

Chemisches Zentralblatt

1948

Nr. 12

Ergänzungsband 3

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A₁. Kernphysik und Kernchemie.

Bertil Qvist, *Über eine kugelsymmetrische Massenkonzentration in einem sich ausdehnenden Universum*. Erweiterte Behandlung des relativist. Weltmodells von EINSTEIN u. STRAUS. 13 Literaturzitate. (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 13. Nr. 11. 1—12. 1948.) LENZ. 80

Paul Kustaanheimo, *Einige Bemerkungen über den Zusammenhang zwischen zwei kugelsymmetrischen relativistischen Metriken*. Der Zusammenhang zwischen der von EINSTEIN u. STRAUS angegebenen u. von QVIST weiter untersuchten Metrik (vgl. vorst. Ref.) einerseits und der Metrik von McVITTIE andererseits für spezielle kugelsymmetr. Materieverteilungen um ein einzelnes Gravitationszentrum in einem sich ausdehnenden Weltall wird aufgezeigt. (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 13. Nr. 12. 1—7. 1948.) LENZ. 80

Paul Kustaanheimo und Bertil Qvist, *Eine Bemerkung über allgemeine Lösungen der Einsteinschen Feldgleichungen in einer kugelsymmetrischen Welt*. (Vgl. vorst. Reff.) Allgemeinere Behandlung der Metrik einer kugelsymmetr. Welt, welche die von SCHWARZSCHILD, LEMAITRE, McVITTIE u. a. gegebenen Partikulärlsgg. der EINSTEINSCHEN Feldgleichung als Sonderfälle enthält. (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 13. Nr. 16. 1—12. 1948.) LENZ. 80

Gregor Wentzel, *Über die Feldgleichungen in quantisierten Feldtheorien*. Auf Grund der TOMONAGASCHEN mehrzeitigen SCHRÖDINGER-Gleichung werden verallgemeinerte Feldgleichungen in relativist. invarianter Form aufgestellt u. an Beispielen erläutert (skalärer Feldoperator, der explizit von Raum- u. Zeit-Koordinaten abhängt u. die elektromagnet. Feldstärken). Als Anwendung wird die Renormierung von Teilchen-Ruhmassen durch eine unitäre Transformation diskutiert. (Z. Naturforsch. 3a. 430—34. Aug./Nov. 1948. Chicago, USA, Univ. of Chicago.) WEISS. 80

Peter A. Morris, W. F. G. Swann und H. C. Taylor, *Der Breiteneffekt der Höhenstrahlung in Seehöhe*. (Vgl. C. 1947. E. 477.) Mittels eines GEIGER-Zählerteleskops wurden auf einer Reise zwischen Rio de Janeiro u. Boston die vertikale Intensität der totalen u. harten Komponenten gemessen. Für die harte Komponente betrug die Änderung von hohen Breiten zum magnet. Äquator $5,32 \pm 0,46\%$. Für die weiche Komponente betrug diese $4,46 \pm 0,61\%$ u. für die totale Strahlung $5,04 \pm 0,55\%$. (Physic. Rev. [2] 74. 1102—05. 1/11. 1948. Swarthmore, Penns., Franklin Inst., Bartol Res. Found.) STEEL. 85

James A. Richards jr. und L. W. Nordheim, *Die Energieverteilung in Höhenstrahlungsschauern*. Es werden die durch numer. Methoden erhaltenen mittleren Energieverteilungsfunktionen für Elektronen u. Photonen in Schauern hoher Energie mitgeteilt. Für Luft u. Pb wurden die Berechnungen bis herab zu 4 MeV durchgeführt. Als wichtiges Ergebnis wurde die große Zahl der die Schauer begleitenden Photonen kleiner Energie erhalten. (Physic. Rev. [2] 74. 1106—13. 1/11. 1948. Durham, N.C., Duke Univ.) STEEL. 85

J. E. Treat und K. I. Geisen, *Durchdringende Teilchen in ausgedehnten Luftschauern*. Untersucht wurden die durchdringenden Teilchen in ausgedehnten Luftschauern mit nichtabgeschirmten u. mit Pb abgeschirmten Zählern. Die Anzahl der Teilchen, die 14 cm Pb zu durchdringen vermögen, beträgt 1 pro 30 Schauerteilchen bei 3260 m u. 1 pro 25 bei 4300 m. Die Anzahl durchdringender Teilchen reduziert sich um den Faktor 1,8, wenn die Dicke des Pb von 15,5 auf 39 cm vergrößert wird; die D. der durchdringenden Teilchen vermindert sich um den Faktor 1,7 zwischen 4300 u. 3260 m. Auch aus weiteren Beobachtungen muß geschlossen werden, daß es sich bei diesen durchdringenden Teilchen nicht um Mesonen handelt, die aus der oberen Atmosphäre stammen. Es scheinen durchdringende Teilchen lokalen Ursprungs zu sein, die in der Luft dicht oberhalb des Beobachtungspunktes erzeugt worden sind. (Physic. Rev. [2] 74. 414—23. 15/8. 1948. Ithaca, N.Y., Cornell Univ.) GOTTFRIED. 85

S. F. Singer, *Über die seitliche Ausdehnung von Augerschauern*. Mit zwei 29,2 cm langen u. 2,4 cm dicken GEIGER-Zählern, die in horizontaler Ebene einander parallel

(a) u. in einer Richtung (b) in 40 m Abstand voneinander angeordnet waren, wurden die Koinzidenzen in 120 m Seehöhe gemessen. Bei der Anordnung a waren die Koinzidenzen um $32 \pm 13\%$ größer als bei der Anordnung b. Bei einer Entfernung von 20 m der beiden Zähler wurde innerhalb der Fehlergrenze Übereinstimmung gefunden. (Physic. Rev. [2] 74. 844. 1/10. 1948. Silver Spring, Maryland, John Hopkins Univ., Appl. Phys. Labor.

STIEL. 85

Louis Leprince-Ringuet, *Der vollständige Abbau eines Silberkernes durch die kosmische Strahlung*. Bei Aussetzen photograph. Emulsionen der Einw. der Höhenstrahlung wurde u. a. Bldg. eines Sternes mit 34 Zweigen aus α -Teilchen, Tritonen u. Protonen gefunden mit einer Gesamtladung von 44. Da Ag die Kernladung 47 besitzt, handelt es sich um einen fast vollständigen Abbau des Ag-Kernes in Protonen, Tritonen u. α -Teilchen (Atomes 3. 96—97. März 1948. École polytechn.)

WALTER SCHULZE. 85

G. Bernardini, G. Cortini und A. Manfredini, *Durch Höhenstrahlen erzeugte Kernverdrämpfungen*. Der Absorptionskoeff. von Pb der Stern erzeugenden Strahlung beträgt in 3500 m $1/300 \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Für Luft beträgt dieser (bei Ballonaufstiegen bis 22 km) $1/(141 \pm 12) \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Die Sterne können nicht durch Mesonen der M. 200, sondern durch hochenerget. Nucleonen u. σ -Mesonen erzeugt sein. Ein Wirkungsquerschnitt wird für diese Komponenten angegeben. (Physic. Rev. [2] 74. 845—46. 1/10. 1948. Rom, Italien, Centro di Nucleare del C.N.R.)

STIEL. 85

Helmut Hönl, *Mechanik und Massenspektrum der Elementarteilchen*. Vf. geht bei der Aufstellung der Wellengleichung der Elementarteilchen, deren klass. Modell das Pol-Dipol-Teilchen darstellt, von der Forderung aus, daß die Gleichung vom DIRACSchen Typus sein soll. Unter Beibehaltung der linearen Form der Gleichung werden den Mikrovariablen des klass. korrespondierenden Teilchens allg. Matrizenysteme zugeordnet, zwischen denen algebraische Relationen bestehen, wie sie durch die Eigg. des Spins korrespondenzmäßig gefordert werden. Der Ansatz der Wellengleichung soll mit demjenigen von L. DE BROGLIE für Teilchen mit beliebigem Spin übereinstimmen. Die dargestellte Theorie führt in zwei Punkten über DE BROGLIE hinaus: 1. sind die Matrizenysteme auszureduzieren, wodurch sich erst eindeutige Aussagen über Elementarteilchen gewinnen lassen. 2. wird gefordert, daß das Massenglied der Wellengleichung als Funktion der die Mikrovariablen repräsentierenden Matrizen darzustellen ist. Die 2. Forderung führt unmittelbar auf die Forderung eines Massenspektrums. Zum Schluß wird eine mit diesem in Zusammenhang stehende Vermutung über den Ursprung der Höhenstrahlung ausgesprochen u. diskutiert. (Z. Naturforsch. 3a. 573—83. Aug./Nov. 1948. Freiburg i. Br., Univ., Inst. f. theor. Physik.)

WEISS. 90

J. Barnothy, *Die spezifische Ladung des Positrons*. Das Positron hat als freies Teilchen eine wahre M., die der des Elektrons (m_0) gleich ist. Der Massendefekt beträgt $-0,00177 m_0$, so daß die M., des Positrons um 0,354% kleiner als die des Elektrons ist. Als weitere Konsequenz soll der g-Wert des Positrons mit 1,99636 sich von dem des Elektrons mit 2,00343 unterscheiden. (Physic. Rev. [2] 74. 844. 1/10. 1948. Budapest, Ungarn, Univ., Inst. f. Exp. Phys.)

STIEL. 90

J. F. Darby und J. B. Swan, *Die Winkelverteilung von D-D-Neutronen, die an Deuteronen gestreut wurden*. Die Unters. erfolgte in einer Nebelkammer, die mit Schwerem Methan (CD₄) u. Schwerem Wasserdampf gefüllt war u. mit dem Ionenimpulsgeber eines 200 kV D-D-Generators synchronisiert war. Die Winkelverteilung u. die Reichweite der Rückstoßkerne wurden in einem Spezialgerät durch Reprojektion ausgemessen. Der Vgl. der Ergebnisse mit den Berechnungen von BUCKINGHAM u. MASSEY (C. 1942. I. 1844) zeigt, daß eine Deutung mit Hilfe von n. Kräften zu einer besseren Übereinstimmung führt als mit Austauschkräften. (Austral. J. sci. Res., Ser. A. 1. 18—27. März 1948. Univ. of Melbourne.)

POLLERMANN. 90

Gunnar Holte, *Über eine Methode zur Berechnung der Dichte der von einer Punktquelle in ein unendliches Medium emittierten Neutronen*. Es wird die Meth., die zu einer Formel für die Neutronenverteilung einer punktförmigen Quelle jenseits des Bereichs der GAUSSschen Verteilung führt, ausführlich behandelt, sowie höhere Näherungen u. Konvergenz untersucht. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. A. 35. Nr. 36. 1—9. Sept. 1948. Uppsala, Inst. for Mechanics and Math. Phys.)

STIEL. 90

F. Bloch, D. Nicodemus und H. H. Staub, *Eine quantitative Bestimmung des magnetischen Moments des Neutrons in Einheiten des Moments des Protons*. Es wird die LARMOR-Präzession von Neutronen u. Protonen im gleichen homogenen Magnetfeld gemeinsam bestimmt. Die Präzessionsfrequenz des Neutrons wird durch das Erscheinen der nichtadiabat. Übergänge eines polarisierten Neutronenstrahls u. die des Protons durch Kerninduktion erhalten. Das Verhältnis des Moments des Neutrons zu dem des Protons beträgt $0,685001 \pm 0,00003$. Die Abweichung des Deuteron-Moments von der Additi-

vität beträgt $0,02230 \pm 0,00009$ Kernmagnetonen. (Physic. Rev. [2] 74. 1025—45. 1/11. 1948. Stanford, Calif., Univ.)

STIEL. 90

H. A. Bethe, *Bemerkungen über die Wasserstoff-Eigenfunktionen in der Diracschen Theorie*. Vf. beweist den Virialsatz der DIRACschen Theorie sehr einfach u. leitet für den Erwartungswert des DIRACschen Operators β für den gebundenen Zustand im COULOMB-Feld W/mc^2 ab. Die DIRACschen Eigenfunktionen im Impulsraum für negative Energie sind mit den positiven Komponenten verglichen von der Größenordnung α^3 (α -Feinstrukturkonstante). Die Gesamtwahrscheinlichkeit für negative Energie ist von der Größenordnung α^5 . Vf. berechnet die Mittelwerte von kinet. u. potentieller Energie ohne Benutzung expliziter relativist. Eigenfunktionen. (Z. Naturforsch. 3a. 470—77. Aug./Nov. 1948. Ithaca, USA, Cornell Univ.)

WEISS. 90

C. A. Coulson und C. M. Gillam, *Die van der Waals-Kraft zwischen einem Proton und einem Wasserstoffatom*. 2. Mitt. *Angeregte Zustände*. (1. vgl. C. 1943. II. 890.) Während im Teil der Arbeit die Wechselwirkungs- (VAN DER WAALS-) Kraft zwischen einem Proton u. einem im Grundzustand befindlichen H-Atom in eine Reihe nach Potenzen des reziproken Atomradius entwickelt u. die ersten 10 Koeffizienten dieser Entwicklung berechnet wurden, wird hier die entsprechende Rechnung für die angeregten Zustände des H-Atoms für die ersten fünf Koeffizienten durchgeführt. Es ergibt sich in strenger Rechnung ohne Näherungsansätze in geschlossener Form eine einfache Abhängigkeit dieser Koeffizienten von den den Anregungszustand des H-Atoms kennzeichnenden Quantenzahlen. Die VAN DER WAALS-Kraft ergibt sich für das angeregte Atom viel größer als für das im Grundzustand. (Proc. Roy. Soc. Edingburgh, Sect. A. 62. 360—68. 1948. London, King's Coll. u. Dundee, Univ. Coll.)

LENZ. 90

Luther Davis jr., *Kernspin und magnetisches Moment von ^{22}Na* . Die Meth. von ZACHARIAS (Physic. Rev. [2] 61. [1942.] 270) wurde für ähnliche Messungen an kurzlebigen Kernen modifiziert. Ein Massenspektrometer diente zur Trennung des ^{22}Na vom ^{23}Na u. ein Elektronenvervielfacher zur Anzeige. Die Unters. an dem Atomstrahl ergeben einen Spin von 3 (in Einheiten $h/2\pi$) u. eine Frequenzdifferenz von $1220,64 \pm 0,04$ MHz. Durch Vgl. mit ^{23}Na wird als Kernmoment von ^{22}Na $1,746 \pm 0,003$ Kernmagnetonen erhalten. (Physic. Rev. [2] 74. 1193. 1/11. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.)

STIEL. 95

G. Breit und I. Bloch, *Resonanzen in $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$* . Qualitativ u. rein schemat., wird die Theorie der Winkelverteilung der in der Rk. $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$ emittierten Neutronen besprochen. Für den ^7Li -Kern wird angenommen, daß er nur ein Neutron enthält, das für die Rk. von Bedeutung ist u. dieses Neutron sich in einem zentralen Feld befindet, während die anderen Teilchen in geschlossenen Schalen vorhanden sind u. nicht den p-Wellenuntergrund beeinflussen. Gleicherweise wird angenommen, daß auch in ^7Be nur ein Proton von Bedeutung ist. Diskutiert wird die Frage der Existenz von quasi-stationären Zuständen mit dem Ergebnis, daß Andeutungen von zwei solchen Zuständen vorhanden sind u. zwar eines Zustandes bei etwa 2,2 MeV einfallender Protonenenergie u. eines anderen unterhalb der Reaktionsschwelle. Beide Niveaus sind wahrscheinlich von ungerader Gleichheit. Die Existenz des Niveaus unterhalb der Reaktionsschwelle fußt auf weniger direktem Nachweis als der des Niveaus bei etwa 2,2 MeV. Betreffs ^7Be wird angenommen, daß es nach Neutronenemission in dem Grundzustand verbleibt. Ein Grund für diese Annahme ist die scheinbare Abwesenheit einer zweiten Gruppe von Neutronen, die zu erwarten wäre, wenn ^7Be in einem angeregten Zustand aufträte analog dem 450KeV-Niveau von ^7Li . (Physic. Rev. [2] 74. 397—404. 15/8. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ.)

GOTTFRIED. 103

Richard Taschek und Arthur Hemmendinger, *Reaktionskonstanten für $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$* . Bestimmt wurde der absol. Wert des Wirkungsquerschnittes für $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$ durch einen Vgl. des gesamten Neutronenflusses der $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$ -Quelle mit dem gesamten Neutronenfluß einer standardisierten RaBe-Quelle. Aus der Größe des Wirkungsquerschnittes von $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$ erscheint es als wahrscheinlich, daß der umgekehrte Prozeß ausgeführt werden kann, d. h. eine spektrochem. Best. der bei einer längeren Beschießung einer dicken Li-Target erhaltenen Menge ^7Be könnte zur Kalibrierung einer RaBe-Quelle für Neutronenfluß benutzt werden, da ungefähr 10^{-7} g ^7Be bei einer 48std. Beschießung gebildet werden. Bei ihren Unters. wurden die beiden Quellen bei Protonenenergien von 1,95 MeV u. 2,25 MeV verglichen u. zwar mittels der in einem großen „Manganbad“ induzierten Aktivitäten. Das „Manganbad“ enthielt eine Lsg. von 200 g MnSO_4 pro Liter. Angeregt wurde jeweils die 155 Minuten-Aktivität von ^{56}Mn . Die Versuchsergebnisse sind graph. u. tabellar. wiedergegeben. Ebenfalls untersucht wurde die Winkelverteilung der Neutronen aus der Rk. $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$ mit einem Zähler, dessen Ansprechen nahezu unabhängig war von der Neutronenenergie u. zwar für Protonenenergie zwischen 1,95 bis

2,25 MeV. Die Winkelverteilung ist graph. angegeben. (Physic. Rev. [2] 74. 373—85 15/8. 1948. Los Alamos, N.M., Los Alamos Scient. Labor.) GOTTFRIED. 103.

N. P. Heydenburg, C. M. Hudson, D. R. Inglis und W. D. Whitehead jr., *Winkelverteilung der α -Teilchen aus ${}^6\text{Li}(d, \alpha)\alpha$ und ${}^7\text{Li}(p, \alpha)\alpha$* . Beobachtung der Intensität d. Rk. ${}^7\text{Li}(d, \alpha)\alpha$ ergab, daß sie sich mit dem Winkel gemäß $1 + A(E) \cos^2 \vartheta + B(E) \cos^4 \vartheta$ ändert, wie es aus der Bose-Statistik der erzeugten α -Paare zu erwarten ist. $A(E)$ nimmt allmählich — beginnend dicht unterhalb 1 MeV — bis zu einem breiten Maximum ein wenig unterhalb der Einheit bei einer Beschleunigungsenergie E in der Nachbarschaft von 2 MeV zu. Der Koeff. $B(E)$ bleibt Null bis zu 1,5 MeV u. steigt zu einem positiven Wert von etwa 0,35 bei höheren Energien. Die in rechten Winkeln zu dem Strahl beobachtete Ausbeutekurve zeigt ein scharfes Maximum bei 0,75 MeV, außerdem scheint noch ein weiteres Maximum bei oder dicht über der höchsten verwendeten Beschleunigungsenergie (3,75 MeV) aufzutreten. — Beobachtung der Winkelverteilung der Rk. ${}^7\text{Li}(p, \alpha)\alpha$ in der Gegend von 3 MeV ergaben einen Knoten in der Kurve für $A(E)$ bei 2,7 MeV. Ein Maximum in der Ausbeutekurve dieser Rk. wurde bei 3 MeV gefunden. Es besteht eine große Ähnlichkeit in dem Verlauf der Winkelverteilungen der beiden Rk., ihre $B(E)$ -Koeff. haben in den untersuchten Energiebereichen entgegengesetzte Vorzeichen; beide Koeff., $A(E)$ u. $B(E)$, nehmen in der Rk. ${}^6\text{Li}(d, \alpha)\alpha$ von Null allmählicher zu als in der Rk. ${}^7\text{Li}(p, \alpha)\alpha$, wenn die Beschleunigungsenergie von tiefen Werten zunimmt. (Physic. Rev. [2] 74. 405 bis 410. 15/8. 1948. Wash., D.C., Carnegie Inst., Dep. of Terrestrial Magnetism)

GOTTFRIED. 103

M. L. Perlman und G. Friedlander, *Relative Ausbeuten von einigen durch Röntgenstrahlen induzierten Kernreaktionen*. Mit Hilfe von Röntgenstrahlen aus dem 100 MeV Betatron u. dem 80 MeV-Synchrotron wurden eine Reihe von (γ, n) -, (γ, p) -, $(\gamma, 2n)$ - u. $(\gamma, 2p)$ -Rkk. ausgelöst. Durch Messung der erhaltenen Aktivitäten wurden die relativen Ausbeuten für eine Anzahl dieser Rkk. bestimmt. Folgende (γ, n) -Rkk. wurden untersucht: ${}^{12}\text{C}(\gamma, n){}^{11}\text{C}$, ${}^{14}\text{N}(\gamma, n){}^{13}\text{N}$, ${}^{16}\text{O}(\gamma, n){}^{15}\text{O}$, ${}^{18}\text{F}(\gamma, n){}^{18}\text{F}$, ${}^{27}\text{Al}(\gamma, n){}^{26}\text{Al}$, ${}^{31}\text{P}(\gamma, n){}^{30}\text{P}$, ${}^{35}\text{Cl}(\gamma, n){}^{34}\text{Cl}$, ${}^{39}\text{K}(\gamma, n){}^{38}\text{K}$, ${}^{60}\text{Co}(\gamma, n){}^{62}\text{Co}$, ${}^{69}\text{Ga}(\gamma, n){}^{68}\text{Ga}$, ${}^{71}\text{Ga}(\gamma, n){}^{70}\text{Ga}$, ${}^{110}\text{Pd}(\gamma, n){}^{109}\text{Pd}$, ${}^{109}\text{Ag}(\gamma, n){}^{108}\text{Ag}$, ${}^{121}\text{Sb}(\gamma, n){}^{120}\text{Sb}$ u. ${}^{187}\text{Re}(\gamma, n){}^{186}\text{Re}$. Gefunden wurde, daß die Ausbeuten für $Z \geq 29$ etwa eine Größenordnung größer sind als für kleinere Werte von Z ; der Übergang scheint ziemlich schroff zu sein. — Folgende (γ, p) -Rkk. wurden untersucht: ${}^{30}\text{Si}(\gamma, p){}^{29}\text{Al}$, ${}^{57}\text{Fe}(\gamma, p){}^{56}\text{Mn}$, ${}^{98}\text{Mo}(\gamma, p){}^{97}\text{Nb}$ u. ${}^{102}\text{Ru}(\gamma, p){}^{101}\text{Tc}$. Diese Rkk. haben angenähert gleiche Ausbeuten u. sind etwa gleich groß wie die (γ, n) -Ausbeuten unterhalb des Übergangs. Ferner wurden die folgenden Rkk. untersucht: ${}^{12}\text{C}(\gamma, 2n){}^{10}\text{C}$, ${}^{18}\text{F}(\gamma, 2n){}^{17}\text{F}$, ${}^{31}\text{P}(\gamma, 2n){}^{29}\text{P}$, ${}^{63}\text{Cu}(\gamma, 2n){}^{61}\text{Cu}$. Die Ausbeuten der $(\gamma, 2p)$ -Rkk. betragen etwa $1/20$ der Ausbeuten für die (γ, p) -Reaktionen. Die Ausbeuten der $(\gamma, 2n)$ -Rkk. schwanken, sind jedoch wesentlich geringer als die (γ, n) -Ausbeuten. (Physic. Rev. [2] 74. 442—48. 15/8. 1948. Schenectady, N.Y., General Electric Co., Research Labor.)

GOTTFRIED. 103

D. C. Peaslee, *Durch Deuteronen induzierte Reaktionen*. Für die überschlagsmäßige Berechnung der d-p- u. d-n-Wirkungsquerschnitte wird ein halbklass. Modell beschrieben und dabei gefunden, daß die beobachteten Querschnitte prakt. nur vom Abschälprozeß abhängen, unabhängig von der Energie E_d . Quantitative Messungen an ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{59}\text{Co}$, ${}^{63}\text{Cu}$, ${}^{81}\text{Br}$ u. ${}^{209}\text{Bi}$ stimmen mit den berechneten Kurven überein. Die Abnahme des gemessenen Wirkungsquerschnitts bei die Potentialschwelle übersteigender E_d wird damit erklärt, daß der angeregte Kern, nachdem er ein Neutron erhalten hat, eines wieder abgibt. Die d,n-Anregungskurven sollen vorzugsweise durch Abschälprozesse mit $E_d \geq 10$ MeV verursacht sein. Um die beobachteten Werte mit den berechneten zu vergleichen, ist die Einführung eines Kernparameters (Abbremswahrscheinlichkeit eines Teilchens) notwendig. (Physic. Rev. [2] 74. 1001—13. 1/11. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)

STEL. 103

S. K. Haynes, *Die β - und γ -Spektren von mit langsamen Neutronen bestrahltem Gallium*. Mit einem dünnen magnet. Linsenspektrometer wurden die β - u. γ -Spektren von mit langsamen Neutronen bestrahlten Ga untersucht. Gefunden wurden für ${}^{72}\text{Ga}$ wahrscheinlich β -Strahlendpunkte bei 3,15 MeV (9,5%), 2,52 MeV (8%), 1,48 MeV (10,5), 0,955 MeV (32%) u. 0,64 MeV (40%). Die Intensitäten beruhen auf der Annahme eines geradlinigen KURIE-Diagrammes. Beobachtet wurde bei 0,68 MeV eine Konversionslinie, welche in etwa 0,5% der Zerfallsrkk. auftritt. Es wurden die folgenden γ -Strahlen für ${}^{72}\text{Ga}$ gefunden mit den Energien 2,51 MeV (26,5%), 2,21 MeV (33%), 1,87 MeV (7,8%), 1,59 MeV (4,5%), 1,05 MeV (4,5%), 0,84 MeV (100%) u. 0,63 MeV (24%). Die Intensitäten der γ -Strahlen relativ zu dem γ -Strahl mit der Energie 0,84 MeV als 100% wurden berechnet aus den Photoelektronenlinien nach der von DEUTSCH, ELLIOTT u. EVANS (Rev. Sci. Instruments 15. [1944.] 193) angegebenen semiempir. Formel. Auf Grund der beobachteten Spektren wird ein Zerfallschema für ${}^{72}\text{Ga}$ vorgeschlagen. — Unter-

sucht wurde ferner das β -Strahlenspektr. von ^{70}Ga (20,5 Min.). Das KURIE-Diagramm ist linear vom Endpunkt von 1,65 MeV bis 0,4 MeV. Konversionslinien in diesem Energiebereich wurden nicht gefunden. (Physic. Rev. [2] 74. 423—32. 15/8. 1948. Nashville, Ten., Tennessee, and Vanderbilt Univ., Oak Ridge, Nat. Labor.) GOTTFRIED. 103

H. Medicus, A. Mukerji, P. Preiswerk und G. de Saussure, *Zerfall von ^{95}Tc und ^{96}Tc* . Mittels eines magnet. Linsenspektrometers wurden die Konversionselektronen untersucht u. neue starke Elektronenlinien bei 751, 786 u. 822 keV, die γ -Energien von 771 ± 2 , 806 ± 2 u. 842 ± 2 keV entsprechen, gefunden. Aus γ - γ -Koinzidenzen, die mit einem Bi als Kathode enthaltenden Zähler erhalten wurden, folgt eine Emission in dreifacher Kaskade. Weiter wurden 2 schwache γ -Konversionslinien bei 1119 ± 2 u. 312 ± 2 keV gefunden. Ein mögliches Termschema wird mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] 74. 839—40. 1/10. 1948. Zürich.) STEIL. 103

A. C. Helmholtz und C. L. McGinnis, *Zuordnung der 48-Min.- und 2-Min.-Isomere von Cd*. Die GOLDHABERSCHE Zuordnung des 48 Min.-Isomeren zu ^{111}Cd wurde durch Bestrahlung angereicherter Isotopen mit schnellen Neutronen bestätigt. Die Aktivität konnte auch durch hochenergetische α -Strahlen (> 20 MeV) an Ag ($\text{Ag}(\alpha, \text{pn})$) u. $^{106}\text{Pd}(\alpha, \text{n})$ erzielt werden. Vers., diese Aktivität von der 2,7-Tage- ^{111}In -Aktivität zu trennen, schlugen fehl u. zeigten, daß der beim Zerfall beobachtete γ -Strahl von 173 keV nicht der gleiche ist, wie der von HOLE (C. 1949. I. 1202) der 48-Min.-Isomerie mit 145 keV mitgeteilt. Die 2-Min.-Isomerie von Cd ist ^{113}Cd zuzuschreiben. (Physic. Rev. [2] 74. 1559. 15/11. 1948. Berkeley, Univ. of California.) STEIL. 103

Lars Melander, *Szilard-Chalmers-Reaktion bei Antimon*. Vf. bestrahlt die Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbO}(\text{OH})_2$ (I) u. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$ (II) mit langsamen Neutronen u. untersucht die Prodd. auf die Möglichkeit, die entstandenen β -aktiven Sb-Isotope durch eine Konzentrierung nach SZILARD-CHALMERS anzureichern. Während der Vers. mit I scheidet, gelingt es bei II etwa 51% der Aktivität anzureichern. Dazu wird II in 5 ml Bzl. gelöst, bestrahlt, dann mit dem gleichen Vol. einer Lsg. von 2 g Weinsäure u. 0,05 g K-Antimonylratrat in 100 ml W. 15 Min. geschüttelt. Nach der Trennung werden aus der wss. Lsg. die aktiven Sb-Isotope zusammen als Sb_2S_3 gefällt. Auf diese Weise erhält man eine 100—135fache Anreicherung, während die organ. Lsg. für eine neue Bestrahlung bereit ist. (Acta chem. scand. 2. 290—91. 1948. Stockholm, Nobel Inst. for Physics.) WEITBRECHT. 108

Kazuji Hashimoto, *Bemerkungen über die Herstellung von Geiger-Müller-Zählern und den Entladungsmechanismus*. Zur Vermeidung unterschiedlicher Partialdrucke bei der gleichzeitigen Füllung mehrerer Ar-A.-Zählrohre ordnet Vf. die einzelnen Zählrohre sternförmig um ein zentrales Mischvol. an. Der Einfl. der A.- u. Ar-Partialdrucke auf die Charakteristik wird untersucht u. eine damit in Einklang stehende Beziehung zwischen der mittleren freien Weglänge eines Elektrons u. der Einsatzspannung abgeleitet. (J. physic. Soc. Japan 3. 153—56. März/Juni 1948. [Orig.: engl.] Hitachi Central Res. Lab.) H. HAUSWALD. 112

Kazuji Hashimoto, *Prinzip und Konstruktion eines Zählers vom Draht- und Platten-Typus*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Charakteristiken u. das Zählverh. eines GEIGER-MÜLLER-Zählers bestehend aus 5 parallelen Drähten zwischen 2 parallelen Messingplatten (15 cm lang u. 3 cm breit) für Höhenstrahlungsunterss. angegeben. (J. physic. Soc. Japan 3. 151—53. März/Juni 1948. [Orig.: engl.] H. HAUSWALD. 112

A₂. Optisches Verhalten der Materie.

