 21/9. 1948. Leningrad, Allunions-Wiss. Forschungsinst. für Erdölschürfung.) V. FÜNER. 8188

**Ss. Ss. Nametkin** und **A. Ss. Ssossnina**, *Mercaptane aus dem Ischimbajew-Erdöl.* Vff. untersuchten das Ischimbajew-Erdöl („2. Baku") auf *S-haltige Bestandteile.* Rohöl wurde durch mehrfache Dest. in Fraktionen mit 2—3° Differenz der Kpp. zerlegt. Mit gesätt. wss. $HgCl_2$-Lsg. wurden die *Mercurate* ausgefällt, durch Extraktion mit Ae. u. anschließende fraktionierte Extraktion mit A. getrennt u. gereinigt. Die freien *Mercaptane* wurden durch Zusatz von HCl u. Wasserdampfdestillation erhalten. *Thiophen* konnte in keiner Fraktion mit Isatin nachgewiesen werden. Die Mercaptane wurden erneut über die Mercurate gereinigt. Aus einigen Fraktionen wurden folgende Mercaptane erhalten: *Sek. Butylmercaptan*, aus der Fraktion Kp. 80—120°; $D.^{20}_4$ 0,8290; $n_D^{20}$ 1,4365. *Mercurat*, $C_4H_9S \cdot HgCl$, kein scharfer Schmelzpunkt. — *Prim. n-Amylmercaptan*, $C_5H_{12}S$, Kp.$_{755}$ 125°, aus der Erdölfraktion Kp. 120—125°; $D.^{20}_4$ 0,8390; $n_D^{20}$ 1,4450. *Mercurat*, $C_5H_{11}S \cdot HgCl$, F. nicht scharf, wird bei 141—144° gelb. — *Isoamylmercaptan*, $C_5H_{12}S$, aus Erdölfraktion Kp. 125—130°; $D.^{20}_4$ 0,8322; $n_D^{20}$ 1,4445. *Mercurat*, $C_5H_{11}S \cdot HgCl$, wird an der Luft dunkel u. entwickelt Sulfidgeruch. Anscheinend Verunreinigung durch aliphat. Sulfid. — *Hexylmercaptan*, $C_6H_{14}S$, aus den Erdölfraktionen Kpp. 130—132° u. 135—137°; $D.^{20}_4$ 0,8526; $n_D^{20}$ 1,4490. *Mercurat* konnte nicht krist. erhalten werden. — Für alle vorst. angeführten Verbb. wurden quantitative Analysen durchgeführt, die in guter Übereinstimmung mit den angeführten Summenformeln stehen. Die physikal. Daten stimmen ziemlich gut mit den Literaturangaben überein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 775—78. 21/10. 1948.) WÖRFFEL. 8188

**Ss. Ss. Nametkin** und **A. Ss. Ssossnina**, *Sulfide aus dem Rohöl von Ischimbai.* Aus dem > 140° sd. Rohöl werden durch Fraktionieren u. Behandeln mit $HgCl_2$ nachst. Verbb. erhalten. *Dipropylsulfid*, $(C_3H_7)_2S$, Kp.$_{761}$ 139—141°; $D.^{20}_4$ 0,8442; $n_D^{20}$ 1,4480. $(C_3H_7)_2S \cdot 2HgCl_2$, F. 130—131°. — *Cycl. Sulfid*, $C_6H_{12}S$, $n_D^{20}$ 1,4750. $C_6H_{12}S \cdot 2HgCl_2$, F. 134—136°. — *α,α'-Dimethyltetramethylensulfid*, $C_6H_{12}S$, Kp.$_{761}$ 142—143°; $D.^{20}_4$ 0,9100; $n_D^{20}$ 1,4750. *$HgCl_2$-Deriv.*, F. ca. 110°. — *Cycl. Sulfid*, $C_7H_{14}S$, ident.(?) mit der Verb. von MABERY (J. Amer. chem. Soc. 35. [1906.] 404); Kp.$_{758}$ 155—159°; $D.^{20}_4$ 0,8899; $n_D^{20}$ 1,4675. *$HgCl_2$-Deriv.*, salbenartig, klebrig. — *Cycl. Sulfid*, $C_8H_{16}S$, ident.(?) mit der Verb. von MABERY (l. c.); Kp.$_{50}$ 106—108°; nicht rein erhalten. *$HgCl_2$*-Deriv., dicke klebrige Masse. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 391—94. 1/12. 1948.)