Paul W. Merrill, *Die Balmer-Serie im Spektrum von HD 45 910*. Der sich durch rasche u. wesentliche Änderungen seines spektralen Aussehens auszeichnende Be-Stern, HD 45 910, wird speziell hinsichtlich des Verh. seiner H-Linien untersucht. Die Linien sind im allg. doppelt, wobei sich das Intensitätsverhältnis durch die Serie hindurch ändert. Vf. schließt hieraus auf außerordentlich heftige Bewegungen in der Sternatmosphäre, bzw. auf Inhomogenität der atmosphär. Schicht, der die Linien ihren Ursprung verdanken. Ein ähnliches Verh. wird für die Linien von Ca II beobachtet, wobei insbes. die Radialgeschwindigkeiten mit denen an H-Linien höherer Quantenzahlen bestimmten prakt. übereinstimmen. Die Linien des He I sind wie normalerweise sehr breit ohne große Verrückung. Die Linien der ionisierten Metalle sind auf verschied. Platten stark unterschiedlich in der Intensität wie auch in der Verschiebung. Im allg. stimmen sie überein mit den Verrückungen von Ca II u. H. In einer bemerkenswerten Ausnahme ergab sich der Charakter eines M2-Sternes, wobei auffälligerweise die D-Linien des Na nicht beobachtet wurden. (Astrophysic. J. 108. 481—89. Nov. 1948. Mount Wilson Obser.) WISSEROTH. 113

S. K. Mitra, *Aktiver Stickstoff*. Vf. wendet sich gegen eine Kritik, die KAPLAN (C. 1949. II. 281) an den Ausführungen des Vf. gemacht hatte, die dahin gingen, daß

aktiver N bei der Erregung des Nordlichtnachleuchtens eine Rolle spielt. (Physic. Rev. [2] 74. 1637—39. 1/12. 1948. Calcutta, Univ. College of Science, Wireless Labor.)

GOTTFRIED. 113

Renée Herman, *Die mögliche Gegenwart des Helium-Molekülspektrums in der Strahlung des Nachthimmels*. Es wurde die Frage untersucht, ob sich eine Reihe von intensiven Banden zwischen 3889 u. 4772 Å (anstatt durch verbotene Übergänge im N₂-Mol.) durch erlaubte Übergänge im He₂-Mol. erklären läßt. He₂-Rekombinationsbanden sind bei der Vereinigung von He₂-Ionen u. langsamen Elektronen zu erwarten u. erscheinen im Nachleuchten einer He-Entladung bei Drucken von wenigen Zehntel Torr. Der Großteil der sichtbaren Banden des Nachthimmels kann durch Banden des *Ortho*- u. *Parhelium* erklärt werden. Falls diese Annahme zutrifft, so ist die Existenz eines He-Kontinuums zwischen 600 u. 1100 Å zu erwarten, das bei der Ionisation von O u. N in der Atmosphäre eine Rolle spielen dürfte. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1712—14. 24/5. 1948.)

STAHL. 113

Charles Weniger und Louis Herman, *Neue, in komprimiertem Helium beobachtete Spektren von Van der Waalsmolekülen*. Bei einem Druck bis zu 90 at u. unter nicht näher beschriebenen Anregungsbedingungen wird in einem He-O-N-Gemisch ein kontinuierliches Spektr. erhalten, welches VAN DER WAALSschen Moll. zugeschrieben wird. Über 25 at überwiegt bei niedrigen Stromdichten das Linienspektr. des He, während bei höheren Stromdichten stark verbreiterte Linien des OI-Spektr. nebst der (ebenfalls verbreiterten) Linie 5875,6 Å von HeI auftreten. Dieses Verh. ist gerade entgegengesetzt jenem bei niedrigen Drucken. Die Verbreiterung läßt sich weder als STARK-Effekt, noch durch Selbstabsorption deuten. Es wird die Existenz von Moll. He₂ oder HeO angenommen, wobei eines der beiden Atome auch in angeregtem oder metastabilem Zustand vorliegen kann. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1022—24. 15/11. 1948.)

STAHL. 118

R. W. Nicholls, *Anregungsprozesse in molekularem Stickstoff*. Es wird versucht, eine Beziehung zwischen elektr. u. spektroskop. Beobachtungen an Glimmentladungen in N herzustellen. Da Triplett-Banden in Absorption nicht zu beobachten sind, wird erwartet, daß Elektronenstoß bei Grundzuständen ebenfalls nur Singulett-Niveaus anzuregen vermag. Weiter ist infolge Multiplizitätswechsel der Übergang durch direkte Anregung des Triplett-Zustandes aus dem Singulett-Zustand verboten. Vf. nimmt daher zunächst Primäranregung durch Stoß zwischen Moll. im Grundzustand u. Elektronen an, welche zur Besetzung von Singulett-Niveaus führt. Übergänge zu den Triplett-Niveaus erfolgen sodann durch interkombinierende Stöße zwischen langsamen Elektronen u. angeregten Singulett-Zuständen. Die beobachteten Anregungspotentiale lassen sich damit auf die bekannten Niveaus des N zurückführen. Das Schema entspricht in befriedigender Weise dem FRANCK-CONDON-Prinzip, u. verlangt keinen Multiplizitätswechsel in der anfänglichen Anregung. (Nature [London] 162. 231—32. 7/8. 1948. London, Imp. Coll. of Sci. a. Technol.)

WISSEROTH. 118

M. W. Feast, *Schumann-Runge-Emissionsbanden des O₂*. (Vgl. C. 1949. E. 362.) Es wird das O₂-Spektr. im Gebiet 2000—5000 Å unter Benutzung eines QUARZ-LITROW-Spektrographen (HILGER E. I.) untersucht. Zur Erregung der Spektren diente ein hochgespannter Niederstrombogen in O₂ bei Atmosphärendruck. Außer den bereits bekannten werden 17 weitere Banden beobachtet. Die vom Vf. gegebene Zuordnung (FRANCK-CONDON-Parabel) entspricht den Ergebnissen früherer Arbeiten, während gegenüber den kürzlich durchgeführten Unters. von LAL (Vgl. C. 1948. II. 1034) erhebliche Abweichungen auftreten, zu deren Deutung Vf. den Einfl. der Stoßdämpfung bei Hochdruckentladungen sowie unzulängliche Dispersion bei LALJI LAL in Erwägung zieht. Die vortragenden Befunde widersprechen FLORYS Annahme von Prädissoziation für $v' > 2$. Die Intensität der Banden variiert stark mit der Druckänderung, u. erscheint optimal bei etwa einer Atmosphäre was im Einklang mit der theoret. Vorstellung steht, wonach zur Emission des Bandensyst. Rekombination der angeregten Zustände stattfinden muß, die bei höheren Drucken infolge gehemmter Diffusion wahrscheinlicher wird. (Nature [London] 162. 214—15. 7/8. 1948. London, Imp. Coll. of Sci. a. Technol.)

WISSEROTH. 118

T. E. Nevin und P. J. Doyle, *Das Bandenspektrum von Manganhydrid, MnH. 3. Mitt. Die Struktur der Bande bei λ 5207*. (2. vgl. Proc. Roy. Irish Acad., Sect. A. 50, [1945.] 123.) Es wird die blaugrüne Bande im Spektr. von MnH aufgenommen, sorgfältig vermessen, ausführlich in Tab. u. Abb. wiedergegeben, analysiert u. bestimmten Mol.-Zuständen zugeordnet, für welche die Mol.-Konstanten berechnet werden. (Proc. Roy. Irish Acad., Sect. A 52. Nr. 4. 35—50. Aug. 1948.)

GOUBEAU. 118

Marie Freymann und René Freymann, *Fluoreszenzspektren von Uranylsalzen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs; die Existenz einer Frequenz von etwa 12 cm⁻¹*. In einer Tabelle werden die bei —196° u. —253° gemessenen Linien des Nitrats u. Acetats

mitgeteilt u. folgende Schlüsse gezogen: Mit tiefer werdender Temp. werden die Banden feiner, beim Erscheinen neuer Niveaus verschwinden andere; die Parallelität zwischen dem Nitrat + Ä, Nitrat + 6H₂O, Acetat + 2H₂O bestätigt die Möglichkeit einer einheitlichen Klassifikation der Uranyl-salze. Aus den mitgeteilten Messungen wurde eine neue Linie bei etwa 12 cm⁻¹ aufgefunden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1096—98. 22/11. 1948.)

STELL. 118

Raymonde Mathis und Marcel Larnaudie, *Infrarotspektrographie mit einer Bleisulfidzelle*. Mit Hilfe eines Gittermonochromators nach WOOD u. einer Registriervorrichtung mit PbS-Zelle (mit Glasfenster) wird das infrarote Spektr. einer Autolampe aufgenommen. Der Anwendungsbereich der Anordnung liegt zwischen 1,45 u. 2,85 μ, die Empfindlichkeit beträgt 2 · 10⁻⁸ Lumen. Als weiteres Anwendungsbeispiel wurden die atmosphär. Rotationsbanden von W. bei 1,8 u. 2,66 μ untersucht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1714—16. 24/5. 1948.)

STAHL. 120

Alfred Kastler, *Die Kopplung von äußeren Translations-schwingungen mit Rotations-schwingungen in Kristallen*. Überlegungen über Kopplung äußerer Translations-schwingungen komplexer anisotroper Ionenkristalle mit deren Rotations-schwingungen und dem RAMAN-Effekt, unter speziellem Bezug auf die Verhältnisse beim Calcit. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1024—26. 15/11. 1948.)

STAHL. 120

A₃. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

J. A. Hipple, *Spontane Dissoziation von Ionen*. Die beim Auftreffen von Elektronen genügend großer Energie auf Moll. entstehenden Ionen sind mitunter metastabil u. zerfallen spontan in kleinere Bruchstücke. So entsteht aus *n*-Butan zuerst C₄H₁₀⁺, das in C₃H₇⁺ u. in ein CH₃-Radikal zerfällt. Die Bruchstücke können mit Hilfe des Massenspektrometers analysiert werden, wobei sich die Gesamtenergie des ursprünglichen Ions auf die einzelnen Bruchstücke verteilt, so daß die mit dem Massenspektrometer erhaltenen Werte von dem Verhältnis der Massen der Bruchstücke abhängen. Daß es sich hierbei um keine prim. Bruchstücke, sondern um erst sek. entstandene handelt, folgt aus der Abhängigkeit der massenspektrometr. bestimmten scheinbaren Massen von der Laufzeit des prim. Ions (Messungen für C₄H₁₀⁺ bei verschied. Beschleunigungsspannungen zwischen 0,38 u. 10,2 V). Gleichzeitig ergibt sich so die mittlere Lebensdauer von C₄H₁₀⁺ zu 2 · 10⁻⁶ Sekunden. Besitzen die prim. gebildeten Ionen eine hohe therm. Anfangsenergie, so treten gewisse Komplikationen auf; durch Verwendung verschied. Gegenspannungen kann diese Energie nach der gleichen Anordnung wie vorher bestimmt werden. (J. phys. Colloid Chem. 52. 456—62. März 1948. Washington, D.C., Nat. Bur. of Stand.) FUCHS. 131

A. B. Bhatia und K. S. Krishnan, „*Diffuse Streuung*“ der Fermi-Elektronen in einwertigen Metallen in Abhängigkeit von ihrem elektrischen Widerstand. Die wichtigste Maßnahme bei der Berechnung des elektr. Widerstands lwertiger Metalle ist die Berechnung der Relaxationszeit der Elektronen an der FERMI-Oberfläche, die in diesen Metallen eine innerhalb der 1. BRILLOUIN-Zone liegende Kugel ist. Da die Wellenlänge u. die Gruppengeschwindigkeit der FERMI-Elektronen bekannt ist, bedeutet die Berechnung der Relaxationszeit auch die des mittleren freien Weges dieser Elektronen; er ergibt sich aus der Streuung der Elektronen durch die therm. erregten Atome auf dem Wege durch den Kristall. Zur Ermittlung der Relaxationszeit oder des mittleren freien Weges ist die Kenntnis des Streukoeff. des Kristalls für die FERMI-Elektronen, die in den Kristallen einfallen u. nach verschied. Richtungen gestreut werden, erforderlich. Der Streukoeff. hängt ab von 1. dem Atomformfaktor, der in lwertigen Metallen als isotrop., d. h. unabhängig von der Einfalls- oder Streurichtung, aber abhängig von dem zwischen ihnen liegenden Streuwinkel, angesehen werden kann u. 2. dem Strukturfaktor des Kristalls, der eine Funktion der Wellenlänge ist u. sich auch in einem kub. Kristall mit der Richtung des Einfalls u. der Streuung ändert, aber unabhängig von der Wellennatur, d. h. unabhängig davon ist, ob es sich um Röntgenstrahlen, Elektronen- oder Neutronenwellen handelt. Unter Benutzung der Werte für die genannten Faktoren wird die mittlere freie Weglänge der FERMI-Elektronen für ein bes. kennzeichnendes lwertiges Metall, nämlich Na, im einzelnen berechnet. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 194. 185—205. 12/8. 1948.)

WESLY. 136

Heinrich Welker, *Ein wellenmechanisches Modell des Supraleiters*. Vf. stellt für ein aus Elektronen u. Defektelektronen bestehendes Elektronengas die Wellenfunktion auf, die nicht alle, jedoch die wesentlichen Züge der Wechselwrkg. eines Auelektrons mit der Gesamtheit aller übrigen Elektronen richtig beschreibt. Bei Berücksichtigung der COULOMBSCHEN Wechselwrkg. bleibt in einem engbegrenzten Bereich der Elektronendichte eine Entartung übrig, die erst bei Berücksichtigung der magnet. Wechselwrkg. aufgehoben wird. Das niedrigere Energieniveau wird dem supraleitenden, das hohe dem

normalleitenden Zustand des Aufelektrons zugeordnet. Das vorliegende Modell liefert für das Auftreten des vollständigen Diamagnetismus u. damit auch der Supraleitung im Period. Syst. u. auch bei Verb. Bedingungen, die mit der Erfahrung gut übereinstimmen. (Z. Naturforsch. 3a. 461—69. Aug./Nov. 1948.) WEISS. 136

Antonio Gião, *Mikroelektronischer Ursprung gewisser Anomalien des Halleffektes*. Vff. zeigt, daß die Anomalien des HALLEFFEKTES in den Metallen, die sich wie Bi verhalten, der Wrkg. von Mikroelektronen zweiter Art, deren Ladung, Masse etc. kleiner ist als die n. Elektronen, auf die Leitfähigkeit zuzuschreiben ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1177—79. 12/4. 1948.) GOTTFRIED. 137

Jürgen von Harlem, *Die Magnetisierungskurve des ferromagnetischen Werkstoffes und des Einkristalls*. Allgemeine Übersicht über die Eigg. der techn. Magnetisierungskurve eines isotropen magnet. Werkstoffes u. der Magnetisierungskurven eines Fe-Einkristalles u. ihr Zustandekommen auf Grund der Theorie der Wandverschiebungs- u. Drehprozesse. (Elektron Wiss. Techn. 2. 124—27. Juli 1948.) v. HARLEM. 137

A₄. Thermodynamik. Thermochemie.

William Band und Lothar Meyer, *Der Einfluß der Relaxation auf die zwei Geschwindigkeitsfeldmodelle von Helium II*. Für eine vollständige Diskussion des Zustandes ohne Relaxation (unendliche Frequenz), des Zustandes mit voller Relaxation (therm. Gleichgewicht bei der Frequenz Null) u. des Übergangsbereiches ist außer den beiden Variablen, die den thermodynam. Zustand eines im inneren Gleichgewichtes bestehenden Systems einer Komponente bestimmen, wenigstens noch eine weitere unabhängige Variable notwendig. Es wurden Ausdrücke hergeleitet für die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des n. u. zweiten Schalls bei unendlicher Frequenz u. der Frequenz Null. Bei der Frequenz Null reduziert sich der zweite Schall zu therm. Diffusion. Der n. Schall unterliegt bei dem λ -Punkt einer scharfen EINSTEIN-Dispersion u. Schwächung, während die Relaxationszeit schroff durch den krit. Wert für alle allg. benutzten Frequenzen hindurchgeht. Der Anteil n. Teilchen in der Fl. x wurde aus thermodynam. Daten u. der Geschwindigkeit des zweiten Schalls abgeschätzt. Die Energie pro n. Teilchen wurde als eine Funktion der Temp. aus x u. den thermodynam. Daten des gesamten Wärmeinhalts erhalten. (Physic. Rev. [2] 74. 386—94. 15/8. 1948. Chicago, Ill., Univ., Inst. for the Study of Metals.)

GOTTFRIED. 149

Lothar Meyer und William Band, *Relaxationstheorie der Wärmeleitung in Helium II*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten über die genauere Berechnung der Relaxationszeit. Diese Relaxationszeit τ_1 beruht auf zwei Prozessen: den Übergängen vom suprafl. Zustand zum n. Zustand mit einer Zeit τ_s u. dem umgekehrten Prozeß mit einer Zeit τ_x . Da beide Prozesse zu der Störung der gegeneinanderlaufenden Ströme beitragen, erhält man die gesamte Störung durch Addition der beiden Frequenzen: $1/\tau_1 = 1/\tau_s + 1/\tau_x$. Da in einem stetigen Zustand die Anzahl der Teilchen, die von einem Zustand in den anderen übergehen, in beiden Richtungen gleich sein müssen, erhält man $Q_x/\tau_x = Q_s/\tau_s$. Die Bedingung, daß das Zentrum der M. in Ruhe bleibt, ist $Q_x \mu_x + Q_s \mu_s = 0$. Ersetzt man in diesen Gleichungen τ_1 u. μ_x durch τ_s u. μ_s , so erhält man $\tau_s \mu_s^2$ als eine Funktion deren Auswertung graph. u. tabellar. wiedergegeben wird. Sie scheint nur eine Funktion der Temp. zu sein u. nähert sich $h/m \pi$ bei Temp. unterhalb 1° K. (Physic. Rev. [2] 74. 394—96. 15/8. 1948.)

GOTTFRIED. 149

K. Széll, *Über die Rotation-Schwingungsentropie von zweiatomigen Gasen*. Unter folgenden allg. Bedingungen wird die Rotation-Schwingungsentropie berechnet: Die Kerne schwingen nicht nur in ihrer Verbindungslinie, sie machen kleine harmon. Schwingungen, Vernachlässigung von Zentrifugal- u. CORIOLISKRAFT, kleine Kohäsionskraft, Vernachlässigung des Einfl. von Elektronenumgruppierungen. Es ergibt sich $S = kN \ln 8 \pi^2 c^2 I_0 (kT)^2/h^3 \nu$, wo I_0 das mittlere Trägheitsmoment der Moll. ist. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta chem. physica 2. 33—37. 1948. Szeged, Univ., Inst. für org. u. analyt. Chem.)

LINDBERG. 154

N. Manson, *Einführung in die Untersuchung der Gasreaktionen bei sehr hohen Temperaturen*. Nach Hinweis auf die wichtigsten thermodynam. Beziehungen bei Gasen werden die Grundlagen u. Verff. zur Berechnung der Zus. der Gasgemische bei hohen Temp. besprochen. Es wird die Dissoziation der Moll. behandelt u. auf die Genauigkeit eingegangen, mit der man zur Zeit die Anteile der verschied. Gase in einem im Gleichgewicht befindlichen Syst. berechnen kann. Ferner werden die zur Aufstellung der thermodynam. Diagramme für die Enthalpie u. Entropie erforderlichen Berechnungen, deren Anwendung für die Unters. über Gasrkk. bes. wichtig sind, behandelt. Es wird gezeigt, wie man mittels dieser Größen Druck, Temp. u. Rk.-Geschwindigkeit von Gasen bei Verbrennungen unter konstantem Druck bzw. Vol. sowie von Gasen, die hinter einer Stoß- oder

Explosionswelle auftreten, berechnen kann. Schließlich wird geprüft, wie weit die diesen Berechnungen zugrunde liegenden Voraussetzungen für ein physikal.-chem. Gleichgewicht der Gase nach der Verbrennung zutreffend sind. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 2. 539—52. Nov., 594—607. Dez. 1947; 3. 3.—12. Jan., 42—49. Febr., 55—61. März. 1948. Stat. Nat. Claude Bonnier.) HENTSCHEL. 157

Hans Bömmel, *Einige Versuche über die Verwendung von $NH_4H_2PO_4$ -Kristallen als Ultraschallgeneratoren*. Die Ultraschallemission eines rechteckigen Plättchens von $NH_4H_2PO_4$ zeigt zwei scharfe Maxima der Intensität bei 966 u. (etwas niedriger) 983 kHz. dazwischen ein Minimum bei 973 kHz. Bei 3245 kHz wird eine Resonanzkurve mit n. Gang erhalten. Die Feldstruktur hängt stark von der Frequenz ab. Bei 155 V u. Speisung mit 40 mA werden 0,024 cal/Sek. erzeugt, entsprechend einer Leistung von ca. 0,1 W. Bei 770 V erfolgt Entladung durch den Kristall, der dabei in 2 Stücke gespalten wird. (Ricerca sci. 18. 386—89. März/April 1948. Rom, Inst. Naz. Elettroacustica.)

K. R. MÜLLER. 159

A₅. Grenzschriftforschung. Kolloidchemie.

A. P. Brady und Harriette Huff, *Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und der kritischen Konzentration zweier typischer Kolloidelektrolyte*. Eine Aufnahme der Leitfähigkeitskurven für die beiden Kolloidelektrolyte Laurylsulfonsäure u. Kaliumlaurat bei 0, 25, 50, 70 u. 90° zeigt, daß die krit. Konz. nahe der Raumtemp. durch ein Minimum gehen. Vergleicht man die auf Grund der Leitfähigkeit bestimmten krit. Konz. mit jenen aus Messungen des Farbumschlages von Indikatoren, des Brechungsindex, des osmot. Koeff. u. der Oberflächenspannung, so ergibt sich innerhalb der experimentellen Fehlerbreite Übereinstimmung; abweichend verhält sich nur der Brechungsindex von K.-Laurat bei höheren Temperaturen. Trägt man für die jeweiligen Temp. das Verhältnis α ($= \lambda_c/\lambda_0$) in Abhängigkeit vom log der Konz. graph. auf, so ist aus den Kurven zu entnehmen, daß die relative Abnahme der Leitfähigkeit bei Laurylsulfonsäure stärker als bei K.-Laurat ist; ferner steigt α für Konz. ausgesprochen kolloiden Verh. stetig mit der Temp. an. (J. Colloid Sci. 3. 511—20. Dez. 1948. Stanford, Calif. Univ.) HENTSCHEL. 162

Arthur F. Scott, David P. Shoemaker, K. Nolen Tanner und James G. Wendel, *Untersuchung der Berthelot-Methode zur Bestimmung der Zerreißfestigkeit einer Flüssigkeit*. Sorgfältig gereinigtes u. entlüftetes W. wurde in eine starkwandige Kapillare eingeschmolzen u. durch Temperaturkontraktion zerrissen; es ergab sich eine Zerreißfestigkeit von 32 kg/cm² im Mittel. Die früheren höheren Werte werden auf Ggw. von Luft zurückgeführt. (J. chem. Physics 16. 495—502. Mai 1948. Portland, Oregon, Reed Coll.)

UMSTÄTTER. 166

B. K. Banerji, *Viskosität und Temperatur bei Flüssigkeiten*. Bei der einfachen graph. Darst. von Viskosität u. Temp. erhält man eine Kurve, während die logarithm. flacher verläuft. Vf. schlägt daher vor, den log des log zu benutzen; daraus ergibt sich für viele Fl. ein geradliniger Verlauf. Vf. arbeitete mit folgender empir. Beziehung: $\log(\log \eta) = A - BT$, (η = Viskosität in Millipoisen). Von 12 organ. Verb. (u. a. Oktan, Nonan, Benzol, Aceton u. Methylalkohol) werden die entspr. Werte von A u. B. u. Maximalabweichungen für best. Temp.-Bereiche aufgeführt. — Die frühere Gleichung gibt die Viskosität von W. in dem Bereich von 100—60° mit Differenzen von 0,5%, die neue Formel im Gebiet von 100—20° mit nur geringen Abweichungen gegenüber der beobachteten Viskosität wieder. Die von LEWIS u. MACDONALD erhaltenen Werte für Schweres W. zwischen 5° u. 35° stimmen auch mit den nach der neuen Formel berechneten gut überein. Für W. werden folgende Werte für A u. B. angegeben: A = 1,26; B = $4,3 \times 10^{-3}$. Für Schweres W.: A = 1,431; B = $4,74 \times 10^{-3}$. (Current Sci. 17. 214—15. Juli 1948. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Gen. Chem.) WINGCHEN. 172

P. L. Kapitza, *Wellenströmung dünner Schichten zäher Flüssigkeiten*. 1. Mitt. *Freie Strömung*. Die Strömung dünner (1—2 mm) Schichten zäher Fl. mit freier Oberfläche unter dem Einfl. einer konstanten Kraft wird theoret. behandelt. Maßgebend ist neben D. u. Zähigkeit die Oberflächenspannung. Es werden Näherungsgleichungen für die Strömung abgeleitet sowie für die Amplitude u. die Phasengeschwindigkeit. Das Profil der Strömung wird diskutiert. Vf. zeigt, daß die Wellenströmung in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen stabiler sein muß als die laminare. Die für die Strömung von W., Toluol u. fl. Luft an einer vertikalen Wand unter dem Einfl. der Schwerkraft berechneten REYNOLDS-Zahlen sind mit dem experimentellen Wert gut verträglich. Das rasche Ausbreiten eines Farbstoffs längs einer Flüssigkeitsströmung kann quantitativ erklärt werden. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 3—18. Jan. 1948.) WIEDEMANN. 172

P. L. Kapitza, *Wellenströmung dünner Schichten zäher Flüssigkeiten*. 2. Mitt. *Strömung im Kontakt mit einem Gasstrom und Wärmeübertragung*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die

Einw. eines Gasstroms u. zwar eines gleich- u. eines entgegengesetzt gerichteten auf die Wellenströmung dünner Fl.-Schichten u. die gegenseitige Störung werden diskutiert. Für den erhöhten Druckabfall in einem Gas, das durch ein enges Rohr mit feuchten Wänden strömt, wird eine Formel angegeben. Die krit. Strömungsgeschwindigkeit des Gases, bei der eine entgegengesetzt gerichtete Flüssigkeitsströmung in einer vertikalen Röhre nicht mehr möglich ist, und die Fl. aufwärts zu fließen beginnt, wird berechnet u. Übereinstimmung mit dem Experiment festgestellt. Ferner untersucht Vf. die Wärmeübertragung in Fl. bei laminarer u. bei Wellenströmung u. findet für die letztere einen um 21% höheren Koeffizienten. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 19—28. Jan. 1948.) WIEDEMANN. 172

H. Bloom, B. S. Harrap und E. Heymann, *Bestimmung der Viskosität geschmolzener Salze mittels eines Capillarverfahrens. Das System Cadmiumchlorid-Cadmiumbromid.* Ein auf dem UBBELOHDE-BINGHAMschen Prinzip beruhendes Capillarverf. wird den bei hoher Temp. geltenden Bedingungen angepaßt. Das wichtigste Merkmal des Verf. ist ein selbsttätiges elektr. Anzeigerät, das mit einer WHEATSTONESchen Brücke nebst Verstärker u. elektr. Klingel versehen ist. Die als Funktion der mol. Fraktionen im Syst. CdCl₂-CdBr₂ aufgezeichneten Viscositätsisothermen verlaufen linear. Die Aktivierungsenergie der Viscosität beträgt das 1,6—1,8fache der Aktivierungsenergie der Ionenwanderung. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 194. 237—44. 12/8. 1948. Melbourne, Univ., Chem. Dep.) WESLY. 172

Ernst A. Hauser, *Kolloidwissenschaft und Rheologie.* Vf. führt aus, daß es nicht möglich sei, das Fließverh. koll. Syst. mathemat. befriedigend zu beschreiben, da dieses von der individuellen Beschaffenheit der Koll., wie Gestalt u. Oberflächenbeladung abhinge. (J. Colloid Sci. 3. 275. Juni 1948. Mass. Inst. of Technol., Cambridge, Mass.) UMSTÄTTER. 173

Erika Cremer, *Adsorption an festen Oberflächen.* Eine für die Adsorption an festen Oberflächen geltende Formel wird mathemat. abgeleitet. Die Adsorptionskurven geben eine Art Topographie der Oberfläche. Dieselben Voraussetzungen, die zur Ableitung der Adsorptionsformel führen, ergeben, auf die Katalyse angewandt, die Forderung, daß die Zahl der katalyt. akt. Zentren mit der Aktivierungswärme der Rk. exponentiell wächst (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 1—10. Jan./Febr. 1948.) WESLY. 176

Jack Schubert und John W. Richter, *Kationenaustausch beim Bariumcitratkomplex und ähnlichen Gleichgewichten.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (J. phys. Colloid Chem. 52. [1948.] 340 u. 350) wurden mit radioakt. Indicatoren untersucht: a) die Dissoziationskonstanten von Ba- u. Sr-Citrat, b) der Einfl. des p_H auf die Adsorption von ¹⁴⁰Ba u. ¹⁴⁰La in zitronensaurer Lsg., c) die Austauschkonstanten für die Adsorption von ¹⁴⁰Ba u. ⁸⁹Sr in NH₄Cl-Lsg. durch die Ammoniumform eines Kationenaustauschers. Ba⁺⁺ wird viel weniger fest an das Citrat gebunden als Sr⁺⁺, während die Austauschkonstanten fast gleich sind. Die Affinität des Ba zum Austauscher ist größer. Bei p_H ≈ 3 fällt die Adsorption von La rapide infolge der Bldg. eines Komplexions. Ba ist fast unverändert u. bildet erst bei p_H ≈ 4 einen Komplex, wahrscheinlich ein saures Citrat. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4259—60. Dez. 1948. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor.) GRAUE. 176

Pierre Barret, *Über den Mechanismus der Zerstäubung von Elektrolytlösungen durch Funken.* (Vgl. C. 1949. I. 1397.) Vf. berichtet über Verss. mit 2 cm³ einer 10%ig. NaCl-Lsg. in einem Zylinder (Φ 22 mm). Die Anode befand sich 5 mm oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche, die elektr. Energie betrug etwa 15 Watt. Beobachtet wurde, daß innerhalb 65 Min. die gesamte Fl. zerstäubt war. Tauchte man in die Lsg. ein Netz aus poröser, isolierender Masse, die die Fl. durch Kapillarität absorbiert, dann waren zur vollkommenen Zerstäubung nur 15 Min. notwendig. Als Grund wurde durch weitere Verss. festgestellt, daß der Kontakt zwischen dem anod. Funken u. der Lsg. durch die intermediäre Bldg. von kurzen, tangentialen Verästelungen auf der Oberfläche der Fl. eingeleitet wird. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1212—13. 8/12. 1948.) GOTTFRIED. 180

A₆. Strukturforschung.