R. K. MÜLLER. 8192

**B. P. Woinow**, *Neue Gleichung für die Abhängigkeit des Molekulargewichts von Erdölkohlenwasserstoffen und ihre Fraktionen von ihrem spezifischem Gewicht und der Siedetemperatur.* Für die obige Abhängigkeit wird folgende Gleichung aufgestellt: $M = (7K—21{,}5) + (0{,}76—0{,}04\,K)\,t + (0{,}0003\,K—0{,}00245)t^2$. Es bedeuten hierin M = Mol.-Gew., t = Kp.$_{760}$ K = 1,126 $(273{,}2 + t)^{333}$ $(0{,}99486D + 0{,}009148)$ u. $D = D^{20}_4$. (Нефтяное Хозяйство [Erdöl-Wirtsch.] 26. Nr. 5. 52. Mai 1948.)

JÜRGEN SCHMIDT. 8200

**D. J. W. Kreulen**, *Die chemischen Vorgänge der Fischer-Tropsch-Synthese.* Beschreibung des Verfahrens. (Chem. pharmac. Techniek 3. 205—06. 29/2. 1948.)

WESLY. 8200

**W. I. Issaguljanz**, *Die Synthese von Triptan.* Krit. Betrachtung von bekannten *Triptan* (2,2,3-Trimethylbutan; Bestandteil von Treibstoff)-Synthesen. Es werden die Vorzüge u. Nachteile folgender Methoden diskutiert: Methylierung von Olefinen mit Methylhalogeniden in Ggw. von PbO; Demethylierung von Isooctan mit Ni- oder Co-Katalysatoren; Alkylierung von Isobutan mit Propylen in Ggw. von Alkylhalogeniden bei 400° u. 300 at. (Нефтяное Хозяйство [Petroleum-Wirtsch.] 26. Nr. 11. 49—56. Nov. 1948.)

TROFIMOW. 8204

**P. J. de Kadt**, *Reibung, Flüssigkeitsschmierung und Höchstdruck-(Grenz)-Schmierung.* Ein Grenzdruckschmiermittel, wofür sich bes. organ. S-Verbb. mit akt. H-Atomen eignen, reagiert unter Bldg. eines durch Chemiesorption festhaftenden Films chem. mit der Metalloberfläche. Zwecks guter Schmierung muß der Film einen hohen Erweichungspunkt haben, in KW-Stoffen unlösl. u. nicht von harter oder kristalliner Beschaffenheit sein. Ferner muß die Temp., bei der er durch Erweichen zerreißt, möglichst hoch (bis 400°) liegen. (South African ind. Chemist 2. 212—16. November 1948. Johannesburg.)

HENTSCHEL. 8220

**F. G. Kreulen** und **van Selms**, *Über die Wahl von Motorenschmieröl.* Übersicht über die die Wahl von Motorenschmieröl bestimmenden Faktoren (Bedürfnisse des Motors, Vorprüfung im Labor, Prüfung im Motor) u. die dabei zu beobachtenden Richtlinien. (Chem. pharmac. Techniek 3. 365—66. 15/7. 1948. Rotterdam, Labor. voor Brandstofen Olieonderzoek.)