François Bertein, *Der Einfluß von den Formen anhaftenden Fehlern einer einfachen Elektrode auf die Elektronenoptik.* Die Unvollkommenheiten in der Konstruktion von Elektronenmikroskopen bewirken oft bedeutende opt. Aberrationen. Es wird eine Rechenmethode beschrieben, die bei einfachen Elektroden anwendbar ist u. die es gestattet, die mechan. Verformungen, die bei der Linsenkonstruktion anzuwenden sind, genau festzulegen. (J. Physique Radium [8] 9. 104—12. März 1948. Comp. générale de Télégraphie sans fil.) SCHRAMM. 181

—, *Ein Versuchs-Elektronenmikroskop.* Beschreibung eines in den Laborr. der PLESSEY Co., LTD., Ilford, Essex, konstruierten Vers.-Modells eines Elektronenmikroskops

mit magnet. Linsen u. einer Beschleunigungsspannung von 50 kV. Die maximale Vergrößerung beträgt 20 000. (Engineer 185. 517. 28/5. 1948.) B. REUTER. 181

Linus Pauling, *Die neuzeitliche Wertigkeitstheorie*. Die neuzeitliche Wertigkeitstheorie ermöglicht es nicht, den verschied. Atomen eines Mol. oder Kristalls bestimmte Wertigkeiten in eindeutiger Weise zuzuschreiben. Vielmehr muß der Begriff der Wertigkeit in mehrere neue Begriffe aufgeteilt werden. Diese sind: Ionenwertigkeit, Kovalenz, Metallwertigkeit u. Oxydationszahl. Vf. erläutert die bekannten Anschauungen über die genannten Begriffe an vielen Beispielen. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1461. Sept.)

WESLY. 182

Jarl A. Wasastjerna, *Atomanordnungen mit vorgegebener Anzahl von Nachbarn*. Berechnung der Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einer regelmäßigen Anordnung von N Plätzen Np Teilchen von Typ A u. N(1 - p) Teilchen von Typ B so verteilt sind, daß jedes Teilchen von z geometr. ident. nächsten Nachbarn umgeben ist u. daß die Zahl der A-Paare $Nz/2 \approx$ ist. (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 14. 1—9. 1948.)

KIRSCHSTEIN. 182

A. G. Gaydon, *Dissoziationsenergien*. Es werden die folgenden Dissoziationsenergien angegeben: F_2 2.2 (eV), (50 kcal/Mol); HBr 3.78, 87.4; HBr^+ 3.5, 80; HJ 3.1, 71.6 u. HJ^+ 3.6, 83. (Es handelt sich bei diesen Angaben um die Richtigstellung von Daten aus dem Buch des Vf. „Dissociation, Energies and Spectra of Diatomic Molecules“, London 1947.) Nature [London] 161. 731. 8/5. 1948. London, Imp. Coll.)

GOTTFRIED. 182

A. N. Holden, *Kristallwachstum aus Lösungen*. Große klare Einkristalle von vielen Salzen mit Ionenbindung können aus wss. Lsg. in einem hin- u. hergehenden Kristallisationsator gezüchtet werden. Kristallkeime bewegen sich mit ca. 38 cm/Sek. durch die langsam sich abkühlende übersättigte Lsg. in zylindr. Gefäßen, die an einem Ende erwärmt werden, um unerwünschte Kristallkeime aufzulösen. In günstigen Fällen erreicht man ein klares Wachstum von 200 Mol.-Schichten/Sek. Diese Geschwindigkeit wird durch die Temp. u. durch die spezif. Wachstumsgeschwindigkeit auf der betreffenden Fläche bestimmt; einen wesentlich kleineren Einfl. übt die Diffusionsgeschwindigkeit durch den anhängenden nicht bewegten Fl.-Film aus, wie durch Vgl. von Wachstums- u. Auflösungs-geschwindigkeit u. durch theoret. Überlegungen gezeigt werden kann. (Amer. Mineralogist 33. 766. Nov./Dez. 1948. Bell Telephone Labor.)

W. FABER. 190

P. Wiest, *Kristallaufbau und Röntgenstrahlen*. Kurze Übersicht über die Grundlagen der röntgenograph. Strukturanalyse von Kristallen. (Mikrokosmos 38. 64—68 Dez. 1948.)

GOTTFRIED. 195

David Lazarus, *Die elastischen Konstanten von β -Messing*. Gemessen wurden die elast. Konstanten von β -Messing bei 25°. Große Einkristalle wurden in Graphittiegeln aus der Schmelze erhalten. Aus diesen wurden Stücke von 2 cm Durchmesser u. 2,5 cm Länge mit den Flächen parallel zu den (100)- u. (110)-Ebenen geschnitten. Die chem. Analyse ergab 51,06% Cu u. 48,94% Zn; gemessene D. 8,297 g/cm³. Unter Anwendung der Ultraschalltechnik (12 mc) wurden durch unabhängige Messungen an den (100)- und (110)-Kristallen C_{11} , $1/2 (C_{11} - C_{12})$, $1/2 (C_{11} + C_{12} + C_{44})$ u. C_{44} erhalten. Hieraus wurden die drei elast. Konstanten berechnet u. zwar: $C_{11} = 1,279 (\times 10^{12} \text{ Dyn/cm}^2)$, $C_{12} = 1,091$ u. $C_{44} = 0,822$. Aus diesen Werten wurden der Schermodul G u. die isotherme Kompressibilität erhalten u. zwar $K = 0,913 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{Dyn}$ u. $G = 0,387 \times 10^{12} \text{ Dyn/cm}^2$ Ferner wurde der Youngsche Modul für verschied. Richtungen berechnet u. zwar E_{111} (in Dynen/cm³) = $1,990 \times 10^{12}$, $E_{110} = 0,794$ u. $E_{100} = 0,283$. (Physic. Rev. [2] 74. 1726—27. 1/12. 1948. Chicago, Ill., Univ., Inst. for the Study of Metals.)

GOTTFRIED. 200

A₇. Gleichgewichte. Kinetik.

Reinhard Mecke, *Zur Thermodynamik der Wasserstoffbrückenbindung*. Löst man einen Stoff A (z. B. Methylalkohol), der zur Assoziation neigt, in einem Lösungsm. B, das weder assoziiert noch Komplexe mit A bildet (z. B. CCl_4) auf, so tritt eine negative Wärmetönung infolge Zerfalls der Komplexe auf. Es wird auf thermodynam. Wege die Beziehung $Q_A = Q_\infty - \bar{W} (1 - 1/f)$ abgeleitet, wobei Q_A u. Q_∞ die Lösungswärmen von A in einer beliebigen bzw. unendlich verd. Lsg., \bar{W} den Mittelwert der Wärmetönung pro Wasserstoffbrücke der CH_3OH -Assoziate u. die mittlere Zähigkeit der Assoziate bedeuten. Extinktionsmessungen an der monomeren „OH-Bande“ im ultraroten Absorptionsspektr. u. Ermittlung der Lösungswärme verbunden mit Partialdruckmessungen des Lösungsm. liefern unabhängig voneinander die gleichen Werte für die mittlere Zähigkeit des Übermol.-Gemisches u. der Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke. So erhält man für f des reinen CH_3OH aus der Gleichung $Q_\infty = \bar{W} (1 - 1/f)$ mit $\bar{W} = 5,15 \text{ kcal}$ den Wert 6,5 in befriedigender Übereinstimmung mit Abschätzungen aus den spektroskop.

Messungen ($\sim 6,2$) sowie aus osmot. Bestst. mit $f = 6,7$. Weiterhin wird die Solvationsentropie bestimmt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 107—10. Mai 1948. Freiburg, Univ., Phys.-chem. Inst.) SCHÜTZA. 223

G. Petit, *Anwendung des Begriffs „intermediärer Komplex“ auf das Studium des Mechanismus einiger Reaktionen*. 1. u. 2. Mitt. Die moderne Theorie der Bldg. eines instabilen, intermediären Komplexes, dessen Spaltung erst das Rk.-Endprod. gibt, wird zur Erklärung der Stabilität einiger einfacher Gruppen, der Theorie des beweglichen H, ionisierter u. un-ionisierter Komplexe usw. herangezogen. Bes. eingehend wird der Spaltungsmechanismus des intermediären Komplexes für verschied. Rkk. im Vgl. zu den Ergebnissen anderer Autoren behandelt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 115—40. Jan./Febr. 1948. ROTTER. 223

Donald Ray Martin, *Koordinationsverbindungen von Borbromid und Borjodid*. Ein Vgl. der verschied. Borhalogenverb. zeigt, daß die Acceptorrig. des Boratoms am stärksten beim BF_3 ausgeprägt ist u. nach dem BJ_3 hin schwächer wird. Borbromid u. -jodid bilden weniger Koordinationsverb. als BCl_3 u. BF_3 . Die Zahl der Koordinationsverb. wächst demnach mit ihrem zunehmenden Mol.-Gewicht an. Es werden die Koordinationsverb. von BBr_3 u. Moll. beschrieben, in denen N-, P-, As-, O-, S-, Cl- u. Br-Atome als Donatoren fungieren. Im Falle des Borjodids wurden bisher nur Rkk. zu Koordinationsverb. mit NH_3 -haltigen Substanzen festgestellt. Diese Verb. besitzen eine ungewöhnliche Zus. ($5 \text{NH}_3 \cdot \text{BJ}_3$ u. $15 \text{NH}_3 \cdot \text{BJ}_3$) u. ihre Existenz ist noch fraglich. (Chem. Reviews 42. 581—99. Juni 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Laborat.) E. JAHN. 223

Charles Goodeve und K. H. Jack, *Kinetik der Stickstoffentwicklung aus einer Eisen-Stickstoff-Zwischenlegierung*. Die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung aus dem ϵ -Eisennitrid bei 350—500° wird durch eine kinet. Gleichung zweiter Ordnung unter Berücksichtigung der zwischen-Stickstoff-Konz. dargestellt. Ihre Aktivitätsenergie beträgt $42\ 100 \pm 1400$ cal/g mol. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Stickstoffatome zur Oberfläche ist wenigstens 10^4 mal so schnell wie der Geschwindigkeitsbestimmungsvorgang. Der die Geschwindigkeit bestimmende Zustand der Rk. wird als eine Bindung eines Stickstoffatompaars an der festen Oberfläche betrachtet. Durch Berechnung der Kollisionsfrequenz wird unter Annahme, daß sich die Oberflächenrk. wie in einem zweidimensionalen Gas verhält, die richtige Größenordnung für die absol. Rk.-Geschwindigkeit vorausgesagt. (Discuss. Faraday Soc. 4. 82—91. 1948. Cambridge, Cavendish Labor.) HOCHSTEIN. 225

J. Zawadzki, *Über die Oxydation des Ammoniaks*. Vf. versucht auf Grund eigener Unterss. den Reaktionsmechanismus der katalyt. Verbrennung des NH_3 zu deuten. Im Gegensatz zu ANDRUSSOV erklärt er die Bldg. von freiem N_2 nicht mit der Bldg. von N_2O u. teilweisen Rückdiffusion der Reaktionsprodd. durch den Katalysator, sondern mit dem teilweisen Zerfall des gebildeten NO am Katalysator, dessen Temp. wesentlich höher ist, als bisher angenommen wurde. Die große Umsetzungsgeschwindigkeit wird mit Kettenrkk. erklärt. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 22. 220—32. 1948. Warszawa, Politechn., Zakł. Technol. chem. nieorgan.) H. HAHN. 227

George W. Watt und Darwin D. Davies, *Die katalytische Aktivität durch Reduktion von Salzen in flüssigem Ammoniak gewonnener Metalle*. 1. Mitt. Nickel. Die Red. von Ni(II)-Bromid u. -Jodid durch Lsg. von K in fl. NH_3 zu Ni u. der Einfl. verschied. Variablen auf Reinheit u. katalyt. Aktivität des erhaltenen Ni werden untersucht. Die Ni(II)-Halogenide werden in Form der Hexa-ammoniate verwendet, die Red. erfolgt bei $-33,5^\circ$ in geschlossenem Syst. in Abwesenheit von W. — Als Nebenprod. der Red. u. Verunreinigung des Ni entsteht Ni(II)-Amid-2-Ammoniak $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Es wird, wie durch Vers. gezeigt wird, die mit $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ u. $\text{Ni}(\text{CNS})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ident. Resultate geben, durch Einw. von K-Amid in fl. NH_3 auf die Ni-Salze als unlösl. rotes Prod. gebildet. Bei therm. Zers. im Vakuum (10^{-3} mm) liefert es nacheinander: bei $42,3^\circ$ $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$, bei $119,3^\circ$ Ni_3N_2 (amorph), bei 362° Ni_3H u. bei 585° Ni (99,67% ig., nach dem Röntgendiagramm ausschließlich flächenzentriertes kub. Ni. Die D. des Ni(I) nitrids Ni_3N ist 7,90; das Röntgendiagramm ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) zeigt neben bereits bekannten noch 6 weitere Linien. — Der Geh. des mit K erhaltenen Nickels an Amid ist höher, wenn das K allmählich in kleinen Stücken (statt möglichst schnell) zugefügt u. wenn das Verhältnis K/Ni-Halogenid wesentlich größer als 2 Äquivalent K genommen oder das Ni-Salz der K-Lsg. zugesetzt wird, ferner beim Arbeiten nach W. M. BURGESS u. J. EASTES (C. 1942. I. 1590). Der Reinheitsgrad des Ni aus Jodid kann verbessert werden durch Behandeln mit NH_4J , wodurch das Amid wieder in auswaschbares $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ rückverwandelt wird, doch wird dadurch noch kein katalyt. wirksames Präp. erhalten. Bei optimalen Bedingungen zur Gewinnung eines möglichst reinen, pyrophoren Ni — schneller Zusatz von etwas mehr als 2 Äquivalent K, Verwendung von Ni-Bromid —

wird eine maximale katalyt. Aktivität erzielt, wenn den K.-Überschuß zur Erzeugung von H_2 ausreicht, der zur Adsorption am Ni verfügbar sein muß. Wird die H_2 -Adsorption durch selektive Jodid-Adsorption verhindert, so wird das Ni nicht pyrophor u. inaktiv, so die durch Red. von Bromid in Ggw. von KJ erhaltenen Präparate. In Übereinstimmung damit sind die Präpp. aus Jodid (im Vgl. zu denjenigen aus Bromid) nicht pyrophor u. inaktiv. Die gleiche ungünstige Wrkg. hat eine durch Behandlung des unlösl. Red.-Produkts mit Ammoniumsalzen hervorgerufene H_2 -Entw. Die H_2 -Adsorption kann $100\text{ cm}^3/\text{g Ni}$ betragen. Die unter optimalen Bedingungen erhaltenen Ni-Präpp. zeigen — gut reproduzierbar mit verschied. Katalysatorproben — bei den Red. von Propen-1-ol-3 (SKITA-App.) eine dem RANEY-Ni vergleichbare Aktivität, auch wenn sie in relativ großen Ansatz (5,7-5 oder $10\text{ g NiBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$) hergestellt oder bei einer Temp. erhitzt werden, die zur Umwandlung des $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ in Ni_3N_2 ausreicht (130° , 10^{-3} mm), aber nicht zum Entfernen des adsorbierten H_2 . Sie werden aber fast völlig inaktiv, wenn man durch Erhitzen auf 365° , d. h. wenig über den CURIEPUNKT (358°) den adsorbierten H_2 entfernt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3753—55. Nov. 1948. Austin, Texas, Univ. von Texas, Abteil. f. Chemie.)

V. DECHEND. 227

E. Abel, *Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch Eisensalze.* (Vorl. Mitt.) (Vgl. C. 1948. E 1567). Die katalyt. Zers. von H_2O_2 durch Fe-Salze ist auf eine einheitliche Katalyse zurückzuführen, deren richtige Bezeichnung Ferro-Ferri-Ionen-Katalyse wäre. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 79—80. Mai/Juni 1948.) WESLY. 227

B. Anorganische Chemie.

Gunnar Pehrman, *Christobalit aus einem Schmelzofen.* In einem Ofen zur Herst. von Schlackenwolle wurde ein weißes, asbestähnliches Mineral gefunden, das sich röntgenograph. als Tieferistobalit erwies. Der Brechungsindex war 1,477, die Analyse ergab: SiO_2 98,40; CaO 0,85; FeO 0,68; Al_2O_3 0,35; C 0,20%. (Bull. geol. Instn. Univ. Upsala 32. 475—78. 1946/48.) HILLER. 261

P. Souchay und S. Dubois, *Beitrag zum Studium der Heteropolyensäuren. Über die Purpureophosphorvanadate.* Die Heteropolyverb. des V sind viel seltener u. weniger stabil, als die des W oder Mo, häufig können sie nur als Mischkristalle mit letzteren erhalten werden. Vff. untersuchen die Purpureophosphorvanadate u. finden für die Na-, K-, u. Rb-Salze V: $P = 12$ im Gegensatz zu ROSENHEIM u. PIECK (Z. anorg. allg. Chem. 98. [1916.] 223) u. JANDER, JAHR u. WITZMANN (C. 1934. I. 2708) Darst. des Na-Salzes: $90\text{ g Na-Metavanadat}$ (wasserfr.) werden in $160\text{ cm}^3\text{ W.}$ von 40° gelöst, 48 cm^3 $6,5\text{ mol H}_3\text{PO}_4$ u. 148 cm^3 $3,4\text{ mol HNO}_3$ hinzugegeben. Erhitzen auf 50° bis zur völligen Lösung. Beim Abkühlen rot-violette oktaedr. Kristalle, die mit Aceton gewaschen werden. Nach dem Trocknen entsprechen sie der Formel $7\text{Na}_2\text{O} \cdot P_2\text{O}_5 \cdot 12\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 77\text{H}_2\text{O}$. Beim Entwässern nach GUICHARD wird das Salz bräunlich u. unlösl. in Wasser. Das Ba-Salz wird durch Umsatz der Lsg. des Na-Salzes mit gesätt. BaCl_2 -Lsg. hergestellt, es entstehen 3 Kristallfraktionen, von denen die mittlere die gesuchte Verb. ist. Das Sr-Salz läßt sich nicht auf die gleiche Weise darstellen, da es löslicher als das Na-Salz ist (Widerspruch zu JANDER-JAHR-WITZMANN). Zur Unters. der Rk. der Phosphor-12-Vanadate werden Lichtabsorptionsmessungen bei einer Wellenlänge von $600\text{ m}\mu$ herangezogen, andere Vanadationen besitzen keine Absorption in diesem Gebiet. Die gefundenen Absorptionskoeff. sind höher als die von JANDER u. ADEN (Z. physik. Chem., Abt. A 144. [1929.] 197) u. JAHR u. WITZMANN (Z. physik. Chem. Abt. A. 168. [1934.] 283). Die Zerstörung des Na-P-12-Vanadats in $1/1000\text{ mol u. verdünnter Lsg.}$ erfolgt in einem pH-Bereich von 6,5 bis 7,2 u. ist unabhängig von der Konz. der Lsg. oder einem Geh. an überschüssigem Spaltprodukt. Es entsteht Phosphat u. Trivanadat, der Vorgang ist irreversibel. Vff. zeigen, daß die Bldg. des Phosphor-12-Vanadat-Ions am meisten begünstigt ist, wenn man mit konz. Lsgg. von NaVO_3 arbeitet, einen Überschuß an Phosphat anwendet u. dann ansäuert. Dagegen ist die Bldg. des Komplexes stark behindert, wenn man durch Ansäuern erst das orangefarbene Hexavanadation (nach JANDER-ADEN Pentavanadat) erzeugt u. dann Phosphat hinzufügt. Entsprechendes gilt, wenn sofort bei der Bldg. des instabilen dunkelroten Isopolyvanadations, das Vff. als ein 12fach kondensiertes Isopolyanion betrachten, das Phosphat hinzugegeben wird. Dagegen geben JANDER-JAHR-WITZMANN an, daß dieses instabile Ion der Baustein der Heteropolyvanadate ist. — Übersicht mit ausführlichen Literaturangaben über die verschied. Typen der komplexen Vanadate. (Ann. Chimie. [12] 3. 88—104. Jan./Febr. 1948. Paris, Faculté des Sciences, Labor. de chimie.) GRÜTTNER. 330

Suzanne Dubois und Pierre Souchay, *Untersuchungen über Wolframheteropolyensäuren* 10. Mitt. *Absorptionskurven, Bildung und Stabilität der Phosphor-3-Wolframate.* (9. vgl.

C. 1947. 1549.) Vff. messen u. vergleichen die Absorptionsspektren der verschied. Phosphorwolframate, der einfachen Wolframate u. der Phosphormolybdate. Durch Ausmessung der Schwärzung der Filme mit dem Mikrophotometer können auch quantitative Angaben gemacht werden. Vff. vergleichen die Absorptionskurven mit den von JANDER und Mitarbeitern erhaltenen. Die Abb. zeigt u. a., daß sich die Absorptionskurven aller Verb. bei kleinen Wellenlängen nähern, — dabei wird die Absorption bei kondensierten Verb. nach dem sichtbaren Gebiet verschoben —, u. daß die P-8¹/₂-, 10¹/₂-, 11- u. 12-Wolframate sehr ähnliche Kurven besitzen, jedoch ist die Absorption der P-3-Wolframate u. P-11-Wolframate verschieden, so daß man Mischungen der beiden Verb. mit dieser Meth. analysieren kann. Bei gleichgebauten Komplexen zeigen die Molybdate eine Absorption bei höheren Wellenlängen, daher erscheinen sie auch stärker gefärbt als die entsprechenden Wolframate. Die beiden Modifikationen der NH₄-P-9-Wolframate besitzen recht verschied. Absorptionsvermögen. Vff. untersuchen mit Hilfe der Absorptionsmessungen die Bldg. u. Existenzbedingungen der P-3-Wolframate; Als störendes Ion im gleichen p_H-Intervall von 2—7 kommt nur das P-11-Wolframat in Frage. Das Na-Salz wird nach der Meth. von KEHRMANN u. MELLET (Helv. chim. Acta 6. [1923.] 443.) hergestellt; durch Umsatz einer gesättigten Lsg. mit einer gesättigten Lsg. an KCl erhalten Vff. das K-Salz; andere Salze mit einem Verhältnis W : P = 4 oder 3¹/₂ sind nach der Meinung der Vff. verunreinigt durch P-11-Wolframat. Die Bldg. der P-3-Wolframate beim Zusammengeben stöchiometr. Mengen Na₂WO₄, Na₂HPO₄ u. Salzsäure tritt erst bei einer Konz. von 0,45 mol WO₃/liter ein, bei niedrigeren Konz. entsteht P-11-Wolframat, das auch mit einem Überschuß an Phosphat kein P-3-Wolframat bildet. Beim Ansäuern wird nicht die entsprechende P-3-Wolfram-Säure in Freiheit gesetzt, sondern von p_H⁴ an tritt Zerstörung u. Bldg. von P-11-Wolframat u. Phosphat ein, die Rk. ist irreversibel, tritt auch in Ggw. eines Überschusses an Phosphat ein u. vollzieht sich sehr rasch. Die Zerstörung im alkal. Milieu wird an Hand von polarograph. Messungen verfolgt. Man beobachtet im Polarographen die Verminderung der Stufe bei 1,2 V, die Rk. geht rasch, jedoch nicht augenblicklich wie die des P-11-Wolframats vor sich u. ist keine lineare Funktion der Konz. des Komplexes. (Ann. Chimie. [12] 3. 105—16. Jan./Febr. 1948.)

GRÜTTNER. 337

C. B. Amphlett, L. W. Mullinger und L. F. Thomas, *Einige physikalische Eigenschaften von Uranhexafluorid*. Das durch Fluorierung von U-Oxyden oder -Chloriden dargestellte UF₆ ist mit HF, F₂ u. SiF₄ verunreinigt. Die Reinigung erfolgt durch Ausstreifen des F₂ mittels eines trockenen Luftstromes bei der Temp. der fl. Luft, Dest. bei Raumtemp. u. 10⁻⁵ mm Vakuum auf mit fl. Luft gekühltes KF, mehrtägiges Stehenlassen über KF zwecks Entfernung des HF, Abdest. von dem KF u. Kondensation bei —30°. Reines UF₆ ist in evakuierten Glasgefäßen ohne Zers. u. ohne Angriff des Glases lange Zeit haltbar. In Ggw. von Feuchtigkeit (Bldg. von UO₂F₂ u. HF) wirkt UF₆ stark korrodierend. — Der Dampfdruck des UF₆ wird zwischen 12 u. 50° durch die Gleichung log₁₀ p(mm) = 10,74 — 2592/T wiedergegeben, aus der sich die Sublimationswärme zu 11,8 ± 0,1 kcal/Mol u. die Sublimationstemp. zu 56,7 ± 0,5° bei 760 mm errechnen. Aus Dampfdruckmessungen folgt, daß der Dampf bei gewöhnlicher Temp. aus einfachen, undissoziierten UF₆-Möll. besteht. Die DE hat bei 19,6° u. 760 mm den Wert 1,0038 ± 0,0001, die totale Polarisation beträgt 30,7 ± 1,0 cm³. Das UV-Spektr. des UF₆-Dampfes ist kontinuierlich u. zeigt bei Raumtemp. unterhalb etwa 3100 Å vollständige Absorption. 20 Literaturangaben. (Trans. Faraday Soc. 44. 927—38. Nov. 1948. Birmingham, Univ., A. E. Hills' Labors., u. Strand, Gov. Labor.)

FORCHE. 339

G. A. Barbieri, *Neue Komplexverbindungen des Rutheniums und Osmiums*. Die α, α'-Dipyridylverb. des 2wertigen Ru u. Os sind im Kristallwassergeh. u. in der Kristallform denen des Fe^{II}, mit denen sie Mischkristalle bilden, völlig analog. Im Gegensatz zu den Angaben von BURSTALL (J. chem. Soc. [London] 172. [1936.]) wurde festgestellt, daß orangefarbene Lsg. des [Ru^{II}dip₂]Cl₂·6H₂O (Dipyridyl = dip) auf Zusatz von Cl, Cerialze oder K₂S₂O₈-Lsg., die mit einer Spur AgNO₃ versetzt ist, smaragdgrün wird. Auf Zugabe von Na-perchenat, -perchlorat, -chloroplatinat zu dieser Lsg. werden die wenig lösl. grünen kristallin. Ndd. von [Ru^{III}dip₃](ClO₄)₃, [Ru^{III}dip₃](ReO₄)₃ u. [Ru^{III}dip₃]₂[PtCl₆]·8H₂O erhalten. Die α, α'-Dipyridylverb. des Os^{II} von der allg. Formel [Os^{II}dip₃]X₂·nH₂O bilden leuchtend schwarzgrüne Kristalle. Ihre braunen wss. und alkohol. Lsgg. sind im reflektierten Licht gelbgrün u. im durchscheinenden rot. Die durch Oxydation erhaltenen Salze der Formel [Os^{III}dip₃]X₃ sind violettfarben u. sind wesentlich beständiger, bes. gegen Licht, als die entsprechenden Verb. von Fe^{III} u. Ru^{III}.

Versuche: *Ruthenium^{II}-dipyridylperchlorat* [Ru^{II}dip₃](ClO₄)₃, durch Zugabe von NaClO₄ zur Lsg. von [Ru^{II}dip₂]Cl₂·6H₂O (I). Die photometr. Prüfung ergab, daß das Salz wasserfrei ist; gibt Mischkristalle Ferro-dipyridylperchlorat. — *Ruthenium^{II}-dipyridylbromid* [Ru^{II}dip₃]Br·6 H₂O, aus I durch NaBr; leuchtende monokline Schuppen;

bildet Mischkristalle mit $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{dip}_3]\text{Br} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. — *Ruthenium*^{II}-*dipyridylrhodanit*, $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{dip}_3](\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ aus I mit NaSCN ; leuchtende orangegelbe Schuppen; bildet Mischkristalle mit $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{dip}_3](\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ u. $[\text{Ni}\text{dip}_3](\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. — *Ruthenium*^{III}-*dipyridylperchlorat*, $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{dip}_3](\text{ClO}_4)_3$, durch Einleiten von Cl in die wss. Lsg. von I bis zur Grünfärbung u. Zugabe von NaClO_4 , grüne prismat. triklone Kristalle, wird durch SO_2 , FeSO_4 , Hydrazinsalze, A., KJ, sowie, bes. in Lsg., durch Sonnenlicht u. ultraviolettes Licht reduziert. — *Ruthenium*^{III}-*dipyridylrhenat*, $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{dip}_3](\text{ReO}_4)_3$, grüne triklone prismat. Kristalle. — *Ruthenium*^{III}-*dipyridylchloroplatinat*, $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{dip}_3](\text{PtCl}_6)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, durch Zugabe von Na_2PtCl_6 zur oxydierten Lsg. von I.

Osmium^{II}-*dipyridylchlorid* $[\text{Os}^{\text{II}}\text{dip}_3]\text{Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (II) durch Erwärmen einer Mischung von 0,5 g OsO_4 , 1 g Hydrazinchlorhydrat u. 10 cm³ konz. HCl auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne, Zugabe von 5 g Dipyridyl zum rötlichbraunen Rückstand u. Erwärmen der M. über der direkten Flamme bis zur Flaschengrünfärbung u. Eindampfen nach Entfernung des überschüssigen Dipyridyls auf dem Wasserbad, blättrige monokline, stark leuchtende grüne Kristalle, bildet Mischkristalle mit $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{dip}_3]\text{Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. — *Osmium*^{II}-*dipyridylbromid* $[\text{Os}^{\text{II}}\text{dip}_3]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, aus II u. NaBr, leuchtende grüne Schuppen; bildet Mischkristalle mit den entsprechenden Ru^{II}- u. Fe^{II}-Salzen. — *Osmium*^{II}-*dipyridylperchlorat*, $[\text{Os}^{\text{II}}\text{dip}_3](\text{ClO}_4)_2$, aus II u. NaClO_4 , schwarzgrüne leuchtende triklone Prismen; bildet Mischkristalle mit Ferrodipyridyl- u. Rutheniumdipyridylperchlorat. — *Osmium*^{III}-*dipyridylperchlorat*, $[\text{Os}^{\text{III}}\text{dip}_3](\text{ClO}_4)_3$, durch Einleiten von Cl in eine konz. wss. Lsg. von I bis zur Violettfärbung u. Zusatz von NaClO_4 , kleine violette triklone Kristalle, die zu strahlenden Bündeln vereinigt sind. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 561—64. Mai 1948. Bologna, Univ., Inst. f. landwirtschaftliche Chemie.)

FÖRSTER. 363

Walther Hüchel, *Anorganische Strukturchemie*. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag. 1948. (IX + 1033 S. m: 170 Abb.) DM 71,20.

Groß angelegter Versuch, der anorganischen Chemie das zu geben, was die organische Chemie seit langem als Grundlage ihrer Systematik besitzt; eine Struktur- u. Konstitutionslehre in geschlossener Darstellung. Dieses Werk stellt eine dankenswerte Sammelarbeit dar u. hat, wie fast alle literarischen Pionierarbeiten, in den Fachkreisen lebhaft Kritik ausgelöst. Das Buch teilt sich wie folgt ein: 1) Grundprobleme der Chemie. 2) Grundlagen der Systematik. 3) Koordinationslehre der Komplexverbindungen. 4) Das periodische System der Elemente u. der Bau der Atome. 5) Methoden zur Erforschung der chemischen Bindung. 6) Die chemische Bindung. 7) Anorganische Moleküle, Flüchtigkeit. 8) Kristalchemie. 9) Silikate u. Gläser. 10) Metallische Stoffe u. Legierungen. 11) Die chemische Reaktion in der anorganischen Chemie. 12) Forschungsrichtungen in der Chemie. (Vgl. auch *Klemm*, *Angew. Chem.* 1949, S. 111.) Die Literatur ist bis etwa 1946 berücksichtigt.

PFLÜCKE. 228.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

M. Legraye, *Die Mineralbildung von Lozari (Korsika)*. Reste der an sich erschoffenen Lagerstätte von Lozari (Korsika) wurden mikroskop. untersucht. Vf. beobachtet in einem Quarzgang folgende Mineralien (in der Reihenfolge ihrer Entstehung). *Arsen kies*, *Pyrit*, *Kupferkies*, *Zinkblende*, *Bleiglanz*, ein unbestimmtes Mineral, *Covellin*; dazu *Quarz*. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 71. B 263—65. Mai/Juli 1948.)

HILLER. 370

Luciano Vighi, *Untersuchung eines mineralisierten Gebiets mit Baryt und verschiedenen Sulfiden in Calabrien*. Das in Art u. Genese beschriebene Vork. enthält u. a. *Baryt*, *Bleiglanz*, *Kupferkies* usw. (Ricerca sci. 18. 1339—44. Okt. 1948. Neapel, Centro di studi silani.)

K. R. MÜLLER. 370

Robert Michel, *Über das Vorkommen von Analcimbasaniten in der Auvergne*. Angabe von Analysen n. mkr. Unters. des Mineralbestandes. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 2159—61. 28/6. 1948.)

ENSSLIN. 380

Mario Bertolani, *Die in geringerer Menge vorhandenen Bestandteile von Antimoniten*. Die spektrograph. Unters. von Antimonitproben aus 28 Vorkk. ergibt die Ggw. von *Ag*, *As*, *Ge*, *In*, *Pb* u. *Sn* als kleinere Eigenbestandteile des Minerals, während die anderen gefundenen Elemente teils der Gangart, teils anderen Mineralien zugehören. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei 3 untersuchten Proben von gediegenem *Sb*. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 5. 435—42. Dez. 1948. Florenz, Univ., Ist. di Min. u. Modena, Univ., Ist. di Min.)

R. K. MÜLLER. 380

Gunnar Pehrman, *Gahnit von Rosendal auf Kimito, SW-Finnland*. Es wird Gahnit aus einem Pegmatitgang von Rosendal beschrieben, der neben *Quarz*, *Zinkblende*, *Spessartin* u. *Kaolin* vorkommt. Er bildet mm große Körner oder oktaedr. Kristalle mit Spaltbarkeit nach (111) u. ist äußerlich in ein pyritähnliches Mineral umgewandelt. Analyse: SiO_2 4,51, Al_2O_3 53,25, ZnO 34,31, FeO 6,57, MnO 0,91, MgO 0,18, H_2O^+ 0,04%. Spezif. Gew. 4,788, $n = 1,810 \pm 0,002$. 18 Literaturangaben. (Bull. geol. Instn. Univ. Upsala 32. 329—36. 1946/48.)

HILLER. 380

Otto Mellis, *Über das Gefüge des parallelfaserigen Gipses*. Bei Fasergipslagen, die durch eine Suture geteilt werden, ist der feinfaserige Gips sehr gut mit (010) senkrecht zur Suturefläche eingeregelt. Größere Fasern, die sich langsam neu orientieren, zeigen die Faserrichtung \perp ($\bar{1}11$), \perp ($\bar{1}21$), \perp ($\bar{1}31$), \perp (120), u. \perp (130). Typ. ist das Fehlen von Faserrichtungen \parallel (001) u. \parallel (010). Die an lett. Material gewonnenen Ergebnisse lassen sich auch an Fasergipsen anderer Fundorte nachweisen. Eine Neuorientierung der Fasern beim Schleifen tritt nicht ein. Als Ursache der veränderlichen Orientierung wird Umkristallisation angenommen. (Bull. geol. Instn. Univ. Upsala 32. 131—53. 1946/48.)

HILLER. 380

A. E. Weißenborn, *Ein neues Vorkommen von Helvit*. Vf. berichtet über ein neues Vork. von Helvit in dem Kalkstein der Grandview Grube in dem Black Range, Grant County, New Mexico. Das Mineral bildet winzige gelbe Tetraeder u. kommt meistens zusammen mit Fluorit u. Sphalerit vor. (Amer. Mineralogist 33. 648—49. Sept./Okt. 1948.)

GOTTFRIED. 380

J. F. Vaes, *Der Renierit (früher Orange-Bornit genannt), ein Germaniumsulfosalz aus der Grube Prinz Leopold, Kipushi (Belg. Kongo)*. Das von verschied. Forschern als „orangefarbener Bornit“ beschriebene Mineral konnte magnet. von den Begleitmineralien getrennt n. dadurch analysiert werden. Es hat die Zus. 41,10 Cu, 13,73 Fe, 6,80 Ge, 3,70 Zn, 1,00 As, 31,68 S, Spuren Pb u. Ga, 0,10 Sn u. 0,20 Unlösliches. Die fehlenden 1,6% konnten bis jetzt nicht gefunden werden. Evtl. ist der Ge-Geh. höher. Trotz der sehr ähnlichen chem. Zus. ist das Renierit benannte Mineral von Germanit in seinen Eigg. vollkommen verschied., D. 4,31. Härte 4,5. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 72. 19—32. Okt./Nov. 1948.)

ENSSLIN. 380

E. Wm. Heinrich, *Vorkommen von Pegmatitmineralien in Montana*. Zusammenfassende Übersicht. 45 Literaturzitate. (State Montana, Bur. Mines Geol., Mem. 1948. Nr. 28. 1—56.)

GEHLEN-KELLER. 380

Eugene S. Perry, *Talk-, Graphit-, Vermiculit- und Asbestvorkommen in Montana*. Zusammenfassende Übersicht. 25 Literaturangaben. (State Montana, Bur. Mines Geol., Mem. Nr. 27. 1—44.)

GEHLEN-KELLER. 382

Eugene S. Perry, *Gips, Kalk und Kalkstein in Montana*. Zusammenfassende Übersicht. (State Montana, Bur. Mines Geol., Mem. 1948. Nr. 29. 1—45.)

GEHLEN-KELLER. 382

S. H. Shaw, *Geologie und Mineralschätze Palästinas*. (Bull. Imp. Inst. 46. 87—103. 1948.)

E. W. HAAS. 382

Bertil Waern, Per Thorslund und Gunnar Henningsmoen, *Eine Tiefbohrung durch Ordovicische und Silur-Karische Schichten bei Kinnekulle, Vestergötland*. Vff. beschreiben den silur. Teil einer Bohrung bei Kinnekulle. Durch eine Diskontinuitätsfläche ist die Schichtenfolge von den ordovic. Schichten getrennt. 26 Literaturangaben. (Bull. geol. Instn. Univ. Upsala 32. 337—474. 1 Tafel. 1946/48.)

HILLER. 382

A. Cleve-Euler und I. Hessland, *Vorläufige Mitteilung über eine neuentdeckte Tertiärlagerung in Süd-Schweden*. Vff. geben eine Beschreibung von Tertiärlagerung in Schonen mit ausführlichen Angaben über die beobachteten Diatomeen u. Silicoflagellaten. (Bull. geol. Instn. Univ. Upsala 32. 155—82. 16 Tafeln. 1946/48.)

HILLER. 382

M. G. Chakrapani Naidu, *Amesit von Devarnarsipur, Bhadravathi, Mysore, Indien*. Ein anfänglich für Amphibolit gehaltenes Gestein der Sammlung von Devarnarsipur erwies sich nach chem. u. opt. Prüfung als ein Chlorit-Turmalin-Fels. Die Analyse ergab, daß der Chlorit ein kieselensäure-reicher Amesit ist; seine von andern Daten abweichenden opt. Eigg. werden bekanntgegeben, ebenso das Analysen-Ergebnis im Vgl. mit anderen Amesiten. Der Turmalin ist ein eisenreicher Schörl. (Current Sci. 17. 330. Nov. 1948. Bangalore, Centr. Coll., Dept. of Geology.)

ZEDLITZ. 385

Erik Ahman, *Der Diabas von der Schäre Halsaren und Hybriden desselben mit jolithischen Sedimenten*. Der Halsaren Diabas ist ein Asby-Diabas von sehr grober Textur. Er wird von kleineren Schlieren von Diabaspegmatoid u. Gängen von Kersantit durchsetzt. Dieser Kersantit enthält Xenolithe sedimentären Ursprungs. Die Intrusion erfolgte in Form eines Lagerganges, der in einem relativ frühen Stadium in die jolith. Sedimente von überwiegend sandsteinartigem Charakter eindrang. 19 Literaturzitate. (Bull. geol. Instn. Univ. Upsala 32. 29—63. 1946/48.)

HILLER. 385

Robert Kühn, *Über einen rezenten Sandstein*. Die am steilen Süufer der Düna 200 m unterhalb des Dorfes Puschkari in den liegenden diluvialen Sandschichten anstehende ca. 2—3 cm mächtige Sandsteinlage bildete sich vornehmlich durch Infiltration u. Stauung kalkhaltiger Flußwässer im Sand. Der Sandstein ist ungeschichtet u. richtungslos-körnig, an der Oberfläche graubraun u. schwach porös, im Bruch hellgrau bis bräunlich u. dicht. Die nur schwach gerundeten Quarzkörner sind 0,2—0,5 mm groß u. schwebend in dem aus Calcit bestehenden Bindemittel verkittet. Das Gestein enthält

einige Feldspäte u. akzessor. Biotit, Hornblende u. wenige sehr feine Brauneisensteinwolken. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol. Mh., Abt. B 1948. 334—36. Ratzburg.)

OPPERMANN. 385

J. E. Lamar, *Lehm- und Schiefer-tonlagerstätten im äußersten Süden von Illinois.* Übersicht über Entstehung, Eigg. u. mineral. Begleiter von Lehm- u. Schiefer-tonarten an mehreren Lagerstätten in Illinois. (State Illinois., Divis. State geol. Surv., Rep. Invest. 1948. Nr. 128. 1—107. Urbana, Ill., State Geol. Survey.)

WESLY. 385

P. Michot, *Das mineralogische Gleichgewicht in den Eruptivgesteinen und die geologischen Verhältnisse.* Auf Grund eigener petrograph. Unterss. z. B. am Granit von Ruwenzori (Belg. Kongo) u. am Anorthosit von Egersund (Norwegen) will Vf. einen Beitrag geben zu der Frage, inwieweit aus der Mineralassoziation eines Gesteins auf die physikochem. Bildungsbedingungen geschlossen werden kann. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 5. 167—87. 1948.)

HILLER. 385

Jaime Marcet Riba, *Das geologische Alter der Eruptionsperioden der Gabarras und der katalanischen Steilküste.* Im Vulkanismus der geolog. Vergangenheit Katalaniens werden verschied. Perioden unterschieden, die in der Natur der Magmen zur Erscheinung kommen. (Mem. Real Acad. Ci. Artes Barcelona 29. 385—441. 7 Tafeln. Aug. 1948.)

K. R. MÜLLER. 386

David Malmqvist, *Struktur des Eisenmeteoriten von Muonionalusta und eine Methode zur Bestimmung der Orientierung von Oktaedritlamellen.* Im Eisenmeteorit von Muonionalusta (Nordschweden) wurde die Orientierung der Lamellen durch Winkelmessungen an verschied. Flächen bestimmt. Die Lamellen haben keine oktaedr. Anordnung sondern sind parallel den Flächen einer tetragonalen Pyramide orientiert. Dies wird durch die wahrscheinliche Existenz einer tetragonalen Phase erklärt, die als Übergang zwischen γ - u. α -FeNi gedeutet wird. Diese Phase ist bisher experimentell nicht festgestellt. Es wird eine Meth. angegeben, mit der zwischen dem wirklichen Oktaedertypus, der an den Meteoriten von Narraburra Creek, Gibeon u. Descubridora gefunden wurde, u. diesem neuen Typus unterschieden werden kann. 24 Literaturzitate. (Bull. geol. Instn. Univ. Upsala 32. 277—328. 3 Tafeln. 1946/48.)

HILLER. 388

Ss. M. Kattschenkow, *Zur Frage der Konzentration von Germanium durch Kohlen.* Bericht über spektrograph. Unterss. von Kohlenproben transkarpath. Vorkk. auf ihren Ge-Gehalt. Ge fand sich bei beiden Prüfobjekten vorwiegend an der Außenfläche u. in Rissen. Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 61. 857—59. 11/8. 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. für geolog. Erdöl-Schürfung.)

V. MICKWITZ. 390

P. Olszewski, *Verteilung des Sauerstoffs in den größeren Tatra-Seen im Winter.* Die Best. des O₂ in den oligotrophen Tatrassen ergab für die oberen W.-Schichten einen unstablen, für die mittleren W.-Schichten einen ziemlich stablen O₂-Geh., während die untersten W.-Schichten O₂-arm bis O₂-frei sind. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A 1940/46. 65—100. Jan./Dez. herausgeg. 1948.)

OPPERMANN. 393

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

E. J. Hartwell, R. E. Richards und H. W. Thompson, *Die Schwingungsfrequenz der Carbonylbindung.* Die Schwingungsfrequenzen der Carbonylgruppe um 1750 cm⁻¹ wurden bei verschied. Verbindungsklassen verglichen. Gemessen wurden in Dampfform: a) Gesätt. Verb. (Mittelwerte): Säurehalogenide (1820 cm⁻¹), Säuren (1790 cm⁻¹), Alkylester (1765 cm⁻¹), Alkylameisensäureester (1755 cm⁻¹), Aldehyde (1755 cm⁻¹), Alkylketone (1740 cm⁻¹), NN-Dialkylamide (1710 cm⁻¹). b) Ungesätt. Verb. Acrylate, Crotonate, Benzoate (1750 cm⁻¹), Vinylacetat, Phenylacetat (1790 cm⁻¹), Aldehyde (1722 cm⁻¹), Ketone (1707 cm⁻¹). α -Konjugation erniedrigt die Frequenz. Ersetzt das ungesätt. Radikal bei Estern den H der Carboxylgruppe, steigt sie. α -Cl-Substitution erhöht die Frequenz bei Säuren. Bei Säurechloriden tritt keine weitere Erhöhung auf. Die gleichen Verb. wurden in fl. Zustand oder in Lsg. gemessen (Frequenztab. im Original). Es wird gezeigt, daß bei gesätt. Verb. eine Frequenzerniedrigung eintritt, die meist 20 cm⁻¹ beträgt. Bei Verb. mit Neigung zu Wasserstoffbrückenbdg. z. B. bei Säuren, Amiden u. monosubstituierten Amiden ist sie größer (bis 69 cm⁻¹). Auch in fl. Form führt α -Konjugation zu einer Frequenzerniedrigung, während Phenyl- und Vinylacetat eine Erhöhung der Frequenz zeigt. Verglichen mit der Dampfform tritt aber auch hier Erniedrigung um etwa 20 cm⁻¹ ein.

Einige Stoffe wurden in verschied. Lösungsm. untersucht. Bei Amidn, mono-substituierten Amidn und Säuren zeigten sich starke langwellige Verschiebungen, deren Größe sich mit der DE. des Lösungsm. änderte. Bei Ketonen, Estern, Säurechloriden, disubstituierten Amidn usw. traten kleinere Verschiebungen auf, deren Größe nicht mit der DE. des Lösungsm. parallel ging. Vff. diskutierten die Frequenzverschiebungen in Hinsicht auf Mesomerie- und Dipoleffekte, sowie auf Wasserstoffbrückenbildung. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1436—41. Sept. Oxford, The Physical Chemistry Laborat.)

A. REUTER. D 114

Norman D. Coggeshall und Eleanor M. Lang, *Einfluß von Lösungsmittel, Wasserstoffbindung, Temperatur und Konjugation auf die Ultraviolettspektren von Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Die UV-Absorptionsspektren von 21 Phenolen, 4 Bisphenolen u. 6 arom. KW-stoffen in verd. Lsgg. ($\sim 10^{-4}$ Mol/Liter) in Isooctan u. Äthanol werden gemessen u. abgebildet. Phenole mit großen Alkylgruppen in beiden O-Stellungen zur OH-Gruppe sind an der Ausbildung zwischenmol. H-Brücken behindert u. zeigen in beiden Lösungsmitteln prakt. ident. Spektren. Bei den anderen Phenolen bewirkt A. als Lösungsm. eine Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen. Bei Bzl. u. Toluol ist der Lösungsm.-Einfl. gering, während bei höherer konjugierter Verb. (z. B. Naphthalin) eine Verschiebung beobachtet wird. Ein nennenswerter Temp.-Einfl. auf die Spektren in A.-Lsg. wird nicht beobachtet. In der ausführlichen Diskussion werden die Effekte durch zwischenmol. Wechselwrg. gedeutet. Diese stabilisierte (bei polaren Lösungsmitteln) die höher angeregten polaren Zustände der gelösten Mol. und ruft dadurch die Frequenzverschiebung hervor. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3283—92. Okt. 1948. Pittsburgh, Pa., Gulf Res. u. Development Company.)

A. REUTER. D 118

J. R. Edisbury, R. F. Hunter und A. D. Scott, *Die ultravioletten Absorptionsspektren von Dehydrothio-p-toluidin und einiger seiner Derivate*. In verd. alkoh. Lsg. werden die UV-Spektren der folgenden Verb. von 230—400 μ mit einem Quarzspektrographen gemessen u. die Lage der Absorptionsmaxima mit Extinktionskoeff. angegeben: Dehydrothio-p-toluidin (4'-Amino-2-phenyl-6-methylbenzthiazol), F. 195°. 4'-Acetyl-amino-2-phenyl-5-methylbenzthiazol, F. 231—232°. 4'-Benzylidnamino-2-phenyl-6-methylbenzthiazol, F. 186°. 4'-p-N-Dimethylaminobenzylidnamino-2-phenyl-6-methylbenzthiazol, F. 232°. 4'-Oxy-2-phenyl-6-methylbenzthiazol, F. 264—265°. 4'-Acetoxy-2-phenyl-6-methylbenzthiazol, F. 133—134°. (J. Soc. chem. Ind. 67. 399—400. Okt. 1948. Port Sunlight, Lever Brothers u. Unilever Ltd., Res. Department.)

A. REUTER. D 118

Bruno H. Zimm, *Die Abhängigkeit der Lichtstreuung vom Einfallswinkel und der Konzentration in Lösungen linearpolymerer Verbindungen*. An Hand von Gleichungen werden Beziehungen zwischen der Intensität des Streulichts u. dem Einfallswinkel des Lichts u. der Konz. verd. Lsgg. linearpolymerer Substanzen abgeleitet u. zwar für solche Mol., deren Größe mit der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts vergleichbar ist. Diese Beziehungen werden durch Messungen an 5 Polystyrolfraktionen in den Lösungsmitteln Toluol, Äthylchlorid, Butylalkohol u. Butylalkohol-Isopropylalkohol überprüft. Bei der noch bestehenden Unvollständigkeit der Theorie u. der durchgeführten Messungen wird bereits eine zufriedenstellende Übereinstimmung erzielt unter der Annahme, daß die osmot. gemessenen Mol.-Gew. 10% kleiner sind als die durch Lichtstreuung erhaltenen Werte. (J. physic. Colloid Chem. 52. 260—67. Jan. 1948. Berkeley, Calif., Univ. of Calif., Dep. of Chemistry.)

SCHÄFF. D 119

Mario Rolla und Paolo Chiorboli, *Raman-Spektrum und molekulare Assoziation des p-Acetylphenols in Dioxan*. Vff. untersuchten das RAMAN-Spekt. von p-Acetylphenol 1.4-Dioxan (27,4 u. 37,1 Gew.%) u. finden durch Mikrophotometrie, daß die Linie der C=O-Gruppe doppelt erscheint. Eine Komponente bei 1656 cm^{-1} , entsprechend der Linie der C=O-Gruppe des p-Acetylphenols; eine andere Komponente bei 1678 cm^{-1} entsprechend der Linie der C=O-Gruppe des Acetophenons. Vff. folgern daraus, daß das Molekül des p-Acetylphenols sich in Dioxan teilweise assoziiert derart, daß eine intramol. Bindung zwischen der C=O-Gruppe eines Mol. mit der OH-Gruppe eines anderen Mol. eintritt. (Gazz. chim. ital. 78. 937—45. Dez. 1948. Centro studi di Chimica fisica del C.N.R.)

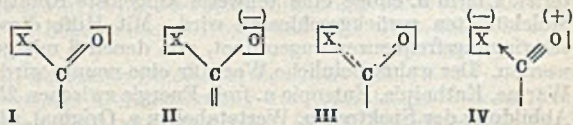
ENDRASS. D 120

A. Ashdown und T. A. Kletz, *Ultrarotspektren von Mischungen aus Alkoholen und Aldehyden*. Auf Grund von Messungen der Brechungsindices von Mischungen verschied. Alkohole und Aldehyde stellten ADKINS u. BRODERICK (J. Amer. chem. Soc. 50. [1928.] 499) die Theorie auf, daß sich bei solchen Mischungen instabile Halbacetale bilden. Vff. nahmen Ultrarotspektren solcher Mischungen auf. Beim Vgl. mit den Spektren der reinen Komponenten ergab sich, daß sowohl die C=O-Bande (1730 cm^{-1}) als auch die CH-Bande (2720 cm^{-1}) der Aldehydgruppe eine Verminderung der Intensität zeigten. Die Aldehydbande um 900 cm^{-1} war geschwächt. Die Alkoholbande bei 3300 cm^{-1} zeigte keine Veränderungen der Intensität, wohl aber in manchen Fällen eine Veränderung der Form.

Ferner wurden zwei neue starke Banden bei 1020 cm^{-1} u. 1110 cm^{-1} u. zwei neue schwache Banden bei 1275 cm^{-1} u. 850 cm^{-1} festgestellt. Es ergibt sich, daß sowohl die Konz. der C=O-Gruppe allein als auch die der ganzen Aldehydgruppe in der Mischung abnimmt. Aus den Messungen läßt sich nicht klar entscheiden, ob dies durch eine Abtrennung des H-Atoms oder eine Aufspaltung der C=O-Doppelbindung erfolgt. Die Konz. der Hydroxylgruppen bleibt unverändert. Vff. schließen so auf die Bldg. einer Äthergruppe, was die Theorie der Halbacetalbildg. unterstützt. $\text{R}-\text{CHO} + \text{R}'-\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{OR}'$. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1454—56. Sept. Res. Dep., Imperial Chemical Industries Ltd., Billingham Division.) A. REUTER. D 120

H. Seewann-Albert und L. Kahovec, *Säurehalogenide* 1. Mitt. *Halogenide der Essig-, Propion-, Toluylsäure*. Zur weiteren Aufklärung der Beeinflussung des spektralen Verh. der Carbonylgruppe durch ihre Umgebung wurden Erstbeobachtungen der RAMAN-Spektren ausgeführt an Acetyl-, Propionyl-, Benzoyl-, o-, m-, p-Toluylsäure-fluorid, o-, m-, p-Toluylsäurebromid u. Propionyljodid. Ferner wurden mit großer Dispersion u. unter Best. des Polarisationsgrades neu vermessen die Spektren von Acetaldehyd, Acetylchlorid, -bromid, Propionylchlorid u. -bromid. Beim Acetaldehyd wird eine vollständige Zuordnung des Spektr. vorgenommen. Anschließend wird der spektrale Übergang $\text{CH}_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COF} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{COJ}$ mit Wiedergabe der Schwingungsbilder durchgeführt.

Durch Vgl. mit anderen Äthyl-deriv. u. mittels des analogen spektralen Übergangs läßt sich bei den Propionylhalogeniden der Nachw. für Rotationsisomere erbringen. Der Anteil der vier kanon. Strukturen (I—IV) in Abhängigkeit von verschied. Substituenten X bei aliph. u. arom. Verbb. läßt sich aus der Höhe der C=O-Doppelbindungsfrequenz ableiten. (Acta physica austriaca 1. Nr. 4. 352—58. 1948. Graz, Techn. Hochsch., Phys. Inst.) GOUBEAU. D 120



H. Seewann-Albert, *Säurehalogenide*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Es werden die RAMAN-Spektren mitgeteilt von Bromacetylchlorid, n-Heytyl-, n-Octyl-, n-Nonylsäurechlorid, Chlor-, Dichlor-, Brom-acetylchlorid, α -Brompropionyl-, n-Butyryl-, α -Brom-n-butyl-, i-Butyryl-, α -Brom-i-butyl-, n-Valeryl-, α -Brom-n-Valeryl-, i-Valeryl-, α -Brom-i-valeryl-, sek.-Valeryl-, n-Capronyl-, i-Capronyl-, α -Brom-i-capronyl-, n-Heptylsäure-, n-Octylsäure-, n-Nonylsäure-bromid, α -Brom-n-buttersäure u. Methyl-ester, α -Brom-n-valeriansäure u. Methyl-ester, α -Brom-n-capronsäure u. Methyl-ester. Als charakterist. Schwingungen ergaben sich für die Gruppe $-\text{COCl}$ 350, 580, 680, 715, 1795 cm^{-1} u. für die Gruppe $-\text{COBr}$ 340, 535, 555, 665, 695, 1805 cm^{-1} . Die bei höheren Gliedern beobachtete Verdopplung gewisser Linien spricht für das Vorliegen von Rotationsisomeren. Auch bei den α -halogensubstituierten Säurebromiden läßt sich mittels eines spektralen Überganges eine gewisse Klärung der Spektren erzielen, ebenso wie bei den α -halogensubstituierten Fettsäuren u. ihren Estern. (Acta physica austriaca 1. Nr. 4. 359—65. 1948. Graz, Techn. Hochsch., Phys. Inst.) GOUBEAU. D 120

L. Kahovec, *Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Aminen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1940. I. 1485) Durch Rk. verschied. Amine mit Aldehyden wurden folgende Verbb. dargestellt: *Methyl-(R)*, *Äthyl-(R)*, *n-Propyl-(R)*, *i-Propyl-(R)*, *n-Butyl-(R)*, *i-Butyl-äthylidenamin-(R)*, *Methyl-, Äthyl-(R)*, *n-Propylpropylidenamin-(R)*, *Methyl-n-butylidenamin* u. *Methyl-i-butylidenamin*. Von diesen Substanzen werden die Kp., Brechungs-exponenten u. von den mit (R) bezeichneten die RAMAN-Spektren mitgeteilt. Außerdem werden durch Reaktion von Formaldehyd mit sek. Aminen erhalten *Tetramethyl-* u. *Tetra-äthyl-methylendiamin* u. durch Red. der SCHIFFSchen Basen *Methyl-, Isopropyl u. Iso-butyl-äthylamin*. Auch von diesen Substanzen werden die RAMAN-Spektren mitgeteilt. Bemerkenswert ist die Lagenkonstanz der Frequenz der C=N-Bindung bei 1671 cm^{-1} . Im übrigen werden die Spektren nur kurz diskutiert. (Acta physica austriaca 1. Nr. 4. 307—10. 1948. Graz, Techn. Hochsch., Phys. Institut.) GOUBEAU. D 120

D. H. Whiffen und H. W. Thompson, *Ultrarotanalyse der Stereoisomeren des Benzolhexachlorids (Hexachlorcyclohexan)*. Es wird eine Meth. zur Analyse von Mischungen der isomeren Hexachlorcyclohexane auf Grund der Unterschiede im UR-Absorptionsspektren u. in der Löslichkeit in verschied. organ. Lösungsmitteln beschrieben. Vff. untersuchen Mischungen der α , β , γ u. δ -Isomeren, in denen die α -Form überwiegt. Erfordernisse einer solchen Meth.: 1. Genügend charakterist. Unterschiede in den Absorptionsspektren, so daß „Schlüsselbanden“ für jedes Isomere festgelegt werden können. 2. Die Schlüsselbanden müssen intensiv genug sein, sie müssen einen genügend großen Extinktionskoeff. haben. 3. Da die Substanzen fest sind, müssen nichtwäßrige Lösungsm. benützt werden. 4. Diese Lösungsm. müssen im Bereich der Schlüsselbanden absorptionsfrei sein. 5. Die

Konz. des gelösten Stoffes muß so hoch sein, daß seine Absorptionsbanden deutlich hervortreten. Zur Messung benützen Vff. Einzelstrahlspektrographen mit Steinsalzprisma. Abb. u. Frequenzlage der Banden s. Original. Geeignet sind: α -Form 787 cm^{-1} , β -Form 745 cm^{-1} , γ -Form 845 cm^{-1} , δ -Form 774 u. 984 cm^{-1} .