WESLY. 8220

**P. I. Ssanin** (unter Mitarbeit von **N. W. Melentjewa** und **W. W. Scher**), *Mechanische Eigenschaften synthetischer Schmieröle bei niedrigen Temperaturen.* Hinsichtlich ihrer Viscosität verhalten sich die Mineralöle 1. wie n. NEWTON-Fll., 2. wie Nicht-NEWTON-Fll. mit Viscositätsanomalie, 3. wie ein plast. Körper. Vorliegend werden 15 KW-Stoffe der Fettreihe, n. u. verzweigte, ferner aromat. Alkylbenzol, Bzl. mit Naphthenringen, Verbb. vom Typ des Tetrahydronaphthalins u. Indans sowie Gemische von KW-Stoffen vom selben Typ untersucht. Die Viscosität wurde in Capillarviscosimetern nach UBBELOHDE-HOLDE bei verschied. Tempp. bis hinab zum E. gemessen (SSANIN u. Mitarbeiter 1946, 1948). — Es wurde gefunden, daß einzelne KW-Stoffe sowie Gemische desselben Typs bis hinab zu 1—2° (u. niedriger) oberhalb des E. keine anomale Viscosität aufwiesen. Von 5 Gemischen synthet. Öle zeigten einige derselben einen auffallend tiefen E.: ein Gemisch von Polyisobutenen (mittl. Mol.-Gew. 384, E.: —47°), hydrierte Polyisobutene aus demselben Gemisch (E.: —48°), ein synthet. Öl (mittleres Mol.-Gew. 300, E.: —64°). Auch die synthet. Öle (nicht KW-Stoffe) zeigten keine anomale Viscosität, falls Struktur u. Mol.-Gew. nahezu dieselben waren. Ziel der Unters. war das Auffinden solcher synthet. Gemenge mit niedriger Krist.-Temp. u. flacher Abhängigkeitskurve (Viscosität-Temp). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 1045—48. 21/8. 1948. Erdöl-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

V. WILPERT. 8220

**M. M. Bondarenko, Ss. M. Krolewetz** und **A. P. Beljajewa**, *Schnellmethode zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks.* Zur *S*-Schnellbest. werden 0,1 g Kohle oder Koks in ein Porzellanschiffchen eingewogen, im $O_2$-Strom bei 900—1000° im elektr. Ofen verbrannt, die entstehenden $SO_2$-haltigen Gase in eine 0,04%ig. Stärkelsg. eingeleitet, die mit einigen Tropfen $J_2$-Lsg. (0,7938 g $J_2$ + 4 g KJ + 3,7 g NaJ im Liter) blau gefärbt wurde. Durch dauernde Zugabe der $J_2$-Lsg. muß während der Verbrennung die Blaufärbung der Stärkelsg. aufrechterhalten werden. Der Verbrauch an $J_2$ entspricht dem S-Gehalt. Durch Verbrennen einer Kohle mit bekanntem S-Geh., der vorher nach ESCHKA ermittelt wurde, wird die $J_2$-Lsg. eingestellt. Der theoret. Titer der $J_2$-Lsg. kann nicht benutzt werden, da durch den nicht erfaßten Sulfat-Geh. die Werte um ca. 15% zu niedrig ausfallen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **14**. 991—92. Aug. 1948. Metallurg. Petrowski-Werk.) V. FÜNER. 8246

**Max Zimmermann**, *Bestimmung des Kohlenstoffes in Stein- und Braunkohlenaschen und -schlacken.* Zur Best. des C in Aschen u. Schlacken wird allg. der Glühverlust ermittelt u. dieser Wert dem C-Geh. (angenähert) gleichgesetzt. Es ist aber fraglich, ob sich das zum Ablöschen der heißen Aschen u. Schlacken zugesetzte W. durch Trocknen bei 110° wieder entfernen läßt. Daher wird nachst. Arbeitsweise vorgeschlagen: Man verbrennt die bei 110° vorgetrocknete Aschenprobe wie bei der Elementaranalyse der Kohlen u. bestimmt den Glühverlust, Wasser- u. C-Gehalt. In dem Wassergeh. ist der in der Kohle vorhandene $H_2$, in der gef. Menge $CO_2$ das in der Asche vorhandene oder bei der Abkühlung aus den Carbonaten aufgenommene $CO_2$ enthalten. Die Elementaranalyse muß also zu hohe Werte liefern. Der wahre C-Geh. ergibt sich, wenn man die Asche mit HCl behandelt, auf diese Weise die Carbonate zersetzt u. dann erst die Elementaranalyse ausführt. (Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer **1948**. Nr. 2/3. WESLY. 8246

**M. W. Pronina**, *Anwendung des Verfahrens der Adsorptionsanalyse zur Abtrennung der Aldehyde und Ketone.* Die aus KW-Stoffen u. anderen neutralen O, N u. S enthaltenden Verbb. bestehende Fraktion des Brennschieferteers wird im gleichen Vol. PAe. (Kp. bis 70°) gelöst u. mit einer wss. Lsg. von salzsaurem Semicarbazid u. Na-Acetat (1 : 1 in 3 Teilen W.) im Scheidetrichter geschüttelt; am nächsten Tag wird die wss. Lsg. abgetrennt, die PAe.-Lsg. mehrmals mit W. zum Entfernen des überschüssigen Semicarbacids gewaschen, mit frisch geglühtem $Na_2SO_4$ getrocknet u. durch ein Glasröhrchen mit Silicagel filtriert, dann wird mit PAe. bis farblos nachgewaschen. Das Öl wird ausgewaschen; die Semicarbazone bleiben adsorbiert u. werden durch Nachwaschen mit Ae. herausgelöst. u. beim Verdampfen des Ae. krist. gewonnen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **14**. 1493. Dez. 1948. Inst. für brennbare Bodenschätze der Akad. der Wiss. der UdSSR.) V. WILPERT. 8248

**D. L. Fry**, *Verwendung von Infrarotabsorptionsanalysen bei der Kontrolle eines fabrikmäßigen Triptanprozesses.* Hinweis auf die Verwendung von Infrarotabsorptionsanalysen bei der Überwachung des obigen Prozesses. (Analytic. Chem. **20**. 1126. Nov. 1948. Detroit, Mich., General Motors Corp., Research Laboratories Division.) GOTTFRIED. 8254

## XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel.

**A. I. Golbinder**, *Über die Rolle der inerten Salze bei der Zusammensetzung der Sicherheitssprengstoffe.* Der Zusatz inerter Salze, meist Alkalihalogenide, vor allem NaCl (I), zu Sicherheitsprengstoffen bewirkt eine Wärmeabsorption u. unter Umständen die Bldg. einer Schutzschicht, die einen direkten Kontakt zwischen den Prodd. der Explosion u. dem Methan-Luft-Gemisch vermeidet. Vf. prüfte bei Sprengstoffen, die Ammonsalpeter (II), Holzmehl (III) u. Trotyl (IV) oder nur III u. IV enthielten, den Zusatz von I u. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Mit I konnte die Ladung gefahrlos auf 650 g gebracht werden, im zweiten Fall nur auf 400—500 g. Auch bei einer Mischung von 15% Nitroglycerin, 10% Kreide u. 75% inertem Salz war I überlegen; hier war eine Ladung von 500 g gefahrlos, bei Zusatz von $NH_4Cl$ dagegen nur eine solche von 300 g. Der Einfl. der inerten Salze hängt also auch von ihrer chem. Natur ab. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **59**. 261—63. 11/1. 1948. Makejewka, Wiss. Forschungsinst. für Sicherheit im Bergbau.) WIEDEMANN. 8304