Beispiel: Eine an α -Form reiche Probe wird untersucht: Eine bekannte Menge der Probe wird mit einem bekannten Vol. Äthylidenchlorid (= 1,1-Dichloräthan) geschüttelt, bis sich nichts mehr löst, einige Min. zentrifugiert und die Absorptionsbande der Lsg. bei 845 cm^{-1} gemessen. Aus der opt. D. wird aus der Eichkurve (s. Original) die Konz. der γ -Form entnommen u. daraus der Gesamtgeh. der Probe berechnet. α u. β -Form werden in derselben Weise durch Extraktion mit Methylacetat bestimmt. δ -Form aus der Differenz, da Geh. hieran gering. (J. chem. Soc. [London] 1948 1420—22. Sept. Phys. Chem. Labor., Oxford.) A. REUTER. D 120

L. Grimke Drayton und H. W. Thompson, *Das Infrarotspektrum von Keten*. Das Infrarotspekt. von Ketendampf wird zwischen 2 μ u. 20 μ mit verschied. Einzel- u. Doppelstrahlspektrographen mit Steinsalz, Br-CaF₂- u. Sylvinprismen aufgenommen. Das Keten wird durch Pyrolyse in der Ketenlampe dargestellt und bei der Temp. der fl. Luft mehrfach fraktioniert. Auf Freiheit von Äthylen, Aceton u. Diketen wird mittels der sehr starken Infrarotbanden dieser Stoffe geprüft. Viele der Banden zeigen einen charakterist. Umriß u. einige eine teilweise aufgelöste Rotationsfeinstruktur, aus der auf die Moleküldaten zurückgeschlossen wird. Mit Hilfe dieser Resultate werden die Grundschwingungsfrequenzen zugeordnet, von denen 8 mit genügender Sicherheit identifiziert werden. Der wahrscheinliche Wert für eine neunte wird angegeben. Die Werte für spezif. Wärme, Enthalpie, Entropie u. freie Energie zwischen 250° K u. 900° K werden berechnet. Abbildung der Spektren u. Wertetabellen s. Original. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1416 bis 1419. Sept. Physikal. chem. Labor., Oxford.) A. REUTER. D 120

Alexandre Laforgue, *Über die Isomerie von Äthylenderivaten*. Vf. untersucht das Verh. des 3-Methylbutandiols-(1.3) (I) bei der Dehydratisierung mit konz. H₂SO₄. Aus I entstehen neben Isopren u. anderen KW-stoffen 2 ungesätt. Alkohole (CH₃)₂-C(OH)-CH=CH₂ (II) u. (CH₃)₂C=CH-CH₂OH (III) (nur in Spuren) u. der ungesätt. Alkohol CH₂=C(CH₃)-CH₂-CH₂OH (IV). Bei der Chlorierung von II mit PCl₅ entstehen 3 Chloride (CH₃)₂C=CH-CH₂-Cl (V), (CH₃)₂-C(Cl)-CH=CH₂ (VI) u. CH₂=C(CH₃)-CH₂-CH₂Cl (VII). Bei der Veresterung von I mit HCl u. anschließender Dehydratisierung durch Dest. entstehen dieselben Verbb. (V—VII) in denselben Ausbeuten. Die Bildungsmöglichkeiten werden auf Grund mesomerer Vorstellungen diskutiert. (Die folgenden Zahlen sind wegen der ungewöhnlich zahlreichen Druckfehler mit großer Vorsicht zu bewerten. D. Referent.) 3-Methyl-buten-(1)-ol-(3) (II), C₅H₁₀O, Kp. 97°, RAMAN 1662 cm^{-1} , n_{16} 1,4181, D₁₆ 0,8279. — 3-Methyl-buten-(2)-ol-(1) (III), Kp. 141°, RAMAN 1676 cm^{-1} , n_{17} 1,4480, D₁₇ 0,8717, leicht darzustellen aus Isopren durch Addition von HBr u. Umsatz mit Na-acetat in Eisessig. — 3-Methyl-buten-(2)-yl-(1)-acetat, C₇H₁₂O₂, Kp. 151°, n_{13} 1,4347, D₁₃ 0,9341. Hieraus durch Verseifung (III). — 3-Methyl-buten-(3)-ol-(1) (IV), Kp. 130°, RAMAN 1641 cm^{-1} , n_{16} 1,4354, D₁₆ 0,8551. V—VII konnten nicht in reiner Form gewonnen werden, sondern wurden durch ihre RAMAN-Spektren qualitativ u. quantitativ (Intensitätsmessung) bestimmt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 352—54. 2/8. 1948.) GRALHEER. D 123

Alexander Schönberg und Mohamed Zaki Barakat, *Stereochemie bei trimeren Thioaldehyden*. Trimere Thioaldehyde (I) existieren in 2 Formen, die leicht (z. B. durch Jod) ineinander umzuwandeln sind. Nach BAUMANN u. FROMM (Ber. dtsh. chem. Ges. 24. [1891.] 1429) ist diese Isomerie auf cis- u. trans-Lage der Substituenten am 1.3.5-Trithianring zurückzuführen. Vff. nehmen dagegen (C. 1948. II. 1390) eine nicht ebene Ringstruktur an u. bezeichnen die isomeren Formen als Boots- u. Wannenform. Sie verteidigen diese Hypothese gegen Einwände von BENNETT (C. 1948. II. 831; Erwiderung von G. M. BENNETT; Elektronenbeugungsaufnahmen von HASSELL u. VIERVOLL, Acta chem. Scand. 1. [1947.] 149) an α - u. β -Trithioacetaldehyd haben ergeben, daß beide Formen die gleiche Wannenform des Trithianrings aufweisen u. sich nur durch die relative Stellung der Methylgruppen an diesem Ring unterscheiden. Die Frage ist somit zugunsten der Theorie von BAUMANN u. FROMM entschieden. (Nature [London] 161. 722—23. 8/5. 1948. Abassia, Cairo, Fouad I Univ.) KRESZE. D 123

F. R. Buck, G. T. Kennedy, F. Morton und E. M. Tanner, *Sterische Hinderung bei Vinylmesitylen*. Kurze Mitt. über die anomalen Eigg. von Vinylmesitylen (I). Untersucht wurden vor allem das UV-Absorptionspekt., das anderen ster. gehinderten Mesitylenderivv. mit räumlich größeren Substitutionen ähnelt, u. das Ultrarotspekt., bei dem die charakterist. Schwingungsfrequenz der Vinylgruppe gegenüber den Werten bei m- u. p-Methylstyrol verändert ist. Zur Erklärung kann angenommen werden, daß auch bei I die Rotation um die C-C-Bindung, mit der die Vinylgruppe am Kern haftet, ster. gehindert ist durch die beiden o-ständigen Methylgruppen. Die koplanare Lage u. damit auch die

Resonanz des Kerns mit der $\text{CH}_2 = \text{CH}$ -Gruppe wird so unmöglich. — Am stärksten macht sich dieser Effekt bei der sehr verminderten Polymerisationsfähigkeit von I bemerkbar; die Verb. kann ohne Änderung 2 Wochen bei 100° gehalten werden, erst bei 190° in mehreren Tagen oder mit SnCl_4 bei Raumtemp. trat Polymerisation zu einem unbeständigen Polymeren mit niedrigem Mol.-Gew. ein. Da 2,6-Dichlorstyrol leicht polymerisiert wird, müssen bei I außer der ster. Hinderung auch noch induktive Effekte der Methylgruppen reaktionverlangsamend wirken. — α -Methylstyrol ähnelt in seinen Eig. I, hier handelt es sich um eine ster. Beeinflussung der o-H-Atome durch die α -Methylgruppe. (Nature [London] 162. 103—04. 17/7. 1948. King's Langley, Herts., Trinidad Leaseholds, Ltd.)

KRESZE. D 123

Nguyen Quang Trinh, *Dielektrische Eigenschaften der γ -Glykole und ihrer Derivate*. Es wurden die Dipolmomente von γ -Glykolen in Dioxan u. ihre Diester in Bzl. mit einer Genauigkeit von etwa 0,03 D gemessen (Verf. nicht angegeben). Für 20° ergaben sich folgende Werte: 1,4-Butandiol 2,5, 1,4-Butandioldiacetat 2,45, cis-Buten-(2)-diol-(1,4) 2,48, cis-Buten-(2)-diol-(1,4)-diacetat 2,44, trans-Buten-(2)-diol-(1,4) 2,45, trans-Buten-(2)-diol-(1,4)-diacetat 2,32, 1,4-Butindiol 2,61, 1,4-Butindioldiacetat 2,43, 1,4-Butindioldibenzozat 3,22, Buten-(3)-diol-(1,2)-diacetat 2,40 D. Aus den Messungen wird der Schluß gezogen, daß freie Drehbarkeit vorliegt u. daß das Moment der CO_2 -Gruppe mit der C-Kette einen Winkel von 70° bildet. Der Übergang von Doppel- zu 3fach-Bindungen hat wenig Einfl. auf das sich ergebende Moment. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 393—95. 9/8. 1948.)

SACHSE. D 132

A. Eueken und E. U. Franck, *Gehemmte Rotationen in Äther- und Alkohol-Molekeln auf Grund von Molwärmebestimmungen*. Durch Messung der Wärmeabgabe eines Hitzdrahtes in einer stark verdünnten Gasatmosphäre nach früher beschriebenen Verf. (EUCKEN u. WEIGERT, Z. physik. Chem., Abt. B 23. [1933.] 265) bestimmen Vff. die Molwärmen C_{v0} vor Methylalkohol (I), A. (II), Äthylchlorid (II) Dimethyläther (IV), Ae. (V) u. Methyläthyläther (VI) bei Temp. zwischen $200 \text{ W. } 280^\circ \text{ K}$ u. Drucken von 10^{-1} — 10^{-3} Torr. Werden von den C_{v0} -Werten die Anteile der Translationsbewegung der äußeren Rotation u. der Schwingungswärme abgezogen, so ergibt sich als Restbetrag der Beitrag C_{r1} der inneren Rotation zu den C_{v0} . Diese Rotation der einzelnen Atomgruppen innerhalb des Mol. gegeneinander ist bei den betrachteten Verb. gehemmt; unter der vereinfachten Annahme, daß die Bewegung in der Hauptsache aus Torsionsschwingungen besteht, die die beweglichen Radikale in verschied. Potentialmulden ausführen, unter Benützung der aus den Atomabständen berechneten red. Trägheitsmomente u. unter Zugrundelegung von bestimmten Werten für die Rotationshemmung H lassen sich die C_{r1} errechnen; Vgl. der berechneten u. experimentell bestimmten C_{r1} -Werte führt zu folgenden Werten für H (in Klammern die jeweils rotierende Gruppe): I (Hydroxyl-H) $1800 + 300 \text{ cal}$; II (CH_3) $2700 + 300 \text{ cal}$; III (CH_3 analog II, OH) 4000 cal ; IV (jede der beiden CH_3 -Gruppen) $3000 + 100 \text{ cal}$; V (CH_3 , in Analogie angenommen) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) 2500 cal u. VI (CH_3) 2700 cal . Die Meßergebnisse werden mit den von anderen Bearbeitern erhaltenen verglichen. Im allg. zeigt sich gute Übereinstimmung, einzelne Differenzen werden diskutiert. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 195—204. Nov. 1948. Göttingen, Univ., Inst. für physikal. Chemie.)

KRESZE. D 151

D. C. Ginnings und R. J. Corruccini, *Flüssiger Isopropylalkohol*. Vff. bestimmten mit Hilfe eines Ofens u. eines Eiskalorimeters die Enthalpie fl. Isopropylalkohols im Temp.-Bereich 0 — 200° C . Aus den Enthalpiewerten werden Werte für die spezif. Wärme (0° C $0,541$, 200° C $1,062 \text{ cal/g.}^\circ \text{ C}$) u. die Entropie abgeleitet. Vers.-Anordnung u. Rechenverf. werden beschrieben. Die Genauigkeit der Werte im Bereich 55 — 200° wird auf etwa 1%, im Bereich 0 — 55° etwas schlechter geschätzt. (Ind. Engng. Chem. 40. 1990—91. Okt. 1948. Wash., D.C., National Bureau of Standards.) GERHARD GÜNTHER. D 151

David A. Edwards, Charles F. Bonilla und Mario T. Cichelli, *Kondensation von Wasser-, Styrol- und Butadien-Dämpfen. Reine Substanzen und konstant siedende Mischungen*. Die Kondensation von W., Styrol (I) u. Butadien (II) sowie von W.-I- u. W.-II-Mischungen etwa der Zus. der konstant sd. Gemische wurde in einem vertikalen Kondensator von 1 Zoll lichter Weite u. 8 Zoll Länge untersucht. Auf Grund von Temp.-Messungen an den Kondensationsflächen werden die Filmkoeff. des Wärmeübergangs berechnet. Der Druck betrug bei den Verss. mit I 14 mm — 1 at , mit II $2,5$ — 7 at . Die App. wird genau beschrieben. Die Ergebnisse von 300 Verss. werden tabellar. mitgeteilt u. das Auswertungsverf. erläutert. Einer Deutung der Ergebnisse kommt die Theorie von NUSSELT am nächsten. (Ind. Engng. Chem. 40. 1105—12. Juni 1948. Baltimore, Md., John Hopkins Univ.)

GERHARD GÜNTHER. D 155

Thomas Rosenberg, *Eine thermodynamische Untersuchung der Racemisation von Weinsäure*. Ausgehend von einer Meth. von BRANSTED wird die Best. der Racemisationsaffinität diskutiert. Die Löslichkeit der racem. Säure in Weinsäurelsgg. ver-

schied. Konz. wird bestimmt. Dampfdruckmessungen zeigen, daß keine merkliche Assoziation der d- u. l-Form in Lsg. vorhanden ist. Die Affinität des d → r-Prozesses wird zu 1920 cal/150 g berechnet. Die Löslichkeit der racem. Säure in Weinsäure wird errechnet aus der Dampfdruckkurve der Weinsäure u. der Löslichkeit der racem. Säure in H₂O. Die Racemisationswärme wird aus Löslichkeitsbestimmungen zu 150 cal/150 g ermittelt. (Acta chem. scand. 2. 740—58. 1948. Kopenhagen, Univ., Phys.-chem. Inst.)

LINDBERG. D 156

J. H. Read und D. M. G. Lloyd, *Die Wärmeleitfähigkeit organischer Stoffe in der Nähe des Schmelzpunktes*. Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von festen organ. Stoffen in der Nähe des F. wurde ein spezieller App. gebaut u. mit Fll. bekannter Daten geeicht. Wiederholte Messungen zeigten eine starke Diskontinuität in der Wärmeleitfähigkeit von *Trinitrotoluol* am F. u. lassen vermuten, daß unter gleichen Bedingungen dort ein Minimum existiert. Die Interpretation der Ergebnisse wird kurz diskutiert. (Trans. Faraday Soc. 44. 721—29. Sept. 1948. Sheffield, Univ., Dept. of Chemistry.)

LINDBERG. D 158

T. L. Cottrell und L. E. Sutton, *Die Deutung von Bindungseigenschaften*. Krit. Darst. der Unterr. über mögliche Beziehungen zwischen Bindungslänge u. Bindungsenergie. Meist am Beispiel der C-H- u. C-C-Bindungen werden die verschiedenen Definitionen für die Bindungsordnung u. Bindungsstärke besprochen sowie die Ableitung dieser Größen aus Bindungskraftkonstanten oder Ionisationspotentialen diskutiert. Bes. eingegangen wird auf den Einfl. von Multiplizität u. Polarität einer Bindung bzw. von Hybridisierung der Atomeigenfunktionen auf die Bindungsstärke u. -länge. 93 Literaturangaben. (Quart. Rev. (chem. Soc., London) 2. 260—75. 1948. Imp. Chem. Ltd., Explosives Div., u. Oxford, Univ., Magdalen Coll.)

KRESZE. D 182

B. Honigmann, *Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtsform von Hexamethylentetraminkristallen*. Am Hexamethylentetramin, das als homöopolarer Molekülkristall (kub. raumzentriert) angesehen werden kann, wurde ein verschied. Mechanismus des Wachstums- u. Abdampfvorganges bei verschied. Temp. beobachtet. Der Übergang zwischen den beiden Wachstumsmechanismen ist an keine feste Temp. gebunden, es existiert ein Zwischengebiet (140 bis 175°). Eine bisher für unmöglich gehaltene, spontane Einstellung der Gleichgewichtsform konnte experimentell beobachtet werden. Die Abhängigkeit dieses Vorganges von der Unterlage, auf der die Kristalle aufgewachsen sind, wurde untersucht. Für Temp. > 175° konnte eine Änderung der Gleichgewichtsform nachgewiesen werden. Eine theoret. Erklärung der Vers. wird mit der Kristallwachstums-Theorie von KOSSEL-STRAUSKI u. VOLMER durchgeführt, unter Berücksichtigung einiger neuerer Überlegungen (Wirk. von arteigenen u. kombinierten [Kristall/Unterlage] Hohlkanten). Durch Vgl. der experimentell u. der theoret. bestimmten Gleichgewichtsformen kann man auf Oberflächendeformationen u. Modifikationsänderungen an der Kristalloberfläche schließen. (Forsch. u. Fortschr. 24. 1. Sonderh. 12—13. Nov. 1948. Berlin-Charlottenburg.)

E. REUBER. D 190

—, *Kristallographische Daten von 2-Methylnaphthalin*. Zusammenstellung von Daten aus Literatur u. eigenen Unterr. über Form, Winkel, Zwillingsbildg., Spaltung u. das Röntgenograph., opt. u. Schmelzverh. der durch Sublimieren oder Erstarren erhaltenen, schlecht ausgebildeten Kristalle. (Analytic. Chem. 20. 1249—50. Dez. 1948. Ill., Inst. of Technol., Armour Res. Found.)

BLUMRICH. D 195

J. Wijnen und A. Van Tiggelen, *Der Austausch Wasserstoff-Deuterium in den Gemischen von Methan, Wasserstoff und Sauerstoff*. Zur weiteren Aufklärung des Verbrennungsmechanismus beim Methan (vgl. TIGGELEN, Bull. Soc. chim. belges 55. [1946.] 202) verwenden Vff. die Indikatorermethode. Der H-D-Austausch wurde verfolgt in Gemischen von CH₄, O₂ u. H₂ mit 50 bzw. 58% D. bei Rk.-Temp. um 500°. Die Anwesenheit von O₂ erwies sich als zum H-D-Austausch unbedingt notwendig, dessen Ausmaß bei einer bestimmten O₂-Konz. ein Maximum erreicht. Die Aktivierungsenergie der Austauschrk. u. der Verbrennungsrk. sind gleich u. betragen 87 kcal ± 10%. Ein Rk.-Mechanismus wird vorgeschlagen u. eingehend diskutiert. (Bull. Soc. chim. belges 57. 446—66. 31/12. 1948. Leuven, Univ., Labor. vor Minerale en Analyt. Scheikunde.)

PETERS. D 225

Robert L. Burwell jr. und George S. Gordon, III, *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf einen optisch aktiven Kohlenwasserstoff*. Vff. untersuchen die Einw. von 95%ig. D₂SO₄ auf (+)-3-Methylheptan (I) beim 20 bis 140 std. Verrühren zwischen 25 u. 70°. Neben dem Austausch von H u. D tritt Racemisierung ein, jedoch ist deren Geschwindigkeit fünfzehnmal langsamer als die des Austausches. Daneben erfolgt in geringem Maße Isomerisierung zum 2-Methylheptan (II), außerdem werden 5—6% von I oxydiert. — Beim *n*-Octan ist die Austauschgeschwindigkeit etwa hundertmal kleiner als bei I u. II. — Der Mechanismus der Rk. wird ausführlich erörtert u. folgender Weg als der wahrschein-

lichste angesehen: 1. (+) — I $\xrightarrow{D_2SO_4}$ $C_2H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_3H_7 + 2 \{H\}$. 2. $C_2H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_3H_7 + D_2SO_4 \rightarrow C_2H_5 \cdot C(CD_3) : CD \cdot C_3D_7 + H_2SO_4$. 3. $C_2H_5 \cdot C(CD_3) : CD \cdot C_3D_7 + (+) \rightarrow I \xrightarrow{D_2SO_4}$ d,l.- $C_2D_2H_7D_{11} + C_2H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_3H_7$. — Die Ergebnisse zeigen ferner, daß der erste Schritt bei der Alkylierung von Olefinen mit Isoparaffinen in Ggw. von H_2SO_4 nicht in der Einw. der H_2SO_4 auf die Alkane, sondern wahrscheinlich in der Wechselwirkung zwischen der H_2SO_4 u. den Olefinen zu erblicken ist. — (+) -3-Methylheptan (I). Das aus Gärungsamylalkohol gewonnene (—)-2-Methylbutanol-(I) ($[\alpha]_D^{25} = -5,76^0$) wird mit PBr_3 in das Bromid ($[\alpha]_D^{25} + 4,05^0$) übergeführt u. dieses mit Allyl-MgBr zum 5-Methylheptan-(I) ($[\alpha]_D^{25} + 6,84^0$) umgesetzt; Hydrierung in Methanol in Ggw. von PtO_2 ergibt I, $n_D^{25} 1,3962$; D_4^{25} 0,7019; $[\alpha]_D^{25} + 9,34^0$. — II wird analog I aus Isoamylalkohol dargestellt. — Die Darst. der D_2SO_4 erfolgt in einem H-förmigen Gefäß; in einem Schenkel ist 99,8%ig. D_2O , in dem anderen SO_3 , das bei 35^0 auf die andere Seite dest. kann. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3128—32. Sept. 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) HENKEL. D 225

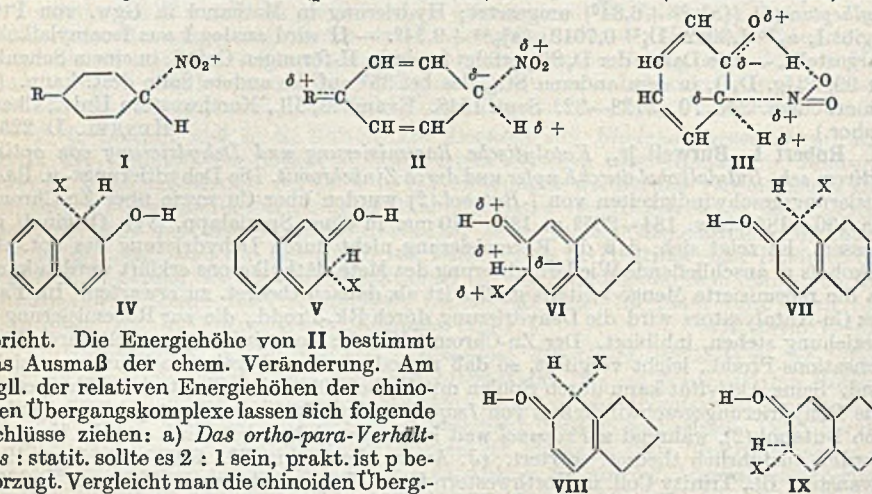
Robert L. Burwell jr., *Katalytische Racemisierung und Dehydrierung von optisch aktivem sek.-Butylalkohol durch Kupfer und durch Zinkchromit*. Die Dehydrierungs- u. Racemisierungsgeschwindigkeiten von l-Butanol-(2) wurden über Cu sowie über Zn-Chromit bei $130-185^0$ bzw. $184-265^0$ u. $180-740$ mm in einer Spezialapp. (vgl. Original) gemessen. Es zeigt sich, daß die Racemisierung nicht durch Dehydrierung des opt.-akt. Alkohols u. anschließende Wiederhydrierung des Methyläthylketons erklärt werden kann, da die racemisierte Menge weitaus größer ist als danach theoret. zu erwarten. Im Falle des Cu-Katalysators wird die Dehydrierung durch Rk.-Prodd., die zur Racemisierung in Beziehung stehen, inhibiert. Der Zn-Chromit-Katalysator wird, vermutlich durch Kondensations-Prodd., leicht vergiftet, so daß reproduzierbare Ergebnisse kaum zu erzielen sind. Seine Aktivität kann durch Spülen mit H_2 bei 400^0 zeitweilig stark erhöht werden. Die Dehydrierungsgeschwindigkeit von Isopropanol an Zn-Chromit entspricht derjenigen von Butanol-(2), während n-Propanol weit langsamer dehydriert wird. — Alle Vorgänge werden ausführlich theoret. erörtert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2865—69. Sept. 1948. Evanston, Ill., Trinity Coll. u. Northwestern Univ., Dep. of Chem.) HENKEL. D 225

Warren S. MacGregor, *Umlagerung von Phenyläthylcarbinol*. Phenyläthylcarbinol (I) wird beim Erhitzen mit 30%ig. H_2SO_4 , 85%ig. H_3PO_4 oder Phthalsäure in Zimtaldehyd umgelagert. Die geringste Polymerisation trat ein, wenn I im Wasserdampfstrom durch 28%ig. H_2SO_4 bei 115^0 geleitet wurde. Als Zwischenprod. wird ein Carboniumion angenommen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3953. Nov. 1948. Portland, Oregon, Dep. of Chem., Univ.) PETERS. D 225

I. Dostrovsky, E. D. Hughes und C. K. Ingold, *Der Substitutionsmechanismus an einem gesättigten Kohlenstoffatom*. Vff. nehmen kurz Stellung zu den Ausführungen von EVANS, EVANS u. POLANYI (J. chem. Soc. [London] 1947. 558) über ihre früheren Berechnungen (J. chem. Soc. [London] 1947. 173) von symm., bimol. Halogensubstitutionen $\bar{X} + RX \rightarrow XR + \bar{X}$, hauptsächlich im Hinblick auf das Problem der Abschätzung der R...X Entfernungen in den Übergangszuständen bei derartigen Substitutionen. Der Unterschied in den Auffassungen der verschied. Autoren liegt in der Bedeutung der Resonanz. OGG u. POLANYI vermuten nur einen zu vernachlässigenden Effekt auf die Ladungsverteilung, Energie u. interatomeren Abstände, während HUGHES u. INGOLD die Resonanz als voll wirksam für die Verteilung der Ionenladung im Übergangszustand unter Verminderung der Energie u. Ausbildg. eines symm. Übergangszustandes ($-1/2 e$) $X \dots R \dots X$ ($-1/2 e$) ansehen. Vff. wenden ebenfalls das Kriterium des Energieminimums an u. erörtern die Gründe, weswegen sie ihr Modell u. ihre Meth. für die genauere halten (Atomabstände im Übergangszustand, Lösungsm. u. Salzeffekte bei nucleophilen Substitutionen). Beim Vorliegen neuer Ergebnisse kommen Vff. eingehender hierauf zurück. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1233. August. Bangor, Univ. College; London, Univ. College.) EUGEN MÜLLER. D 225

William A. Waters, *Die Bedeutung des Übergangszustandes bei der aromatischen Substitution*. Vff. erblickt (vgl. C. 1942. II. 1890) den wesentlichen Unterschied zwischen einer homolyt. u. heterolyt. Substitution darin, daß ein angreifendes Ion oder ein polares Reagenz ein arom. Mol. schon in einiger Entfernung stört u. es durch tautomere Änderung in einen vom stabilen Mesomerie-Grundzustand völlig verschied. Übergangszustand verwandelt, während ein neutrales freiradikales Reagenz die n. arom. Moll. angreift. Beide Substitutionsvorgänge sind bimolekular. Die korrekte Meth., zur Abschätzung der Reaktivität der verschied. C-Atome bei irgendeinem Substitutionsvorgang besteht daher in der Schätzung der Energiedifferenz zwischen Normal- u. Übergangszustand (Überg.-Zust.) der arom. Moll. u. nicht in der bloßen Berechnung lokaler Elektronendichten für

irgendeine Struktur. Schon qualitative Betrachtungen dieser Art können zu wertvollen Schlüssen führen, wie an einigen Beispielen gezeigt wird. Bei einer bimol. heterolyt. Substitution greift ankommende Reagenz den arom. Ring unter einem Winkel oberhalb zur Ringebene an u. entfernt das herausgeworfene H-Atom nach unten (I). Daher wird das angegriffene C-Atom nahezu aliph. (hybridisiertes sp^3 -Elektron) u. die anschließende Elektronenverteilung im arom. Ring erzeugt einen Überg.-Zust. von quasi-chinoidem Charakter (II), in dem die Elektronenbahnen viel definierter als im Normalzustand sind. Der Substituent R bestimmt als Elektronendonator oder -Akzeptor — in der Bzl.-Reihe —, ob der Überg.-Zust. dem II (p, o-Substitution) oder nicht II (m.-Substitution) ent-

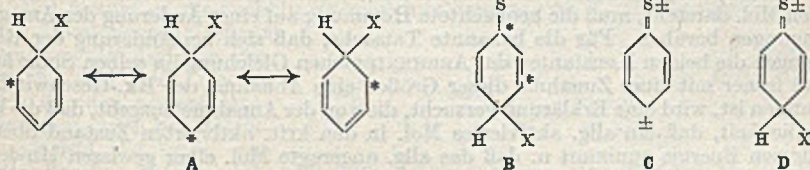


spricht. Die Energiehöhe von II bestimmt das Ausmaß der chem. Veränderung. Am Vgl. der relativen Energiehöhen der chinoiden Übergangskomplexe lassen sich folgende Schlüsse ziehen: a) *Das ortho-para-Verhältnis*: statit. sollte es 2 : 1 sein, prakt. ist p bevorzugt. Vergleicht man die chinoiden Überg.-Zust. mit den Redoxpotentialen der entsprechenden Chinone, wird deutlich, daß der p-chinoiden Zustand den niedrigeren Energieinhalt hat (um 0,1 V = 4,5 kcal). Dementsprechend ist die Aktivierungsenergie für p-Substitution bedeutend kleiner als für o-Substitution. Abweichungen bei der Nitrierung u. Sulfonierung von Phenolen, Aminen u. Deriv. können durch Chelation (III) im Übergangskomplex erklärt werden. Auch die Einfl. polarer Gruppen in o- u. p-Stellung zum dirigierenden Substituenten lassen sich durch Beeinflussung der Energiestufen der quasi-chinoiden Komplexe deuten. b) *Naphthalinsubstitution*: Die Redoxpotentialdifferenz zwischen 1,2- u. 1,4-Naphthochinon (0,085 V) stimmt mit der bevorzugten α -Substitution überein. 2,3-Naphthochinon existiert nicht, daher dürfte von IV u. V letzteres die wesentlich größere Abstimmungsenergie besitzen, wenn sich die ausschließlichen Mono-Substitution des β -Naphthols in 1-Stellung erklärt, ähnlich bei Di-Substitution der Angriff in 6-Stellung (amphi-chinoiden Struktur). c) *Reaktivität in der Chinolin-, Isochinolin- u. Thiazin-Reihe*. Die Fixierung der Bindungen oder die Änderungen in der lokalen Elektronendichteverteilung in Normalstrukturen heterocykl. Systeme haben nur insofern Bedeutung, als sie für die Leichtigkeit der Anfangspolarisation solcher Moll. bei Annäherung einer elektr. Ladung einen Hinweis geben. Der Vgl. der unbekanntenen 2,3-Naphthochinon-anordnung mit dem entsprechenden Überg.-Zust. läßt die inakt. Stellen in heterocykl. Systemen erkennen, was am Pyrrol (α -Subst.) u. Indol (β -Subst.) dargelegt wird. — d) *MILLS-NIXON-Effekt*. Die Unterschiede zwischen den Stellungen der Bromierung u. Diazokupplung von 5-Oxyindan u. Tetrahydro- β -naphthol sind solche der chem. Reaktivität u. nicht der chem. Struktur. Die Übergangskomplexen VI u. VII haben einen niedrigeren Energieinhalt als VIII u. IX. Der MILLS-DIXON-Effekt ist also keine Bindungsfixierung im benzoiden, sondern im quasi-chinoiden Überg.-Zustand. e) *Substitution höherer KW-Stoffe*. Auch für die Überg.-Zust. dieser Verbb. u. die Lage der Substitutionsstellen gilt das oben Gesagte. Hierzu läßt sich die FRERSCHE Regel heranziehen. — *Homolytische Reaktionen*. Alle denkbaren Isomeren können bei freiradikalen Rkk. auftreten, die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr groß, Chinone u. arom. Nitroverbb. werden leichter als Bzl. freiradikal. substituiert. Zwei Typen homolyt. Substitutionen arom. Systeme: 1. Angriff auf ein H-Atom. 2. Angriff auf ein Kernkohlenstoffatom. Bei (1) nur geringe Störung der arom. Resonanz. kaum Substituenteneinfl., daher o, m, p-Substitution gleich wahrscheinlich. Bei (2) ernsthafte Störung der Elektronenverteilung. Zur Deutung werden mesochinoiden Strukturen (Vf. sagt semichinoiden) herangezogen, auch hinsichtlich der ungewöhnlichen Hydroxylierungen cancerogener KW-Stoffe. Hier

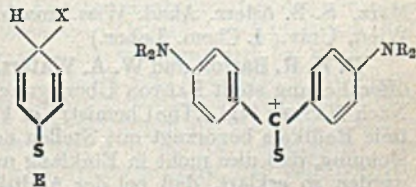
sind weitere Unterss. der Substitutionsrkk. mit freien Radikalen von weniger Beeinflussungs-Energie als freies Phenol oder Methyl, aber höher als Trityl notwendig. (J. chem. Soc. [London] 1948. 727—31. Juni. Oxford, Dyson Perrius Laboratory.)

EUGEN MÜLLER. D 225

F. Seel, *Zur Deutung der Gesetzmäßigkeiten bei Substitutionsreaktionen an substituierten Benzolen und Pyridin*. (Vgl. C. 1949. I. 1093.) Eine quantenmechan. Deutung der Substitutionsregelmäßigkeiten bei Derivv. des Bzl. (I) u. am Pyridin (II) wird unter folgenden Voraussetzungen gegeben: Die Rkk. verlaufen — gleich, ob nach nucleophilem, radikal. oder elektrophilem Mechanismus — über eine Vorstufe, bei der die beiden austauschenden Gruppen (in allgemeinen H u. X) an dasselbe C-Atom gebunden sind; weiterhin: Die Aktivierungsenergie der Substitutionsrkk. entspricht der Energieänderung ΔE des Syst. bei Bldg. dieser Vorstufe. Für ΔE maßgeblich ist der Unterschied der Resonanzenergie in Ausgangszustand u. Vorstufe; bei Bzl. selbst werden dabei als Resonanzformen die KÉKULÉstrukturen, in der Vorstufe die Formen A (* = einsames Elektronenpaar, Radikalelektron bzw. Elektronenlücke je nach Mechanismus) berücksichtigt. Die I-Derivv. werden nun in 2 Klassen nach Art ihrer Substituenten eingeteilt: a) Derivv., die die gleiche Zahl von Resonanzformen im ungestörten Mol. u. in der Rk.-Vorstufe besitzen (Substituent S = CR₃, CF₃, CCl₃, C(OR)₃, NR₃⁺, SO₂R, SO₃H, CH₃, CH₂R, CH₂Cl, CHCl₂, CH₂OH, CH₂NO₂, NH₃⁺) u. b) Derivv., bei denen die S-Veranlassung zum Auftreten neuer Resonanzformen geben. — Der Substituenteneinfl. bei Verb. der Klasse a) besteht hauptsächlich in einer Änderung der Energiewerte der Resonanzformen in ungestörtem Zustand u. Vorstufe: diese ist aus den Eigg. des Mol. ablesbar. Auf die beiden KÉKULÉstrukturen wirkt S in gleicher Weise, bei der Rk.-Vorstufe dagegen ist zwischen o-, p-Eintritt u. m-Eintritt von X zu unterscheiden. Im ersten Fall treten Resonanzformen wie B auf, die bei nucleo- u. elektrophiler Substitution eine Aufladung des mit S verbundenen C-Atoms bedeuten. Je nachdem, ob S diese Aufladung erleichtert oder erschwert, ist der o-, p-Eintritt von X gegenüber der m-Substitution begünstigt oder benachteiligt. Bei radikal. Mechanismus sollte S keinen Einfl. auf die Stellung von X besitzen. Die einzelnen aus diesen Überlegungen abgeleiteten Regeln stehen in Übereinstimmung mit der Erfahrung. — II kann als I-Derivv. der Gruppe a) aufgefaßt werden, da die Bldg. eines positiven Ions am N-Atom größere Energie erfordert als die eines C-Ions, die Bldg. eines negativen Ions dagegen erleichtert ist, erfolgt hier elektrophile Substitution in m-Stellung, nucleophile in o- u. p-Stellung. — Die I-Derivv. der Gruppe b) besitzen Substitutionen, die ihre Bindungsbetätigung gegenüber dem Ring von 1 auf 2



erhöhen können. Hierher gehören 1. Gruppen, die dabei ihre Ladung um eins erhöhen (NR₂, N(OH)R, NO, O⁻, OR, Cl, Br, J; R = H, Halogen, Alkyl, Acyl) bzw. ein Proton abgeben (CHR₂, NHR⁺, OH), u. 2. Gruppen, die dabei ihre Ladung um eins erniedrigen (CR = O, COO⁻, COOR, CN, NO, NO₂) bzw. ein Anion abgeben (CR₂X, NR₂X⁺; X = OH, Cl). Bei diesen I-Derivv. ist nun im ungestörten Mol. schon eine schwache Beteiligung

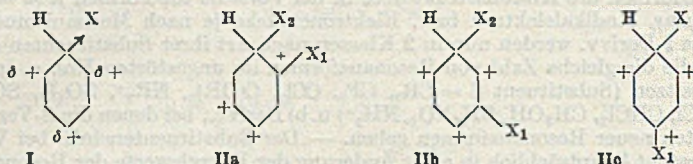


neuer Resonanzformen (C) vorhanden; der „mesomere Substituenteneinfl.“ tritt aber bes. in der Rk.-Vorstufe bei o-, p-Eintritt von X (Ausldg. von zusätzlichen Resonanzformen D) zutage. Die Formen D sind bei Gruppen nach b) 1. nur bei elektrophiler, bei Gruppen nach b) 2. nur bei nucleophiler Substitution beteiligt; sie bestimmen daher die Zweit-Substitutionsrichtung. Die Stärke der dirigierenden Wrkg. hängt von dem Beitrag der Formen D an der Resonanz ab, sie kann aus der Ionisierungsenergie der Heteroatome abgeschätzt werden. — In den andern Fällen bestimmt allein der Feldeffekt der S die Stellung von X. Auch hier stimmen Theorie u. Erfahrung in allen Fällen überein. Vf. dehnt seine Betrachtungsweise weiter auf die theoret. Erfassung der Eintrittsstellen des dritten u. weiterer Substituenten in den I-Kern aus u. weist auf den Einfl. von o-Disubstitution auf die Bldg.-Energie einer Doppelbindung u. auf den dadurch geänderten Beitrag der einzelnen Resonanzformen in I-Derivv. hin, eine Wrkg., die sich im MILLS-NIXON-

Effekt bemerkbar macht. An Hand von Beispielen werden besprochen: Einfl. der sterilen Hinderung von Resonanz auf die dirigierende Wrkg. von Substituenten u. die Beziehung zwischen dirigierender Wrkg. von Bzl.-Substituenten u. der Farbe von Diphenylmethanfarbstoffen, die aus dem Vgl. der Formeln E u. F erklärbar ist. (Angew. Chem., Ausg. A. 60. 300—05. Nov./Dez. 1948. München, T. H., Anorgan.-chem. Inst.)

KRESZE. D 225

Fritz Seel, *Eine neuartige Deutung der Gesetzmäßigkeiten bei der Zweitsubstitution von Benzolen.* (Vgl. SEEL, C. 1949. I. 1093.) Wird bei der Substitution am arom. Kern prim. Addition des angreifenden Ions unter Bldg. des Zwischenprod. I angenommen, so ergibt sich eine einfache Erklärung der Regeln für die Zwischensubstitution. Hier wird das Zwischenprod. die Resonanzformeln IIa—c besitzen. Günstig für den Rk.-Ablauf des einen, wenn im Fall IIa oder IIc X₁ ein „positivierender“ Substituent, wie —CH₃, —OH, —NH₂, —NR₂ (→ = NR₂⁺), —OR (→ = OR⁺) ist, im Fall IIb X₁ ein



„negativierender“ Substituent (NO₂, SO₃H, COOH, CN), In Übereinstimmung mit der Erfahrung erfolgt also bei positivierenden Substituenten o- u. p-Substitution, bei negativierenden Substituenten m-Substitution. Analog lassen sich auch die Gesetzmäßigkeiten bei der Zweitsubstitution von *Naphthalin*, *Diphenyl* usw. sowie nucleophile Rk. deuten. (Z. Naturforsch. 3b. 217—18. Juni 1948. München, T. H.) KRESZE. D 225

F. Kunze, *Die Hemmung der Monochloressigsäurehydrolyse durch H⁺-Ionen und ein Versuch zu ihrer Erklärung.* Die Hydrolyse der Monochloressigsäure wurde bei Konz. über 1 Mol/Liter untersucht u. eine Hemmung der Rk.-Geschwindigkeit durch die bei der Rk. entstehende HCl festgestellt. Zugesezte Säure hat dieselbe Wrkg., die einem Grenzwert zusteht. Eine Best. der Aktivierungswärme u. Aktionskonstanten ergibt einen Zuwachs beider Größen; die Aktivierungswärme bestimmt also das Vorzeichen der Geschwindigkeitsänderung. Die photochem. Quantenausbeute bleibt unverändert. Da diese bei dieser Rk. nach früheren Verss. ein Maß für die Rk.-Wahrscheinlichkeit des krit. aktivierten Mol. darstellt, muß die beobachtete Hemmung auf einer Änderung der Anregungsbedingungen beruhen. Für die bekannte Tatsache, daß sich bei Änderung der Rk.-Bedingungen die beiden Konstanten der ARRHENIUSschen Gleichung im selben Sinne ändern u. daß ferner mit einer Zunahme dieser Größen eine Abnahme der Rk.-Geschwindigkeit verbunden ist, wird eine Erklärung versucht, die von der Annahme ausgeht, daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein allg. aktiviertes Mol. in den krit. aktivierten Zustand übergeht, mit dessen Energie zunimmt u. daß das allg. angeregte Mol. einer gewissen Mindestzeit bedarf, um in den krit. aktivierten Zustand überzugehen. (Mh. Chem. 78. 280—91. März, S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 280—91. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) HELD. D 225

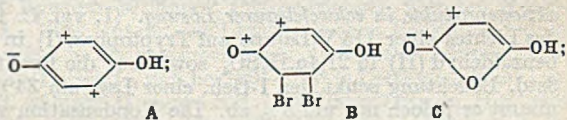
D. H. R. Barton und **W. A. Waters**, *Radikaladditionsreaktionen.* Im 1. Teil der Veröffentlichung stellt BARTON Überlegungen über die Theorie der Radikaladditionarkk. an. Nach WATERS (vgl. „The Chemistry of Free Radicals“ 183, Oxford Univ. Press. 1946) sollen freie Radikale bevorzugt mit Stellen hoher Elektronendichte reagieren. Vf. ist nun der Meinung, daß dies nicht in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen steht. Diese werden so erklärt, daß bei der Addition an unsymm. ungesätt. Systeme die Radikale bevorzugt an Stellen hoher differentieller Elektronendichte angreifen; „differentiell“ im Verhältnis zu symm. unsubstituierten Systemen. Vf. erläutert seine Theorie an Hand des in verschied. Stellungen substituierten Bzl. des Propylens, des Vinylbromids u. verschied. α , β -ungesätt. Ester. — Im 2. Teil nimmt WATERS hierzu Stellung u. stimmt der aufgestellten Theorie im allg. zu u. ergänzt sie. Er weist aber im Falle der arom. Systeme darauf hin, daß hier die Angaben BARTONS insofern etwas irreführend sind, als die Substitutionen an arom. Verb. durch freie Radikale wegen experimenteller Schwierigkeiten bisher quantitativ noch nicht erfaßt werden konnten. (Nature [London] 162. 182—83. 31/7. 1948. London, Imperial Coll. of Sci. and Technol. u. Oxford Balliol Coll.) PETERS. D 225

H. P. Rothbaum, **I. Ting** und **P. W. Robertson**, *Die Kinetik der Halogenaddition an ungesättigte Verbindungen.* 13. Mitt. α , β -ungesättigte Ketone und Chinone. (10. vgl. C. 1948. I. 1390.) Vff. unterscheiden zunächst bei Derivv. u. Analogen des *Benzylidenacetophenons*

(I) $RCH = CHCOR'$ die Cl_2 - u. Br_2 -Addition in Essigsäure. In Ggw. von Na-Acetat erfolgt mit Cl_2 eine elektrophile Reaktion. I selbst reagiert dabei schneller als *Zimtsäureäthylester* (II). Da die Geschwindigkeit der elektrophilen Addition mit der Positionierung der Doppelbindungs-C-Atome absinkt u. die Benzoylgruppen in I stärker Elektronen anzieht als die Carboxygruppe in II, sollte man die umgekehrte Reihenfolge in der Rk.-Tätigkeit erwarten. Vff. vermuten deshalb einen starken Einfl. der stärkeren Polarisierbarkeit von C_6H_5CO in Vgl. zu C_2H_5OOC — auf die Geschwindigkeit der Addition. Der Einfl. von Substituenten in der Benzoylgruppe ist nicht groß. *Benzyliden-p-methylacetophenon* (III) besitzt bei der elektrophilen Cl_2 -Addition die gleiche Geschwindigkeit wie I, *Benzyliden-m-nitroacetophenon* (IV) eine nur viermal so kleine. Die Wrkg. von Substituenten in R ist dagegen groß, bei *p-Methylbenzylidenacetophenon* (V) ist die Geschwindigkeit stark erhöht, bei *m-Nitrobenzylidenacetophenon* (VI) stark erniedrigt. Da Elektronenandongruppen bzw. -acceptorgruppen des β -C-Atoms der Doppelbindung aktivieren u. andererseits bei der Halogenierung von I-Derivv. der Angriff an den zu $R'CO$ α -ständigen C-Atom erfolgt ist der verschied. starke Einfl. erklärbar. *p-Chlorbenzylidenacetophenon* (VII) ist, bei der Cl_2 -Addition weniger akt. als I; hier überträgt der induktive, Elektronen abziehende Effekt den Resonanzeffekt des Cl-Atoms. *p-Chlorbenzylidenmethyl-tert.-butylketon* (VIII) addiert Cl_2 schneller als VII, in Übereinstimmung mit anderen Ergebnissen. — Die Br_2 -Addition an I-Derivv. in Ggw. vom H_2SO_4 erfolgt nach einem nucleophilen Mechanismus. Die daneben erfolgende elektrophile Addition wurde durch Messung der Geschwindigkeit der Rk. von Br_2 mit den Verb. in Essigsäure bei Ggw. von Na-Acetat bestimmt u. von der nucleophilen Rk.-Geschwindigkeit abgezogen. *Zimtaldehyd* u. I haben hier ungefähr die gleiche Rk.-Geschwindigkeit, die bedeutend größer als bei II ist. Der Einfl. der Substituenten ist ähnlich wie bei der elektrophilen Cl_2 -Addition, der Einfl. des Katalysators variiert ebenfalls von Verb. zu Verbindung. Im allg. nimmt die Wrkg. der H_2SO_4 mit steigender H^+ -Konz. relativ ab; sie ist bei schwachen „Basen“ (IV, VI) stärker als bei starken (III, V). — Weiterhin haben Vff. die elektrophile u. nucleophile Br_2 -Addition an *1.2.4-Triphenylbuten-2-dion-1.4*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) = CH \cdot COC_6H_5$, (IX) sowie bei Chinonen, die ein analoges ungesätt. Syst. besitzen, kinet. untersucht. Die Geschwindigkeit der elektrophilen Rk. ist in beiden Fällen sehr klein, da die Carbonylgruppen Elektronen stark abziehen. Bei IX ist auch die nucleophile Addition sehr langsam, da das dabei inter-

mediär entstehende positive Ion die ungünstige Struktur $\bar{O} \cdot C^+(C_6H_5) \cdot C^+(C_6H_5) = CH \cdot COC_6H_5$ annehmen kann. Bei den Chinonen ist dagegen vor Aufnahme des ersten Br_2 -Mol. solche Struktur mit benachbarten gleichen Polaritäten nicht anzunehmen; erst bei Addition des 2. Br_2 -Mol. kommt es zur Ausbildg. eines solchen Systems: A; B. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen erfolgt die nucleophile Addition des

1. Br_2 -Mol. sehr rasch, die des 2. Mol. dagegen außerordentlich langsam. Auch bei *Maleinsäureanhydrid* ist eine un-



günstige Struktur bei der nucleophilen Br_2 -Addition zu erwarten (C); auch hier ist die Rk.-Geschwindigkeit klein. Die Reihenfolge der Rk.-Geschwindigkeiten bei den einzelnen Chinonen ist *Benzochinon* (X) (100) > *1.4-Naphthochinon* (XI) (40) > *p-Xylochinon* (XII) (3). Bei Übergang in das zur Rk. erforderliche positive Ion verringert sich bei XI die Zahl der möglichen Resonanzstrukturen stärker als bei X; bei X sind außerdem 2 Stellen angreifbar (3, 6), bei XI nur eine (3); die beobachtete Reihenfolge ist also leicht verständlich. Bei XII wird durch den induktiven Effekt der Methylgruppen die Ausbildg. positiver Ladungen an den Doppelbindungs-C-Atomen gehindert u. so die Rk. verlangsamt. Bei *Tetrachlorbenzochinon* ist die induktive Wrkg. der Cl-Atome so stark, daß kein positives Ion gebildet werden kann; die Verb. addiert daher nach nucleophilem Mechanismus kein Br. (J. chem. Soc. [London] 1948. 980—84. Juli. Wellington, N.Z., Victoria Univ. Coll.)

KRESZE. D 225

Milton Burton, *Strahlenchemie*. 5. Mitt. *Effekt der Molekülgröße*. (4. vgl. C. 1949. I. 669.) Es wird versucht, die bisher bekannten Vers.-Ergebnisse der Radiolyse zusammenfassend zu deuten. Neben dem Einfl. der Stoßhäufigkeit durch einfallende energiereiche Strahlung oder Partikel ist der jeweilige Aggregatzustand von großer Bedeutung für den Zers.-Mechanismus. — Es werden 3 mögliche Primärprozesse angenommen, die a) zur Ionisierung, b) zur Entladung von Ionen u. c) zur Zers. unter Radikalbildg. führen können. Durch a) u. b) können Moll. einfach u. mehrfach angeregt werden. Die elektron. Anregungsenergie kann an begünstigte Stellen fließen W. durch Kumulation oder Umwandlung in Schwingungsenergie Bindungen sprengen. Dabei entsteht bei niederen *Fettsäuren* (z. B. Essigsäure) H_2 , CO_2 , CO u. CH_4 in etwa gleichen Ausbeuten, bei

höheren Fettsäuren nur H₂ u. CO₂ u. als fl. Hauptprod. (z. B. aus *Palmitinsäure*) *n*-*Pentadekan*, letzteres wird darauf zurückgeführt, daß mit wachsender Mol.-Größe die zu zersetzenden Substanzen im allg. zähfl. oder fest werden u. Rekombination der Radikale ster. beeinflussen. — Die Möglichkeiten der Elektronenanhäufung u. Umwandlung in kinet. Energie werden an Aldehyden, Ketonen u. aliph. Estern untersucht; es ergibt sich, daß hier Bindungssprengung meist benachbart zur ursprünglichen Anregung auftritt. (J. phys. Colloid Chem. 52. 810—19. Mai 1948. Notre Dame, Ind., Univ. Dep. of Chemistry.)

KNAUEL. D 226

K. Weber und S. Asperger, *Kinetik der photochemischen Oxydation mit Bichromat: Oxydation des Glycerins*. Unters. der Kinetik der photochem. Oxydation des *Glycerins* mit Bichromat unter dem Einfl. im polychromat. Licht unter bes. Berücksichtigung des Temp.-Einfl., der Zugaben von Säure bzw. Alkali u. der gleichzeitigen therm. Reaktion. Bei höheren Glycerinkonz. wird ein negativer Temp.-Koeff. gefunden. Hieraus u. aus den kinet. Messungen wird gefolgert, daß ein chem. Gleichgewicht dem photochem. Prozeß vorangeht. Als photochem. wirksame Kernpunkte wird das Ion C₂O₇'⁻, HOH angesehen, dessen Hydrolysegleichgewicht Cr₂O₇'⁻, HOH \rightleftharpoons 2HCrO₄'⁻—1186 cal dem Photoprozeß Cr₂O₇'⁻, HOH + N·h·ν \rightarrow OH' + HCrO₄'⁻ + CrO₃ vorangeht. Mit steigender Temp. verstrickt sich das Gleichgewicht zugunsten des HCrO₄'⁻-Ions, wodurch die Konz. des photoakt. Prod. u. damit die Rk.-Geschwindigkeit sich vermindert. Der neu bezeichnete Wert der Hydrolysenwärme (—1186 cal/mol) steht in guter Übereinstimmung mit dem aus der Temperaturfunktion der Rk.-Geschwindigkeit zu —1210 cal/Mol. ermittelten. Der abgeleitete Rk.-Mechanismus steht auch in Übereinstimmung mit Ergebnissen der kinet. Unters., was für die Richtigkeit des angenommenen Rk.-Mechanismus spricht. (J. chem. Soc. [London] 1948. 2119—25. Dez. Kroatien, Universität Zagreb.)

EUGEN MÜLLER. D 226

E. W. R. Steacie und B. de B. Darwent, *Die Wirkung der Oberflächenveränderung auf die Photolyse von Aceton*. Die Unters. wurden in reinen Quarzgefäßen u. in solchen, die mit KCl oder Pb ausgelegt waren, vorgenommen. In den belegten Gefäßen konnte eine merkliche Veränderung des Zahlenverhältnisses der Hauptreaktionsprodd. C₂H₄ u. CO zueinander wahrgenommen werden. Sehr hohe C₂H₄/CO-Verhältniszahlen erhielten Vff., wenn der Acetonzerfall mit Hg photosensibilisiert wurde. Bestrahlt wurde mit λ = 2537. Vff. nehmen an, daß ein hoher C₂H₄/CO-Wert einer stärkeren Absorption der Strahlung zuzuschreiben ist. (J. chem. Physics 16. 230—32. März 1948. Ottawa, Nat. Res. Council.)

E. JAHN. D 226

Joseph R. Spies und Dorris C. Chambers, *Chemische Bestimmung von Tryptophan*. 2. Mitt. *Photochemie des Tryptophans, des p-Dimethylaminobenzaldehyds und ihrer Reaktionsprodukte in schwefelsaurer Lösung*. (1. vgl. C. 1949. I. 1150.) Es wird die Wrkg. des Lichtes einer 115 V-Lampe auf Tryptophan (I) in 19nH₂SO₄, auf p-Dimethylaminobenzaldehyd (II) in 21,4n.H₂SO₄ sowie auf die Reaktionsprodd. von I u. II untersucht. 3std. Belichtung senkt den I-Geh. einer Lsg. um 34%; bei 48std. Stehen im Dunkeln nimmt er jedoch nur um 8% ab. Die Kondensation von I mit II zur Leukobase (RK 1) läuft zu 87% in den ersten 5 Min. ab, Belichtung in dieser Zeit bewirkt bis zu 25% I-Verlust. Die Entw. der blauen Farbe durch Lichteinw. oder NaNO₂-Zusatz (RK 2) läuft bei Belichtung zunächst sehr rasch ab, verlangsamt sich aber dann; nach 2std. Lichteinw. sind 93% der höchstmöglichen Farbintensität entwickelt u. weitere Belichtung bringt keine Steigerung dieses Wertes. Ohne Nitritzusatz und ohne Belichtung entwickeln sich in II-Lsg. nach I-Zusatz in 4—71 Std. 2,4—13% der möglichen Farbstärke, nach vorheriger Belichtung des II während 1/4 bzw. 47 Std. steigt die Farbentw. auf 19 bzw. 71%, während bis zu 10% des I durch das belichtete II zerstört werden. Vff. bezeichnen diese Erscheinung als Nacheffekt und erklärt sie mit der Oxydationswrkg. des durch Belichtung selbst oxydierten II. Das bei RK 1 gebildete Kondensationsprod. wird dabei durch Belichtung weit stärker angegriffen als freies I oder das in RK 2 gebildete Endprod. Entgegen der Annahme Boyds wird der Beweis erbracht, daß diese photochem. Wrkg. dem sichtbaren Teil des Spekt. zukommt; das Licht einer Hg-Dampf-Lampe ist unwirksam. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1682—85. Mai 1948. Wash., USA, U.S. Department of Agriculture.)

HANSON. D 226

Remo De Fazi und Augusto Banchetti, *Photosynthese der Cholesterinester*. Es wurde die Esterbildg. aus Cholesterin u. Olein-, Palmitin- oder Stearinsäure untersucht u. gefunden, daß die Esterbildg. nicht konstant mit der Länge der Belichtungszeit zunimmt u. bei Sonnen- u. Tageslicht nur wenig gegenüber der bei Dunkelheit vermehrt ist. (Ricerca sci. 18. 581—85. Mai/Juni 1948. Pisa, Univ., Inst. di Chim. Farmaceutica.)

P. G. SCHEURELEN. D 226

René Jacquemain und Jean Berger, *Über eine Theorie der homogenen Katalyse in der organischen Chemie*. (Vgl. C. 1947. 1174.) In Übereinstimmung mit T. M. Lowry wird die

Aktivierung als Ionisierung aufgefaßt, während von den Vff. eine katalyt. Wrkg. nur heteropolaren Moll. zugeschrieben wird. Vff. nehmen an, daß auch bereits akt. Moll. durch die Felder polarer Moll. ihre Akt. einbüßen können, so daß je nach Konz. u. Temp. die gleiche Substanz positiven oder negativen katalyt. Effekt zeigen kann, abhängig davon, ob die Bindung Reagens-Aktivator oder die Assoziation der Aktivator-mol. überwiegt. Die Höhe der Konz. oder Temp., bei der die katalyt. Wrkg. ihr Vorzeichen wechselt, wird „isokatalyt.“ Konz. bzw. Temp. genannt. Als Beispiele dienen die Phenole, bei denen in sehr niedriger Konz. positive, u. in höherer Konz. negative Wrkg. beobachtet wird. Im Falle der Polymerisation von Ölen hängt die Reaktionsordnung von der Temp. ab. Das verschied. Verh. von Leinöl u. Chinaholzöl wird damit erklärt, daß in einem Falle die monomol. Isomerisation Linol-Linolen-Säure u. im anderen Falle die bimol. Polymerisation gemessen wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 436—37. 18/8. 1948.)