**S. S. Penner** und **S. Sherman**, *Diffusionskoeffizient von Nitroglycerin in Raketentreibstoffen und Celluloseacetat.* Um das Abbrennen der z. B. aus 60% Nitrocellulose u. 40% Nitroglycerin (I) bestehenden, meist zylindr. Treibstoffladungen

auf eine bevorzugte Richtung zu beschränken u. die Gesamtbrenndauer zu verlängern, umhüllt man sie mit einem inerten Material, bes. Celluloseacetat (II). Mit zunehmender Diffusion von I in dieses Material wird die Schutzwirkung vermindert. Die Kenntnis der maximal zulässigen I-Konz. in II gestattet die Berechnung der maximalen Lagerungsfähigkeit. — Kurze rechner. Festlegung der Diffusionsgeschwindigkeit. Vgl. mit einigen experimentellen Daten ergibt ziemlich gute Übereinstimmung. — Analyse der Diffusionsproben: Extraktion mit Ae., Austausch des Ae. gegen Eisessig, Red. von I mit $FeCl_2$, Best. der Ferri-Ionen-Konz. mit $TiCl_3$. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 869—70. Febr. 1948. Cumberland, Md., Alleghany Ballistics Labor.) DONLE. 8310

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

**N. A. Michailow**, *Elastizität und Relaxation von Leder*. (Vgl. C. **1950**. I. 1936.) Verss. ergaben, daß die elast. Dehnung eines Lederstreifens bei wiederholter Dehnung unter der Wrkg. eines konstanten Gewichtes ständig abnimmt u. sich einem Minimum nähert. Diese ergibt sich daraus, daß hierbei die n. Spannung in den netzartigen Faserbündeln infolge der Orientierung der Fasern abnimmt, wodurch auch die Relaxation des Leders bedingt wird. Mithin muß jede Verdichtung des Leders (starkes Pressen von Chromoberleder oder starkes Walzen von vegetabil. gegerbtem Leder), die den Neigungswinkel der Faserbündel verkleinert, neben der allg. Verminderung der Dehnung auch die Elastizität verkleinern. In der gleichen Richtung wirken auch Fällmittel. (Легкая Промышленность [Leicht-Ind.] 8. Nr. 11. 18—20. Nov. 1948.) R. RICHTER. 8340

**Ss. N. Kuraitiss**, *Erhöhung der Qualität von Juchtenleder*. Es wird vorgeschlagen, vor der Chromgerbung die Häute mit 2% Öl zu fetten u. anschließend mit 2% Aluminiumalaun u. 4% NaCl zu behandeln. Die Salzlsgg. werden in 2 Raten zugegeben. Bei angeführten Verss. verminderte sich die W.-Durchlässigkeit des Leders von 1,126 auf 0,342 $cm^3$/Std./$cm^2$. Der Geh. an Restfett stieg von 52,7 auf 72,0. (Легкая Промышленность [Leicht-Ind.] 8. Nr. 6. 16—17. Juni 1948.) TROFIMOW. 8340

**P. I. Lewenko** und **Ss. W. Arbusow**, *Neue Methode der Trocknung und Fettung von Juchtenleder*. Zur Beseitigung der bei der üblichen Trocknung u. Fettung von Juchtenleder auftretenden Nachteile, bes. der Schrumpfung, haben Vff. eine neue Arbeitsweise entwickelt, bei der die Fettung in drei Stufen vorgenommen wird. Zunächst wird das Schwanzstück des Leders auf der Oberseite nach dem Abpressen u. dem Einfärben mit der Hand eingefettet, wozu 15—20% der gesamten Fettmenge benutzt werden. Dann wird unter Anwendung von 60—65% der gesamten Fettmenge mit 15% Paraffin u. unter Heißblasen in Trommeln gefettet. Zum Schluß werden die Rückenteile von Hand mit 20—25% der gesamten Fettmenge eingefettet. Die anschließende Trocknung erfolgt in einer Stufe auf Rahmen bis zu einem Feuchtigkeitsgeh. von 14—16%. In Tabellen sind die vorteilhaften physikal. u. chem. Eigg. des nach dem neuen Verf. bearbeiteten Juchtenleders im Vgl. zu dem üblichen Verf. wiedergegeben. (Легкая Промышленность [Leicht-Ind.] 8. Nr. 11. 21—23. Nov. 1948.) R. RICHTER. 8340

**L. M. Kulberg** und **N. I. Tschetschenow**, *Identifizierung von pflanzlichen Gerbstoffen in Extrakten und im Leder nach der Methode der Tüpfelanalyse*. Zur Unterscheidung der verschied. Extrakte werden die für die Tannide charakterist. Rkk. der Red. u. der Einw. auf Schwermetallsalze (Au, Fe, Ti, U u. Ag) zu Hilfe genommen. Für jeden Extrakt ist jeweils eine bes. Kombination von Rkk. charakterist., die der vorliegenden Kombination von Tanniden entspricht. Es wird so ermöglicht, die Extrakte von Eiche, Tanne, Valonea, Myrobalanen, Quebracho zu unterscheiden u. zu identifizieren. Aus dem Leder wird der Gerbstoff zuerst mit W. extrahiert u. darauf die Lsg. untersucht. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **14**. 790—94. Juli 1948. Kiew, Technol. Inst. der Leichtind.) V. FÜNER. 8364

REDAKTIONSSCHLUSS: 15. Oktober 1956.

Herausgeber und verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin N 4, Schiffbauerdamm 19. Redaktion: Dr. Willi Barz, Berlin N 4, Schiffbauerdamm 19 Fernsprecher: 42 55 71. Verlag: Akademie-Verlag GmbH., Berlin W 8, Mohrenstr. 39; Fernsprecher: 20 03 86, Postscheckkonto Berlin 350 21. Bestell- und Verlagsnummer: 1007/119E/V. Preis DM 38,—. Satz und Druck: Druckhaus „Maxim Gorki", Altenburg. Veröffentlicht unter der Lizenznummer: 202-100 377/57 · Printed in Germany.

## Besitzen Sie alle Ergänzungsbände zum CHEMISCHEN ZENTRALBLATT?

Für die Jahrgänge 1943 bis 1956 sind erschienen bzw. in Vorbereitung:

| | | |
|---|---|---|
| 1943 | Nachdruck des kompletten Jahrganges | vorgesehen |
| | Sachregister | vergr. |
| | Formelregister | vergr. |
| 1944 | I. Quartal (II.—IV. Quartal vergr.) | DM 55,— |
| | Sach- und Formelregister | DM 47,— |
| | Autoren- und Patentregister I. Halbj. (Nachdr.) | vergr. |
| | Autoren- und Patentregister II. Halbj. (Nachdr.) | vergr. |
| 1945 | 1. Vierteljahresband (Nachdr.) | DM 55,— |
| | 2. Vierteljahresband (einschl. Autoren- und Patentregister I. Halbj.) | vergr. |
| | | Nachdr. geplant |
| | 3. Vierteljahresband (Nachdr.) | DM 55,— |
| | 4. Vierteljahresband (Nachdr.) | vergr. |
| | Autoren- und Patentregister II. Halbj. | vergr. |
| | Formelregister | in Bearb. |
| | Sachregister | in Bearb. |
| 1946 | I. Halbjahr Band 1 | vergr. |
| | I. Halbjahr Band 2 | DM 48,— |
| | I. Halbjahr Band 3 | DM 52,— |
| | I. Halbjahr Band 4 | DM 51,— |
| | II. Halbjahr Band 5 | DM 58,— |
| | II. Halbjahr Band 6 | im Druck |
| | II. Halbjahr Band 7 | im Druck |
| | II. Halbjahr Band 8 | im Druck |
| | Autoren- und Patentregister I. Halbj. (einzeln) | DM 16,— |
| | Formelregister | in Bearb. |
| | Sachregister | in Bearb. |
| 1947 | Heft 1/2 bis 34 | nur noch einzelne Hefte lieferbar |
| | Autoren- und Patentregister | vergr. |
| | Sach- und Formelregister | DM 70,— |
| | Ergänzungsband 1 | DM 52,— |
| | Ergänzungsband 2 | DM 60,— |
| | Ergänzungsband 3 | in Bearb. |
| 1948 | I. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) | nur noch einzelne Hefte lieferbar |
| | II. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) einschl. Autoren- und Patentregister | DM 110,— |
| | Autoren- und Patentregister I. Halbj. (einzeln) | DM 8,— |
| | Autoren- und Patentregister II. Halbj. (einzeln) | DM 8,— |
| | Sach- und Formelregister | DM 62,— |
| | Ergänzungsband 1 | DM 51,— |
| | Ergänzungsband 2 | DM 43,— |
| | Ergänzungsband 3 | DM 62,— |
| | Ergänzungsband 4 | DM 66,— |
| | Ergänzungsband 5 | DM 38,— |
| 1949 | I. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) einschl. Autoren- und Patentregister | DM 110,— |
| | II. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) | nur noch einzelne Hefte lieferbar |
| | Autoren- und Patentregister I. Halbj. (einzeln) | DM 8,— |
| | Autoren- und Patentregister II. Halbj. (einzeln) | DM 8,— |
| | Formelregister | in Bearb. |
| | Sachregister | in Bearb. |
| | Ergänzungsband 1 | DM 60,— |
| | Ergänzungsband 2 | DM 54,— |
| | Ergänzungsband 3 | vergr. |