MAUS. D 227

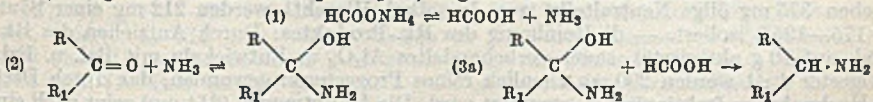
Wolfgang Langenbeck, (Experimentell bearbeitet von Orham Tarhan, Gottfried Keitel und Bodo Hirsch), *Über organische Katalysatoren*. 27. Mitt. *Katalytische Wirkungen von o-Chinonen*. 2. Mitt. (26. Mitt. KATZSCHMANN, C. 1945. II. 979., 1. vgl. C. 1943. I. 1875.) Die katalyt. Wrkg. einer weiteren Zahl von o-Chinonen wurde bei der Dehydrierung von α -Aminosäuren u. bei der Spaltung von 1.3-Bis-dialkylamino-butenen-(1) verglichen gemessen. Phenanthrenchinon-(3.4) u. 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon-(9.10) erwiesen sich als die aktivsten Spaltungskatalysatoren bei nur geringer Dehydrierungswirksamkeit, während umgekehrt das Anthracenchinon-(1.2) als bester Dehydrierungskatalysator nur geringe Spaltwrkg. zeigte. Es stieg also die Spezifität mit der Aktivität. Vf. kommt dadurch zu der Hypothese, daß die hohe Spezifität der Fermente durch deren hohe Aktivität bedingt wird. Die Spaltwrkg. des Phenanthrenchinons-(9.10) ließ sich durch Substitution über das 2-Nitro- zum 2.7-Dinitro-deriv. steigern, in Übereinstimmung mit der 2. Aktivierungsregel (C. 1940. I. 3638.) Die Spaltung erfolgte beim 1.3-Bis-diäthylamino-buten-(1) schneller als beim entsprechenden Methyl-deriv.; doch verliefen die relativen Aktivitäten bei den einzelnen o-Chinonen etwa parallel.

Versuche: 1.3-Bis-dimethylamino-buten-(1), (Vgl. C. MANNICH, K. HANDTKE u. K. ROTH, C. 1936. II. 3795), aus Dimethylamin (25 g) in Ae. (10 cm³) in Ggw. von wasserfreiem Na₂SO₄ (20 g) u. Na₂CO₃ (5 g) durch Zutropfen von Crotonaldehyd (17 g, frisch dest.) in Ae. (25 cm³) bei -10 bis -5° unter dauerndem Schütteln, nach Stehen über Nacht Kp.₁₄ 58—62°. (Chem. Ber. 81. 356—59. Juli 1948. Dresden, T. H.; Rostock, Univ.)

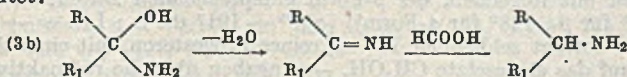
DETHLOFF. D 227

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Elliot R. Alexander und Ruth Bowman Wildman, *Untersuchungen über den Mechanismus der Leuckartschen Reaktion*. Eine Unters. der LEUCKARTSchen Reaktion (reduktive Umwandlung von Carbonylverb. in die entsprechenden Aminoderiv. durch Einw. von Formamid (I) oder NH₄-formiat (II) zeigte, daß bei 120—130° in Diäthylenglykol-Lsg. I keine Einw. auf Acetophenon hat, während II nach 4 Std. 10% Umsatz ergab. II scheint bei dieser Temp. zum Ablauf der Rk. notwendig u. hinreichend zu sein. — Der von WAL-LACH (Liebigs Ann. Chem. 343. [1905.] 54) angenommene Mechanismus:



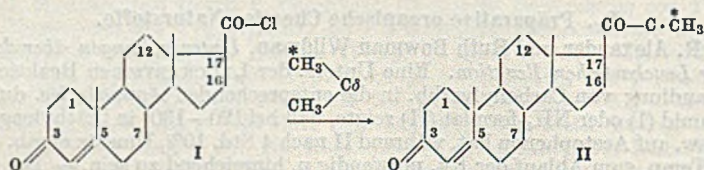
wurde von CROSSLEY u. MOORE (J. org. Chemistry 9. [1944.] 529) in seiner letzten Stufe anders vermutet:



Beispiele für die Red. einer C=N-Doppelbindung durch Ameisensäure (III) sind bisher nicht bekannt geworden; ebenso müßte die Red. einer Hydroxylgruppe durch III stärkere Bedingungen erfordern. — Vff. konnten an Modellsubstanzen zeigen, daß in beiden Fällen unter entsprechenden Bedingungen Red. erfolgt. Da III jedoch Verharzung bewirkte, mußte stattdessen das weniger sauer reagierende Triäthylammoniumformiat (IV) angewendet werden. — Als „Modell“-Imin diente Benzalanilin; es wurde durch IV mit 97% Ausbeute zu *N*-Benzylanilin reduziert. — Da Ketone u. NH₃ nur instabile Additionsverb. bilden, wurde *p*-Dimethylaminophenylmethylcarbinol der Einw. von IV unterworfen; es wurde zu 6% zu *Dimethylaminoäthylbenzol* reduziert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1187—89. März 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Lab.)

G. ANDERS. 470

Byron Riegel und Franklin S. Prout, *Die Synthese des Progesterons mit radioaktivem ¹⁴C an C₂₁*. Die Vff. beschreiben eingehend den Umsatz von Δ^4 -Ätiocholen-3-on-17-säurechlorid (I) mit radioaktivem Dimethylcadmium zu einem Progesteron, dessen C-Atom 21 durch ein radioaktives ¹⁴C ersetzt ist (II). Daß die gesamte Arbeit zugleich beispielhaft für die außerordentlich präzise Mikrotechnik amerikanischer Biochemiker ist, zeigt folgender Auszug aus dem experimentellen Teil: a) Umwandlung von Radio-methanol in Radio-methylbromid: in eine Spezialapparatur, bestehend aus einem 3-Hals-Schliffkolben, verbunden mit einer Vorratskugel, einem Manometer u. einer Hochvakuumpumpe (Gesamtvol. Kolben + Kugel = 505 cm³), werden 0,59 Millimole Radiomethanol u. 1,51 Millimol gewöhnliches CH₃OH gebracht u. zunächst durch Eindest. dieser Menge aus der Vorratskugel in den tiefgekühlten (fl. Luft) u. hochevakuierten Kolben (0,5 μ) u. anschließende Messung des Dampfdruckes bei n. Temp. quantitativ bestimmt. Nach Rückdest. desselben in die Vorratskugel wird an den Kolben ein Rk.-Gefäß mit Sperrhahn, enthaltend 0,23 cm³ PCl₅, angeschlossen, u. in dieses tiefgekühlte u. evakuierte Gefäß das Methanol quantitativ eindestilliert. Im verschlossenen Rk.-Kolben vollzieht sich binnen 4 Std. bei Raumtemp. der Umsatz zu CH₃Br, welches dann bei hohem Vakuum (3 μ) durch ein mit Porzellanstückchen gefülltes Rohr (vorderer Teil der Packung mit konz. H₂SO₄, hinterer mit NaOH beladen) zurück in den Kolben u. die Vorratskugel dest. wird. Aus den dann gemessenen Dampfdrücken errechnet sich ein quantitativer Umsatz des CH₃OH zu CH₃Br. — b) Umsatz zum GRIGNARD-Reagens: In ein der App. angeschlossenes Zweihalskölbchen, enthaltend 60 mg Mg, einen magnet. Rührer, 11 cm³ absol. Ae. mit einer Spur CH₃MgBr, wird zunächst etwa $\frac{1}{3}$ des CH₃Br bei tiefer Temp. u. hohem Vakuum eindest., dann bei Raumtemp. im verschlossenen Kolben binnen 30 Min. der Umsatz zum GRIGNARD-Reagens vollzogen u. nach u. nach in gleicher Weise das restliche CH₃Br umgesetzt. Die filtrierte (!) u. austitrierte Reagenslg. (Ausbeute: 80% Reagens) wird dann unter N₂ mit frisch getrocknetem CdCl₂ (0,26 g = 1,4 Millimole) durch 2std. Rühren unter Raumtemp. zur Cd-organ. Verb. umgesetzt. — c) Umsatz zu Progesteron: 0,595 g der Δ^4 -Ätiocholen-3-on-17-carbonsäure (als Na-Salz) werden nach WILDS u. SPUNK (C. 1949. I. 70) mit Oxalylchlorid in das Säurechlorid übergeführt u. dieses, in Bzl. (10 cm³) gelöst, dem Reagens zugesetzt. Es entsteht eine gummiartige Mischung, welche 10 Std. bei Raumtemp. gerührt u. dann 3 Std. unter Rückfl. gekocht wird. Danach werden 5 cm³ verd. H₂SO₄ (1 : 24) zugesetzt, 1 weitere Std. gekocht u. durch Ausschütteln der wss. Phase mit Bzl., Waschen der Lösungsmittelphasen mit W., verd. K₂CO₃- u. NaCl-Lsg. aufgearbeitet. Die vereinigten getrockneten Extrakte



ergeben 375 mg ölige Neutralteile, aus den alkal. Washfl. werden 212 mg einer Säure (F. 175—195°) isoliert. — d) Reinigung des Rk.-Produktes: Durch Aufziehen des Rk.-Prod. auf 10 g aktiviertes, sauer vorbehandeltes Al₂O₃ u. Entwickeln mit Bzl. u. Bzl.-Essigester 4 : 1 werden 290 mg ziemlich reines Progesteron gewonnen, das durch Dest. im Hochvakuum fraktioniert u. gereinigt wird. Die Hauptmenge (214 mg) zeigt nach einmaligem Umkristallisieren aus 3 cm³ Hexan + 0,5 cm³ Aceton (Ausbeute: 147 mg) schwere Prismen mit folgenden, der β -Form entsprechenden Daten: F. 122,1—125,6° (Literatur: 121° für β -, 128° für α -Form), $[\alpha]_D^{25} + 191^0$ (in A.; Lit. = + 191,5°). Die Gesamtausbeute beträgt schließlich 193 mg reines Progesteron, mit einer Ausbeute von 29%, bezogen auf das eingesetzte CH₃OH. — Angaben über die radioaktiven Eigg. des gewonnenen II, das offenbar zu biochem. Verss. bestimmt ist, werden in der Arbeit nicht gemacht. (J. org. Chemistry 13. 933—36. Nov. 1948. Evanston, Ill., Northwestern University, Chemical Laboratory.)

DANNENBAUM. 480

William G. Dauben, *Synthese von 20-Methylcholanthren, das in der 11-Stellung mit ¹⁴C markiert ist*. Von den früher beschriebenen Darst.-Methoden für 20-Methylcholanthren (I) ist für die Synth. des markierten KW-stoffes nur die von FRESER u. SELIGMAN (C. 1935. II. 1373) anwendbar, weil ¹⁴C z. Zt. der Unterrss. nur aus radioakt. BaCO₃ eingeführt werden konnte. Die Ausbeute dieser Meth. wurde verbessert durch Umsatz von 1-Naphthoylchlorid (II) mit Bis-(7-methylhydrinden-4)-cadmium. Man erhält dann in 98,7%ig. Ausbeute 4-(1'-naphthoyl)-7-methylhydrinden (III), das auch durch Einw. von 7-Methylhydrinden-4-carbonsäurechlorid (IV) auf Bis-(1-naphthyl)-cadmium in 88,7%ig. Ausbeute gewonnen

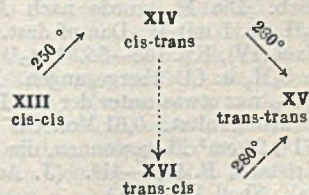
werden kann. Die erforderlichen Säuren für II u. IV wurden nach GRIGNARD erhalten (82% bzw. 64% Ausbeute). III ergab nach Pyrolyse I. Die dabei auftretenden flüchtigen Nebenprod. sind radioakt., ein Beweis, daß sie aus dem Carbonylkohlenstoff hervorgegangen sind. Die Gesamtausbeute auf BaCO₃ berechnet, betrug 30,6%.

Versuche: 1-Naphthoesäure-1-¹⁴C, aus 1-Naphthylbromid unter N₂ nach GRIGNARD. Das erforderliche radioakt. CO₂ wurde aus radioaktivem BaCO₃ (vgl. C. 1948. I. 1092) bei 0° entwickelt. — 1-Naphthylchlorid-1-¹⁴C (II), aus der zuvor beschriebenen Säure durch Erhitzen mit Thionylchlorid. — Radioaktives 4-(1'-naphthoyl)-7-methylhydrinden (III). Die GRIGNARD-Verb. von 4-Brom-7-methylhydrinden wurde mit CdCl₂ 1 Std. am Rückfluß gekocht u. dazu II in Bzl. gegeben u. 1 Std. weiter erhitzt. Das Rk.-Prod. wurde mit HCl zersetzt, mit W.-Dampf dest. u. mit Ä. extrahiert. Kp.₂ 223 bis 225°. — 20-Methylcholanthren-11-¹⁴C (I), aus III durch Erhitzen auf 405—410° (40 Min.). I wurde abdest. u. aus n-Propanol umkrist., F. 176,5—177,5°. — 7-Methylhydrinden-4-carbonsäure, aus 4-Brom-7-methylhydrinden u. nicht radioakt. CO₂ nach GRIGNARD. Kristalle aus A., F. 223—225°. — 4-(1'-Naphthoyl)-7-methylhydrinden. Die GRIGNARD-Verb. von 1-Bromnaphthalin wurde durch 2std. Kochen in Bzl. mit CdCl₂ in Bis-(1-naphthyl)-cadmium übergeführt u. dazu IV gegeben. Das resultierende Keton hat Kp.₂ 223—225°. — Die Radioaktivität wurde mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr mit dünnem Glimmerfenster zu 0,88 m-CURIE/mg von I bestimmt. (J. org. Chemistry 13. 313—16. März 1948. Dep. of Chemistry, Univ. of Calif., Bokeley.) MOHR. 480

M. R. Lipkin, Albert Sankin und C. C. Martin, *Der Doppelbindungsindex. Eine zur Klassifikation aromatischer und olefinischer Verbindungen in Erdölfractionen brauchbare Beziehung.* Der Doppelbindungsindex (DBI) wird durch folgende Gleichung definiert: $DBI = [\delta - 98] (M + 17) / 3190 Q$, worin δ die spezif. Dispersion der *H-Linien* F u. C, M das Mol.-Gew. u. Q die Zahl der Doppelbindungen je Mol. bedeuten. Nützlich ist DBI zur Feststellung des vorherrschenden Typus arom. oder olefin. KW-stoffe in einer Erdölfraction, ohne Rücksicht auf die Ggw. von Paraffinen u. Naphthenen. Das Mol.-Gew. erhält man entweder aus der D. u. dem Durchschnitts-Kp. oder aus den Viskositäten bei 100 u. 210° F. Die Zahl der Doppelbindungen kann aus dem %-satz H₂ vor u. nach völliger Hydrierung der Probe errechnet werden. DBI wird als Forschungsmittel, nicht als analyt. Schablonen-Meth. betrachtet. — Ausführliche Besprechung, Formelableitungen, graph. Darstellungen, Tabellen der untersuchten KW-stoffe, 34 Literaturangaben. (Analyt. Chem. 20. 598—606. Juli 1948. Norwood, Pa., Sun Oil Comp.) FREYTAG. 500

A. Roedig, *Über die Synthese einiger Polychlorpolyene und die Atropisomerie der Oktachlorhexatriene.* Bei der Rk. von hochchlorierten Paraffinen mit Metallen wie Al, Zn oder Mg nach PRINS (J. prakt. Chem. [2] 89. [1914.] 421) tritt neben totaler Dechlorierung (BERGER-Rk.) auch partielle Enthalogenierung ein, so entsteht aus Hexachloräthan Tetrachloräthylen, aus asym.-Heptachlorpropan (I) 1.1.2.3.3-Pentachlorpropylen (IV), aus sym.-Heptachlorpropan (II) 1.1.3.3.3-Pentachlorpropylen-1 (V) u. aus Oktachlorpropan (III) Hexachlorpropylen (VI). Die Rk.-Prodd., die noch CHCl₂- oder CCl₃-Gruppen enthalten, kuppeln dann weiter zu C₆-Verbindungen. Vf. erhielt so bei Verwendung von Al-Spänen in Ae. aus I neben IV 1.1'.2.3.4.5.6.6'-Oktachlorhexadien-1.5, F. 97° (VII), 1.1'.2.5.6.6'-Hexachlorhexatrien-1.3.5, F. 103° (VIII) u. 1.2.3.4.5.6-Hexachlorhexatrien-1.3.5 (IX), Kp._{0,1} 115—120°; Konst.-Beweis: VII u. VIII lassen sich zu Dodekachlorhexan, F. 108°, chlorieren, VII geht bei Oxydation in 2.5-Dichlormuconsäure (Dimethylester F. 153°) über, IX spaltet leicht HCl ab unter Bldg. von Pentachlorbenzol. — Analog I reagiert auch II. Hier werden gebildet: 1.1'.3.3'.4.4'.6.6'-Oktachlorhexadien-1.5, F. 157° u. 1.1'.3.4.6.6'-Hexachlorhexatrien-1.3.5 (X), F. 34°. Bei III bzw. VI entstehen 2 strukturisomere C₆Cl₆-Verbb., α -C₆Cl₆ (XI), F. 148°, u. β -C₆Cl₆ (XII), F. 155°, rot, die wahrscheinlich als 1.3.4.5.6.6'-Hexachlorhexadien-3.5-in-1 bzw. 1.1'.2.5.6.6'-Hexachlorhexadien-1.5-in-3 zu bezeichnen sind, u. 3 Verbb. der Zus. C₆Cl₈, α -C₆Cl₈ (XIII), Kp._{0,1} 105—110° β -C₆Cl₈ (XIV), F. 72°, u. γ -C₆Cl₈ (XV), F. 183°.

XV ist mit einer der von PRINS (l.c.) dargestellten Verbb. C₆Cl₈ ident. u. kann auch aus VIII u. X durch partielle Chlorierung erhalten werden. Vf. hält XIII, XIV, XV u. das von PRINS ebenfalls gefundene δ -C₆Cl₈ (XVI), F. 93°, für stereoisomere Oktachlorhexatrien-1.3.5; eine cycl. Struktur wird ausgeschlossen durch die Ergebnisse der Chlorierung, die unter Kettenabbruch zu C₂Cl₄ führt, der Red. mit Al, bei der XI u. XII entstehen, u. der Oxydation, die nicht Chloranil, sondern eine Verb. C₆O₂Cl₄, F. 227°, liefert. Modellbetrachtungen an STUART-Kalotten lassen für das Oktachlorhexatrien-1.3.5 unter Annahme einer Aufhebung der freien Drehbarkeit



zwischen C₂-C₃ u. C₄-C₅ die Existenz von 2 Mesoformen (cis-cis, mit Symmetriecebe, u. trans-trans, mit Symmetriezentrum) u. von 2 Racemformen (cis-trans u. trans-cis) voraussagen. Die im Schema angegebenen Umlagerungen von XIII, XIV u. XVI ineinander u. in den stabilsten Isomeren, XV, machen die dort getroffene ster. Zuordnung wahrscheinlich. Außer durch Erhitzen werden die Übergänge der Isomeren in XV auch durch Reagentien wie Cl₂, Br₂ u. HNO₃ bewirkt. — Keine experimentellen Einzelheiten. (Experientia [Basel] 4. 305—07. 15/8. 1948. Würzburg, Univ.) KRESZE. 520

John H. Raley, Frederick F. Rust und William E. Vaughan, *Einige Radikalreaktionen von Chlorwasserstoff*. Vff. haben die photosensibilisierte u. durch Peroxyde eingeleitete Addition von HCl an ungesätt. KW-stoffe untersucht. Während HCl im Dunkeln nicht mit Äthylen reagiert, findet bei Belichtung mit UV-Licht eine Kettenrk. nach folgendem Schema statt: $\text{HCl} + h\nu (\text{Lichtquant}) \rightarrow \text{H} + \text{Cl}$, $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_3 + \text{H}$ oder $\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$, $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{Cl}$. Nach der Ausbeute an H₂ u. Aethan beträgt die Kettenlänge mindestens 30 bei Raumtemp., die Rk. wird durch O₂, Isobuten u. Isobutan gehindert; auch Hinderung durch das Rk.-Prod. Äthylchlorid wird beobachtet. Die Verss. wurden bei 26° u. 155° durchgeführt, die Rk.-Geschwindigkeit durch den Druckabfall gemessen, die Prodd. massenspektrometr. bestimmt. — Auch bei Ggw. von Di-tert.-butylperoxyd findet eine ähnliche Kettenrk. statt; die Anfangsrk. sind hier $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot + \text{HCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Cl}$ (A), $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CH}_3\cdot$ (B), $\text{CH}_3\cdot + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Cl}$ (C). Bei Propylen ist die Rk.-Geschwindigkeit noch geringer; hier wird einmal die Wasserstoffanlagerung $\text{CH}_3\cdot\text{CHCH}_2\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}$ endothermer sein, da sie am sek. Radikal stattfindet, andererseits kann nach Cl + CH₃CH=CH₂ → HCl + CH₂·CH·CH₂ Bldg. eines Allylradikals erfolgen. — Di-tert.-alkylperoxyde reagieren bei Belichtung selbst mit HCl; außerdem wird ihre Zers. durch Ggw. von HCl katalysiert. Dabei erfolgt bei Di-tert.-butylperoxyd (II) nach $\text{Cl} + (\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{HCl} + [\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ (I) → $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot + [(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\cdot\text{CH}_2]$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\cdot\text{CH}_2] + \text{HCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ auch Bldg. von Isobutylchlorhydrin. Bei niedriger Temp. können das aus I entstehende Monochlorid Kp.₂₀ 55°, F. —31°, n_D²⁰ 1,4211 sowie die isomeren Dichloride Kp.₄₋₅ 55—70°, n_D²⁰ 1,4454 abgefangen werden. — Bei der durch HCl katalysierten Zers. von Di-tert.-amylperoxyd werden Aceton u. Äthan in ungefähr gleichen Mengen gebildet, analog wie Aceton in CH₄ bei der Zers. von II. Das beweist die Wichtigkeit der Rkkt. B u. C bei der Zers., während der andotherme Vorgang A vernachlässigt werden kann. — HBr katalysiert wegen der geringeren Rk.-Fähigkeit des atomaren Br die Zers. von Di-tert.-alkylperoxyden nur wenig. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2767—70. Aug. 1948. Emeryville, Calif., Shell Dev. Co.) KRESZE. 520

$\text{C}-\text{CH}_2] + \text{HCl} \begin{cases} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl} \\ \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ auch Bldg. von Isobutylchlorhydrin. Bei niedriger Temp. können das aus I entstehende Monochlorid Kp.₂₀ 55°, F. —31°, n_D²⁰ 1,4211 sowie die isomeren Dichloride Kp.₄₋₅ 55—70°, n_D²⁰ 1,4454 abgefangen werden. — Bei der durch HCl katalysierten Zers. von Di-tert.-amylperoxyd werden Aceton u. Äthan in ungefähr gleichen Mengen gebildet, analog wie Aceton in CH₄ bei der Zers. von II. Das beweist die Wichtigkeit der Rkkt. B u. C bei der Zers., während der andotherme Vorgang A vernachlässigt werden kann. — HBr katalysiert wegen der geringeren Rk.-Fähigkeit des atomaren Br die Zers. von Di-tert.-alkylperoxyden nur wenig. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2767—70. Aug. 1948. Emeryville, Calif., Shell Dev. Co.) KRESZE. 520

Frederick F. Rust, Frank H. Seubold und William E. Vaughan, *Bildung sekundärer Alkohole bei der Zersetzung von Aldehyden durch freie Radikale*. Aliphat. Aldehyde zersetzen sich in einer Kettenrk. nach A u. B zu KW-stoff u. CO: A) RCHO + R̄ → RH + R̄CO u. B) R̄CO → R̄ + CO. Neben diesen Umwandlungen treten Nebenrkk. auf; so entstehen bei den durch Di-tert.-butylperoxyd (I) eingeleiteten Zerss. von n-Butylaldehyd (II) u. n-Hexylaldehyd (III) Di-n-propylcarbinol (IV) u. Di-n-hexylcarbinol (V). Dies erklärt sich nach C u. D: C) R̄ + RCHO → R₂CH-O- u. D) R₂CH-O- + RCHO → RCHOHR + R̄CO.

Versuche: 7,93 Mol. II u. 0,79 Mol. I wurden in einer Glasapp. 16½ Std. erhitzt (115°, 2 at). Gebildetes CO u. C₃H₈ ließ man abblasen, so daß der Druck konstant blieb. Die Fl. wurde nach Ausziehen mit konz. NaHSO₃-Lsg. zur Entfernung von C₆H₁₄ u. I mit W.-Dampf dest. u. der Rückstand fraktioniert: 8—10% Di-n-propylcarbinol (IV), Kp. 153—55,5°, n_D²⁰ 1,4193; 3,5-Dinitrobenzoat, F. 64,5°. Über 70% II waren in C₃H₈ u. CO übergegangen. Bei Arbeiten in der Gasphase (235°) lag die Menge von C₆H₁₄ nur etwas unter der von IV. — 1,75 Mol. III u. 0,34 Mol. I, wurden 5½ Std. auf 130° rückflußberhitzt. 0,61 Mol. CO u. 0,59 Mol. C₆H₁₄ wurden erhalten u. durch Mol.-Dest. (71°) 24 cm³ Fl. gewonnen, die bei 0° filtriert wurde: Di-n-hexylcarbinol (V), wachsartige Kristalle, F. 40,5—41°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4253—54. Dez. 1948. Emeryville, Cal., Shell Dev. Co.) LEHMSTEDT. 560

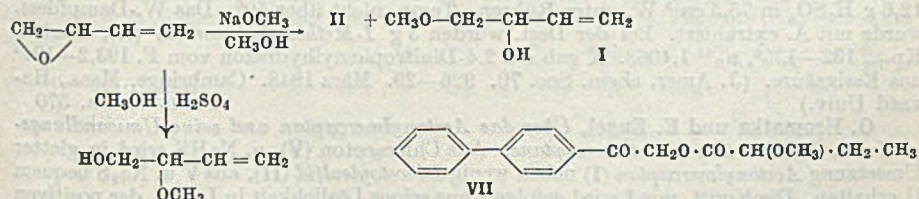
J. Chr. Gjaldbaek, *Über die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Alkohol, katalysiert durch Alkoholat*. 2. Mitt. Die Propyl- und Butylalkohole. Anhang: Die Löslichkeit von Kohlenoxyd in sekundärem und tertiärem Butylalkohol. (1. vgl. Christiansen u. Gjaldbaek, C. 1943.

I. 599.) Vf. untersuchte nach der früher beschriebenen Meth. die Umsetzung von CO mit n-Propylalkohol (I), iso-Propylalkohol (II), n-Butylalkohol (III), iso-Butylalkohol (IV), sek.-Butylalkohol (V) u. tert.-Butylalkohol (VI) bei 20 u. 40° unter Verwendung der entsprechenden Na-Alkoholate (nur bei VI Verwendung des K-Alkoholats) als Katalysator, dessen Konz. c_{kat} von etwa 0,2—0,9 Mol/Liter variiert wurde. Gemessen wurde der Verbrauch an CO (manometr.) u. die Menge an entstandenem Ameisensäureester (titrimetr.). Die Geschwindigkeitskonstante k wurde mittels der Beziehung $\log(k/c_{\text{kat}} = k_0 + \beta c_{\text{kat}}$ auf $c_{\text{kat}} = 0$ extrapoliert. Aus k_0 berechnet sich k' aus $k' = k_0 (V_g/V_l + \alpha)/\alpha$, worin V_g u. V = Voll. der gasförmigen u. fl. Phase u. α = Verteilungskoeff. von CO zwischen Fl. u. Gas. Die Temp.-Abhängigkeit von k' läßt sich darstellen in der Form $\log k' = -A/T + H$; $A \cdot 4,571$ bedeutet die Aktivierungsenergie E . Für A wurde für I—VI gefunden 4198 bzw. 3191 bzw. 3941 bzw. 4129 bzw. 3637 bzw. 2960 u. für Methylalkohol u. A. auf Grund der l. c. ausgeführten Messungen 4357 bzw. 4037. Für den Zusammenhang zwischen E u. H gilt die empir. Beziehung $H = E/1720 - 0,24$. Bei der Rk. zwischen CO u. Alkoholen bildet sich auch HCOONa, doch hat diese Nebenrk., an der weniger als 5% des Na-Alkoholats beteiligt sind, keinen merklichen Einfl. auf die vorgenannten Daten. Die Gleichgew.-Konstante $K = c_{\text{Ester}}/c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{Alkohol}}$ wurde abgeschätzt zu 11(I), 6 (III) u. V), 4 (VI) u. 8 (IV), je bei 40°. Die Löslichkeit der Na-Alkoholate in den entsprechenden Alkoholen wurde bei 20° bestimmt zu > 1 (I u. III), 0,22 (II), 0,63 (IV), 0,66 (V) u. 0,34 (VI bei 27°). Schließlich wurde die Löslichkeit L von CO in V u. VI zwischen 20 u. 50° gemessen; sie läßt sich formelmäßig wiedergeben durch $\log L = u/RT = \log a$, worin $u = 438$ (V) bzw. -1320 (VI) u. $\log a = -0,46$ bzw. $+0,24$. (Acta chem. scand. 2. 683 bis 692. 1948. Kopenhagen, Dänemark, Royal Danish School of Pharmacy, Dept. of Inorganic Chem.) FUCHS. 560

Ch. Weizmann, E. Bergmann, E. F. Chandley, H. Steiner, M. Sulzbacher und E. Zimkin, *Studien über Selektivextraktion und -adsorption*. 1. Mitt. *Selektive Lösungsmittel für Äthylenchlorhydrin*. Aus ca. 8%ig. wss. Lsgg. kann reines, H₂O-freies Äthylenchlorhydrin mit selektiven Lösungsmm. extrahiert werden. In einem experimentellen Teil werden systemat. Verss. in dieser Richtung beschrieben. Am besten geeignet sind *Aldehyde*, *Ketone* u. *Ester*, für die je ein spezif. Maximum existiert. Für verschied. geeignete Extraktionsmittel wird das Herst.-Verf. angegeben. (J. Soc. chem. Ind. 67. 203—08. Mai 1948. Rehovoth, Palestine, The Daniel Sieff Inst.; Manchester, Petrocarbon Ltd.; London, The Grosvenor Labor.) FREE. 560

M. Sulzbacher und R. Pariser, *Studien über Selektivextraktion und -adsorption*. 2. Mitt. *Die Isolierung von Äthylenchlorhydrin durch Adsorption*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Isolierung des reinen Äthylenchlorhydrins aus seiner wss. Lsg. kann durch Adsorption an Aktivkohle u. Eluierung mit *Cyclohexanon* bewirkt werden. (J. Soc. chem. Ind. 67. 205 bis 206. Mai 1948. London, The Grosvenor Labor.) FREE. 560

Paul D. Bartlett und Sidney D. Ross, *Die Methanolyse von 3,4-Epoxybuten-(1)*. Vff. untersuchten die Einwirkung von Methanol auf *3,4-Epoxybuten-(1)* näher, worüber zuerst KADESCH (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 41) berichtete. Bei der Addition von Methanol an *3,4-Epoxybuten-(1)* in Ggw. von H₂SO₄ entsteht hauptsächlich *2-Methoxybuten-(3)-ol-(1)* (II), daneben etwas Crotonaldehyd u. vermutlich der *2-Erythrylester* von II (VIII). In



Ggw. von Na-Methylat als Katalysator erhielten Vff. als Hauptprod. *1-Methoxybuten-(3)-ol-(2)* (I) neben etwas II. Die Ergebnisse werden mit denen von KADESCH (l. c.) verglichen wobei der von KADESCH gefundene F. 107—109° für das 3,5-Dinitrobenzoat von II nicht bestätigt werden konnte. Den Rk.-Mechanismus betreffend stimmen Vff. mit KADESCH in der Annahme überein, daß die Säurekatalyse nach dem S_N-Mechanismus verläuft, wobei vorzugsweise Aufspaltung der Allyl-CO-Bindung eintritt (Ätherbindung zum sek. C-Atom). Bei der alkalischen Methanolyse tritt Öffnung des 3-Rings am prim. C-Atom ein (S_N 2-Typ). Obwohl Vff. bei der Alkali-Katalyse ein Gemisch von I u. II erhielten, glauben sie trotzdem den S_N 2-Typ annehmen zu dürfen.