Fortsetzung s. umstehend

| | | |
|---|---|---|
| 1949 | Ergänzungsband 4 | DM 60,— |
| | Ergänzungsband 5 | DM 52,— |
| | Ergänzungsband 6 | DM 38,— |
| | Ergänzungsband 7 | im Druck |
| | Ergänzungsband 8 | im Druck |
| | Ergänzungsband 9 | in Bearb. |
| 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,— |
| | Sach- und Formelregister | DM 80,— |
| 1951 | I. Halbjahr (Heft 1 bis 25) (Autoren- und Patentregister vergr.) | DM 125,— |
| | II. Halbjahr (Heft 1 bis 25) (Autoren- und Patentregister vergr.) | DM 125,— |
| | Sach- und Formelregister | DM 80,— |
| 1952 | Jahresbezugspreis einschl. Autoren- und Patentregister für die Ausgabe auf holzfreiem Papier | DM 320,— |
| | Sach- und Formelregister | DM 96,— |
| 1953 | Jahresbezugspreis einschl. Autoren- und Patentregister für die Ausgabe auf holzfreiem Papier | DM 320,— |
| | Sach- und Formelregister | DM 96,— |
| 1954 | Jahresbezugspreis einschl. Autoren- und Patentregister für die Ausgabe auf holzfreiem Papier | DM 370,— |
| | Sach- und Formelregister | DM 96,— |
| 1955 | Jahresbezugspreis einschl. Autoren- und Patentregister für die Ausgabe auf holzfreiem Papier | DM 370,— |
| | Sach- und Formelregister | DM 96,— |
| 1956 | Jahresbezugspreis einschl. Autoren-, Patent-, Sach- und Formelregister für die Ausgabe auf holzfreiem Papier | DM 680,— |
| Generalregister IX (1935 bis 1939) | | |
| | Teil IV: Sachregister, 1. Lieferung | vergr. |
| | 2. Lieferung | DM 56,— |
| | 3. Lieferung | DM 52,— |
| | 4. Lieferung | DM 55,— |
| | 5. Lieferung | DM 52,— |
| | 6. Lieferung | im Druck |
| | 7. Lieferung | im Druck |
| Generalregister X (1940 bis 1944) | | |
| | Teil I: Autorenregister, 1. bis 4. Lieferung | z. Z. nicht lieferbar |
| | 5. bis 7. Lieferung | je DM 50,— |
| | Teil II: Patentregister | vergr. |
| | Teil III: Formelregister | vorges. |
| | Teil IV: Sachregister | vorges. |
| Generalregister XI (1945 bis 1949) | | vorges. |
| Generalregister XII (1950 bis 1954) | | |
| | Teil I: Autorenregister | in Bearb. |
| | Teil II: Patentregister | DM 33,— |
| | Teil III und IV | vorges. |
| Periodica Chimica (Verzeichnis der im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften mit den genormten Titelabkürzungen) | | DM 35,— |

Lieferungsmöglichkeit vorbehalten

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.