Versuche: *Methanolyse von 3,4-Epoxybuten-(1)* mit 1 Mol% H₂SO₄. Zugabe von 120 g Epoxyd (Kp. 67°) zu einer Mischung aus 192,2 g Methanol (über Mg-Methylat getrocknet) u. 1,92 g H₂SO₄ (D 1,84) innerhalb 90 Min. unter Rühren u. Erhitzen am

Rückfluß. Nach 2std. Erhitzen, Zugabe von 10 g K_2CO_3 u. Dest. des Rk.-Gemisches mittel einer Kolonne. Erhalten wurden 9 Fraktionen. I ist zurückgewonnenes Methanol, 2, 3 u. 6 Zwischenfraktionen, 4, 5, 7, 8 u. 9 2-Methoxybuten(3)-ol-(I) (II) $C_5H_{10}O_2$, Kp. ₅₅ 71°, n_D^{25} 1,4280, Ausbeute 88,5 g. — *Crotonaldehyd*. Behandlung eines Teils von Fraktion 6 mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in A. unter Zufügen eines Tropfens konz. HCl u. Erwärmen auf dem W.-Bad. F. des Hydratzons aus A./Essigsäure 188—189°. — 3,5-Dinitrobenzoat von II $C_{12}H_{12}O_7N_2$, durch Erhitzen von Fraktion 4, 7 u. 9, je 0,31 g mit 0,92 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 10 cm³ Bzl. u. 0,4 g Pyridin. Alle 3 Fraktionen ergaben quantitativ den Rohester. Nach Umkristallisation aus A./W. F. 75,5—76°, Ausbeute 83,89 u. 78%. — *Methanalyse von 3,4-Epoxybuten-(1) mit 5 Mol% H_2SO_4* . Rk.-Bedingungen analog dem I Mol%-Vers. Ergebnis: Methanol 113,5 g, Zwischenfraktion 22,5 g, II 62,5 g, höher sd. Fraktion 68 g. — *Hochsd. Prod., VIII*, $C_9H_{16}O_3$, erhalten bei wiederholter Fraktionierung der vereinigten hochsd. Fraktionen der beiden Säurekatalyse-Vers. als viskose, farblose Fl. vom Kp. ₂₃ 112°, n_D^{25} 1,4520, Ausbeute 15 g. VIII besitzt 1 akt. H-Atom. Bei der Umsetzung von 47 g II mit 18 g 3,4-Epoxybuten-(1) in Ggw. einer kleinen Menge Na entstanden 22 g einer farblosen Fl. vom Kp. ₂₁ 113°, n_D^{25} 1,4510. Dieses Prod. scheint ein Gemisch von Isomeren zu sein. — Hydrierung von 30,6 g II in 100 cm³ abs. A. mit 0,2 g Katalysator nach ADAM. Durch Dest. wurden 27 g 2-Methoxybutanol (III), $C_5H_{12}O_2$, erhalten Kp. ₂₅ 60—63°, Kp. ₇₆₀ 147,2°, n_D^{25} 1,4138. — 3,5-Dinitrobenzoat von III, $C_{12}H_{14}O_7N_2$, F. 64—66°, Ausbeute 66%. — Köhlen einer Lsg. von 10 g III in 30 cm³ W. u. 3 g Na_2CO_3 , im Eisbad u. allmähliches Zufügen von 19,8 g $KMnO_4$ in 600 cm³ W. unter Rühren. Nach Entfernung des Braunsteins Konz. der Lsg. im Vakuum u. Extraktion mit Äther. Die Dest. ergab 1,5 g 2-Methoxybuttersäure (V) vom Kp. ₂₅ 90—107°. — 2-Methoxybutyramid, VI Erhitzen von 0,6 g V mit Thionylchlorid unter Rückfl., Entfernung des überschüssigen Chlorids u. Zugabe von 5 cm³ konz. NH_3 . Extraktion der wss. Lsg. mit Äther. Das hierbei erhaltene braune, viskose Öl wurde mit sd. W. extrahiert, der wss. Extrakt entfärbt u. das W. im Vakuum entfernt, wobei das rohe VI vom F. 69—75° erhalten wurde. Nach mehrmal Umkristallisieren F. 78—79°. — *p-Phenylphenacylester VII*, $C_{15}H_{20}O_4$, Neutralisieren von 0,5 g V in 3 cm³ W. mit 10%ig. NaOH. Hierauf Ansäuern mit in paar Tropfen V, Zugabe von 8 cm³ A. u. 0,5 g *p*-Phenylphenacylbromid u. Erhitzen am Rückfluß. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol F. 82°, Ausbeute 0,5 g. — *Alkalkatalysierte Methanalyse von 3,4-Epoxy-1-buten*. Tropfenweise Zugabe von 120 g 3,4-Epoxy zu 192,2 Methanol (über Mg-Methylat getrocknet) u. 3,2 g Na u. Erhitzen unter Rückfluß. Zufügen von 7 cm³ Essigsäure zur Zerstörung des Na-Methylats u. Dest. der Rk.-Mischung über eine Kolonne. Erhalten wurden folgende Fraktionen: 1 unverändertes Methanol, 2 u. 3 Zwischenfraktionen, die Fraktionen 3—8 enthielten Gemische von II u. I. — Aus den Fraktionen 4—8 wurden die 3,5-Dinitrobenzoate (s. oben) gewonnen. Fraktion 1 ergab 11% Ester (F. 73—75°) Fraktion 8 39%. Ein anderes festes Dinitrobenzoat konnte nicht isoliert werden. — Fraktion 3—8 wurden vereinigt u. 30,6 g über 0,2 ADAM-Katalysator in 100 cm³ A. hydriert. Es wurden 4 Fraktionen erhalten. 1 ergab in 78%ig. Ausbeute ein 3,5-Dinitrobenzoat vom F. 91,5—92° u. zwar das Dinitrobenzoat von 1-Methoxybutanol-(2), IX, $C_{12}H_{14}O_7N_2$, Fraktion 4 ergab in 44%ig. Ausbeute das Dinitrobenzoat von III. — Langsame Zugabe von 8 g IX zu einer Mischung aus 15,8 g Na-Bichromat u. 12,6 g H_2SO_4 in 75,5 cm³ W. unter Rühren. Temp. nicht über 50°. Das W.-Dampfdest. wurde mit Ä. extrahiert. Bei der Dest. wurden 3 g 1-Methoxybutanon-(2) (X), erhalten Kp. ₇₆₀ 132—135°, n_D^{25} 1,4068. X gab ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom F. 193,2—194° aus Essigsäure. (J. Amer. chem. Soc. 70. 926—29. März 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

PLEISTEINER 570

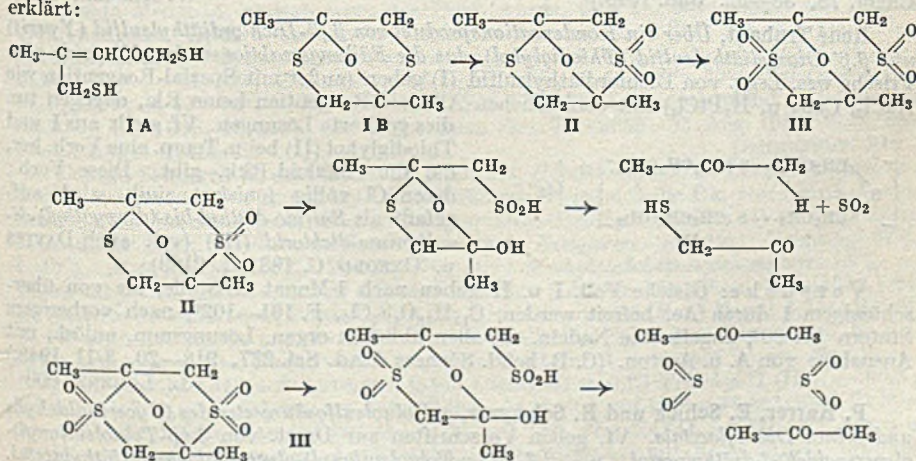
O. Hromatka und E. Engel, *Über das Acetonylmercaptan und seine Umwandlungsprodukte*. 1. Mitt. über α -Ketomercaptane. Aus Chloracetone (V) u. NaHS wird in glatter Umsetzung Acetonylmercaptan (I) neben wenig Diacetylsulfid (II), aus V u. Na_2S bequem II erhalten. Die Konst. von I wird gefolgt aus seiner Löslichkeit in Lauge, der positiven RHEINBOLDSchen Rk., der Bldg. der Benzoyl- u. *p*-Nitrobenzoylverb., sowie des Oxims. Aus den Löslichkeitseigg. schließen Vf., daß nicht die monomere Form vorliegt. I zersetzt sich schon bei Raumtemp. unter W.-Abspaltung zu dem Öl III, das ident. ist mit der von BAKER u. BARKENBUS (C. 1936. I. 3692) wie auch von TSCHERNIAC (C. 1920. III. 192) dargestellten u. als 2,5-Dimethyl-1,4-dithien angesprochenen Verbindung. Doch stimmt dessen Konst. weder mit Analyse noch Mol.-Gew.-Best. überein. Auch die von BAKER u. BARKENBUS (l. c.) u. von BÖHME, PFEIFER u. SCHNEIDER (C. 1942. II. 1679) erhaltene u. von letzteren als 2,5-Endosulfidodithian-(1,4) (angesprochene Verb. IV wurde dargestellt u. nachgewiesen, daß diese Konst. aus denselben Gründen nicht zutreffen kann.

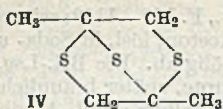
V e r s u c h e: Acetonylmercaptan (I), C_3H_6OS ; zu einer Lsg. von 80 g NaOH wurden 2 Mol. H_2S eingeleitet u. bei 0° 185 g V langsam zutropft. Der ausgeschiedene Kristallbrei wurde abgesaugt, mit W., abs. A. u. Ä. gewaschen u. getrocknet. Ausbeute 123 g.

Das Rohprod. wurde im Hochvakuum sublimiert u. aus Bzl. umkrist., F. 109—111°; schwer lösl. in kaltem W., A., Ä. u. Chlf., leichter lösl. in Bzl., Toluol u. Aceton; lösl. in Soda- u. NaOH-Lsg., doch scheidet sich hieraus beim Ansäuern das Prod. ölig ab. Die Bzl.-Lsg., mit NaNO₂-Lsg. unterschichtet, gibt mit wenig verd. H₂SO₄ lachsrote, später bräunliche u. endlich hellgrüne Färbung (Rk. nach RHEINBOLD). Eine Lsg. in kaltem absol. A. gibt mit wenig alkohol. HgCl₂-Lsg. glänzende Plättchen vom F. 118°. I zersetzt sich schon bei Raumtemp.; *S*-Benzoylverb., C₁₀H₁₀O₂S; farbloses u. geruchloses Öl; F. 8°; Kp._{0,05} 90° bis 100° (Luftbadtemp.); leicht lösl. in Ä., schwerer in PÄ.; *S*-*p*-Nitrobenzoylverb., C₁₀H₆O₄NS; hellgelbe, pleochromat. Plättchen (aus absol. A. u. PÄ.); F. 104—104,5°; Kp._{0,05} 90—100 (Luftbadtemp.); *Oxim*, C₂H₃ONS; Nadeln (aus W.); F. 126,5°; lösl. in NaOH. — *Di-acetonylsulfid* (II); in eine Lsg. von 120 g Na₂S·9 H₂O in 200 cm³ W. wurden unter Eiskühlung 92,5 g V eingetragen, das abgeschiedene, schwere Öl mit Chlf. extrahiert u. destilliert. Ausbeute 34,2 g; Plättchen (aus A.); F. 49°; Kp.₁₃ 115—125°; *Dioxim*, C₆H₁₂O₂N₂S; F. 92—93° (aus Ä.). — *Diacetonylsulfon*, C₆H₁₀O₂S; durch Oxydation von II mit 4%ig. KMnO₄-Lsg. in verd. H₂SO₄; F. 39—40°. — *Öl* C₆H₁₀OS₂ (III); 1. Darst.: 110 g krist. I wurden 3 Std. auf dem W.-Bad erwärmt, die untere, ölige Schicht mit Ä. aufgenommen, der Ä.-Extrakt mit 5%ig. NaOH gewaschen, getrocknet, eingedampft u. der Rückstand destilliert. Die erhaltenen 69,4 g Prod. wurden mehrmals mit der WIDMER-Spirale fraktioniert oder in tiefgekühltem verd. CH₃OH umkrist.; Kp.₁₀ 84°; Kp._{0,2} 55—56°; F. 7—8°; D.²⁰ 1,2158; n_D 1,55443; n_D 1,54878; n_D 1,53905; das Öl riecht intensiv terpenartig, ist in W. schwer lösl. u. mit organ. Lösungsmm. mischbar; es färbt sich mit konz. H₂SO₄ orange, mit Isatin-H₂SO₄ anfangs orange, dann violett u. braun; 2. Darst. in Nacharbeitung von BAKER u. BARKENBUS (l. c.) durch Zers. des *Bunteschen Salzes* VI aus Na₂S₂O₃ u. V mit 2nHCl; Kp.₁₀ 84°; F. 2—5°; Misch-F. mit vorst. Prod. 3—5°; 3. Darst. in Nacharbeitung von TSCHERNIAC (l. c.) durch Hydrolyse von *Isomethylrhodim* mit verd. HCl; Kp.₁₀ 85—87°; F. u. Misch-F. mit Prod. nach l. 3—4°; *Verhalten gegen verd. HCl*: 1/2std. Kochen von 10 g in 250 cm³ 2nHCl gibt nur 5—6,5 g unverändertes Ausgangsprodukt. *Verhalten gegen konz. HCl*: 1/2std. Kochen von 20 g III in 200 cm³ konz. HCl + 66 cm³ W. lieferte 4 g dunkeln, zähen, uneinheitlich dest. Rückstand. — *Verb.* C₆H₁₀S₂ (IV); 1. Darst. nach BAKER u. BARKENBUS (l. c.) durch Zers. von VI mit konz. HCl; F. 45,5—46°; Kp._{0,05} 90—110° (Badtemp.); 2. Darst. nach BÖHME, PFEIFFER u. SCHNEIDER (l. c.) aus V, alkohol. HCl u. H₂S; Misch-F. mit vorst. Prod. gibt keine Depression. (S.-B. österr.-Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIB 157. 29—37. 1948., Mh. Chem. 78. 29—37. Jan. 1948. Wien, Univ., II. chem. Lab.)

W. KELLER. 600

O. Hromatka und E. Engel, Über das 2.5-Dimethyl-2.5-endoxy-1.4-dithian. 2. Mitt. über α -Ketomercaptane. (1. vgl. vorst. Ref.) Dem nach der 1. Mitt. erhaltenen Öl C₆H₈OS (I) kann die Konst. eines Dimethylthiens nicht zukommen; auch die von BAKER u. BARKENBUS angenommene Formel IA kann nicht zutreffen, da I in wss. NaOH unlösl. ist, weder mit alkal. NaPbO₂-Lsg. noch mit Benzoylchlorid in Pyridin reagiert u. kein Oxim bildet. Da Thioketone blau gefärbt sind, bleibt für die 2 S- u. das O-Atom nur die Möglichkeit ätherartiger Bindung übrig. Die Abbaurkk. beweisen die Konst. IB: Milde Oxydation von I gibt C₆H₁₀O₃S (II), das bei der Hydrolyse pro Mol 1 Mol SO₂, 1 Mol Aceton u. Acetonylmercaptan liefert, kräftige Oxydation von I führt zu C₆H₁₀O₅S (III), das in SO₂ u. Aceton spaltbar ist. Diese Rkk. werden durch folgende Rkk.-Schemata erklärt:

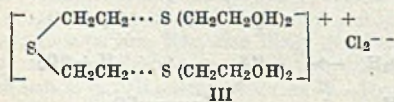




In Analogie hierzu schlagen Vff. für die Verb. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$ der 1. Mitt. die Konst. IV vor.

Versuche: 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian (I), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$; Darst. s. vorst. Ref.; Rk. mit Essigsäureanhydrid: 5 g I, 10 cm³ Pyridin u. 10 cm³ Essigsäureanhydrid wurden 12 Std. bei Raumtemp. stehengelassen, mit 100 cm³ Eis-W. verd. u. ausgeäthert. Es wurden lediglich 4,8 g unverändertes Ausgangsprod. erhalten; Rk. mit NH_2OH : 5 g I, 10 cm³ Pyridin u. 2,5 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ wurden bei Raumtemp. 12 Std. stehengelassen, mit W. verd. u. mit Ä. extrahiert. Es wurden nur 4,65 g unverändertes I erhalten. — 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1-dioxyd (II), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$; 8,1 g I in 100 cm³ W. wurden unter Eis-NaCl-Kühlung langsam mit 270 cm³ 4%ig. KMnO_4 -Lsg. versetzt u. mit Ä. 1,95 g II extrahiert; F. (aus Bzl.) 103—104°; 20 g I in 300 cm³ trockenem Aceton wurden mit 52 g KMnO_4 versetzt. Nach Sublimation im Hochvakuum wurden 12,6 g II erhalten; F. (aus Bzl.) 104—105°; Rk. mit CH_3J : mit der 4fachen Menge CH_3J 18 Std. bei Raumtemp. geschüttelt gab nur unverändertes I; Hydrolytische Spaltung: 5 g II in 50 cm³ W. wurden im N_2 -Strom gekocht, das abgespaltene SO_2 in einer eingekühlten Vorlage laufend mit n./10 J-Lsg. titriert. Verbrauch: 487 cm³ (Theorie: 515 cm³); zur quantitativen Best. des entstehenden Acetons wurden 0,5 g II mit 1 g HgO in 100 cm³ W. langsam dest. u. das Destillat laufend mit einer schwefelsauren Lsg. von 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt, bis kein gelber Nd. mehr entstand. Nach Umkristallisierung aus Bzl. wurden 0,43 g Hydrazon = 70% der Theorie, insgesamt etwa 98% der Theorie erhalten. Um das erwartete Acetonylmercaptan zu fassen, das sich unter den Vers.-Bedingungen zu I umsetzt, wurden 0,2 g II, 0,28 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ u. 0,33 g Na-Acetat in 10 cm³ W. 1 Std. am Rückfl. erhitzt, neutralisiert, ausgeäthert u. der Ä.-Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Der schwerer flüchtige Anteil wurde aus Ä. umkrist.; F. 123°, Misch-F. mit authent. Prod. 123—124,5°. — 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bisdioxyd (III), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$; 1. Darst.: 8,1 g I wurden in 50 cm³ konz. H_2SO_4 + 300 cm³ W. in 1 Std. bei 25° mit 24 g KMnO_4 oxydiert, das Rk.-Gemisch 4mal mit Essigester ausgeschüttelt, die Auszüge eingedampft u. der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 2,96 g; F. 225—226°; 2. Darst.: 16,2 g I in 162 g Eisessig wurden in 5 Std. bei 20—25° mit 46,3 g KMnO_4 oxydiert, der Eisessig im Vakuum abdest., mit W. verd., das MnO_2 durch Einleiten von SO_2 in Lsg. gebracht u. die abgesaugten Kristalle im Soxhlet mit Essigester extrahiert. Ausbeute 16,62 g; F. 224°; 3. Darst.: 0,39 g II in 10 cm³ Eisessig wurden unter Eiskühlung in 90 Min. mit 0,46 g KMnO_4 oxydiert u. wie vorst. aufgearbeitet. Ausbeute 0,40 g; F. 227—228° (aus Eisessig); Hydrolytische Spaltung: 0,226 g III, 0,9 g Piperonal, 8 cm³ n. NaOH u. 20 cm³ A. wurden 2 Std. am Rückfl. erhitzt, mit W. verd., ausgeäthert u. aus dem Ä.-Rückstand durch Hochvakuumsublimation Dipiperonylid-aceton isoliert; F. u. Misch-F. 187°; zur quantitativen Best. des Acetons wurden 0,502 g III in 3 cm³ n. NaOH gelöst, 3 cm³ HCl zugegeben, mit 100 cm³ W. verd. u. destilliert. Das Destillat wurde laufend mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlsg. versetzt, der gelbe Nd. abgesaugt, getrocknet u. aus Bzl. umkristallisiert. Ausbeute 0,68 g reines 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetons (F. 125°), entsprechend 1,3 Mol. Aceton pro Mol. III. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 38—52. 1948. Mh. Chem. 78. 38—52. Jan. 1948.) W. KELLER. 600

René Truhaut, Über ein Kondensationsprodukt von $\beta\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid (Yperit) und $\beta\beta'$ -Dioxydiäthylsulfid (Thiodiglykol), das die Fällungsreaktionen der Alkaloide gibt. Frische wss. Lsgg. von Dichlordiäthylsulfid (I) geben (außer mit Spezial-Reagentien wie AuCl_3 , CuJ_2 u. H_2PtCl_4) mit den üblichen Alkaloid-Reagentien keine Rk., dagegen tun dies gealterte Lösungen. Vf. stellt aus I und Thiodiglykol (II) bei n. Temp. eine Verb. her, die die Alkaloid-Rkk. gibt. Diese Verb., deren Cl völlig ionisiert sind, wird aufgefaßt als Sulfido-diäthyl-bis-(dioxyäthyl)-disulfonium-dichlorid (III) (vgl. auch DAVIES u. OXFORD C. 1931. I. 2189).



Versuche: Gleiche Voll. I u. II geben nach 1 Monat Kristalle, die von überschüssigem I durch Ae. befreit werden, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_3\text{Cl}_2$, F. 101—102°, nach vorherigem Sintern bei 90°, abgeflachte Nadeln. In allen üblichen organ. Lösungsm. unlösl., mit Ausnahme von A. u. Aceton. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 918—20. 3/11. 1948.)

L. LORENZ. 600

P. Karrer, E. Schick und R. Schwyzer, *p*-Toluolsulfosäureester des Glycerinaldehyds und seines Diäthylacetals. Vf. geben Vorschriften zur Darst. von 3-(*p*-Toluolsulfonyl)-glycerinaldehyd-diäthylacetal u. 2,3-Di-(*p*-Toluolsulfonyl)-glycerinaldehyd-diäthylacetal.

Durch Spaltung des letzteren Acetals erhalten sie 2,3-Di-(p-Toluolsulfonyl)-glyceraldehyd. Die Umsetzung desselben mit NaJ hingegen führt zum *Acrolein* bzw. *Acroleinacetal*.

Versuche: 3-(p-Toluolsulfonyl)-glyceraldehyd-diäthylacetal C₁₄H₂₂O₆S. Aus Glyceraldehydacetal mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin unter Kühlung. Undestillierbares gelbliches Öl. 2,3-Di-(p-Toluolsulfonyl)-glyceraldehyd-diäthylacetal C₂₁H₂₈O₈S₂. Aus Glyceraldehyd-diäthylacetal mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin unter schwachem Erwärmen. F. 90° aus A. — 2,3-Di-(p-Toluolsulfonyl)-glyceraldehyd C₇H₁₀O₅S₂. Aus vorst. Verb. beim Erwärmen mit Eisessig u. HCl, F. 56° aus A. — 2,3-Di-(p-Toluolsulfonyl)-glyceraldehyd-diäthylacetal mit NaJ in Aceton erzielt nach 2std. Einw. *Acrolein* u. *Acroleinacetal*. (Helv. chim. Acta 31. 784—86. 30/4. 1948. Zürich, Chem. Institut der Universität.) DREFAHL. 690

J. C. Bacon, W. C. Bradley, E. I. Hoegberg, Paul Tarrant und J. T. Cassaday, *Einige Amide und Ester der Fluoressigsäure*. Durch Rk. von Chloracetamid (I) mit KF konnte *Fluoracetamid* (II) bereitet werden, das sich mit A. u. HCl oder H₂SO₄ in *Fluoressigsäure-äthylester* (III) umwandeln ließ, der für die Herst. anderer, für Insekten u. Nagetiere giftiger F-Verbb. dient.

Versuche: 187 g I u. 200 g KF wurden fein gepulvert u. bei 25 mm erhitzt; bei 130° begann Dest. von 121 g eines Prod. mit 82,2% *Fluoracetamid* (II), entsprechend 64,5% Ausbeute. — Mit Xylol als Rk.-Medium wurden nur 55%, aber reineres II erhalten (vgl. A.P. 2 403 576; C. 1947. 382). — Bromessigäthylester (IV) wurde mit 2 Mol KF rückflußerhitzt, bis die Dampftemp. 120° erreichte. Dann wurde III mit einer Kolonne abdestilliert: 45% *Fluoressigsäureäthylester* (III), Kp. 117,5°. — 28 $\frac{1}{2}$ std. Kochen von 60 g IV mit 72 g TIF u. 50 cm³ A. u. Vakuumdest. des Filtrats ergaben nur 13% III. — HCl wurde in ein Gemisch von 46 g rohem II mit 410 cm³ absol. A. unter Rühren eingeleitet, so daß das Gewicht in 2 Std. um 90 g u. in der 3. Std. um 200 g stieg. Nach 36 Std. wurde zentrifugiert u. mit 75 cm³ A. gewaschen. Die Filtrate gaben mit 400 cm³ gesätt. CaCl₂-Lsg. 2 Schichten, von denen die organ. mit 400 cm³ gesätt. NaHCO₃-Lsg. u. dann mit CaCl₂-Lsg. gewaschen wurde. Dest. lieferte 272 g III (Kp. 115,5—20°) u. 133 g Chloressigester (V), was 66 bzw. 67% Umsetzung entspricht. H₂SO₄ wirkte wie HCl, doch ging etwas V verloren. — 90 oder mehr % II erhielt man aus III nach der Vorschrift für I nach Org. Syntheses, Sammelband I, 2. Aufl., 153. — 114 g Glykolsäurenitril wurden bei 55—65° in 392 g 95,5%ig. H₂SO₄ eingerührt u. dann unter Eisbadkühlung mit einer Suspension von 200 g CaCO₃-Pulver in 750 cm³ 28%ig. NH₃ vermischt. Nach 12std. Stehen erwärmte man $\frac{1}{2}$ Std. auf 80° u. engte das Filtrat im Vakuum ein: 402 g etwas (NH₄)₂SO₄ enthaltendes *Glykolsäureamidammonsulfat* (VI) C₂H₅O₂N₂S, F. 183—85° (korr.) aus W. — Ein fein gepulvertes Gemisch von 180 g VI u. 116 g KF erhitzte man im Vakuum auf etwas unter 200°; 20 g aus A. umgelöstes Sublimat, II, F. 104°. *Ester der Fluoressigsäure* (VII) mit längerem Alkyl wurden durch 2—3std. Erwärmen von III (ca. 5% Überschub) mit 1 Äquivalent des höheren Alkohols auf 100—170° in Ggw. einer Spur p-Toluolsulfonsäure u. unter Abdest. des gebildeten A. dargestellt. Das Rohprod. wurde nach Waschen mit gesätt. NaHCO₃-Lsg. mit CaSO₄ getrocknet u. dest., 79,5% VII-2-Äthylhexylester C₁₆H₁₉O₂F, Kp.₂ 65—68°, n_D²⁰ 1,4173. 59% VII-1-Dodecylester C₁₄H₂₇O₂F, Kp.₁ 106—128° (nicht fraktioniert), n_D²⁰ 1,4317. — *Amide* FCH₂CONHR ließen sich nach A oder B herstellen: A) III wurde mit 1 Äquivalent Amin auf 100—160° erhitzt, bis die berechnete Menge A. abdest. war; das Prod. wurde, falls fl., dest., sonst aus Heptan umkristallisiert. B) II u. das Amin wurden in Eisessig ca. 3 Std. auf dem Dampfbad erwärmt, dann in W. gegossen u. aus wss. A. umgelöst: (A) 61% *N-Cyclohexyl-II* C₈H₁₄ONF, F. 99—100°. — A) 74% *N-1-Dodecyl-II* C₁₄H₂₉ONF, F. 63—66°; 39% *N-1-Octadecyl-II* C₂₀H₄₀ONF, F. 73—75°. — B) 77% rohes *N-4-Tolyl-II*, übereinstimmend mit PRICE u. JACKSON (C. 1948. II. 949). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2653—55. Aug. 1948. Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Co.) LEHMSTEDT. 810

Conrad Schuerch jr. und Ernest H. Huntress, *Herstellung von Triäthylacetonitril und Triäthylessigsäure*. Zur Darst. *tert. aliphat. Säuren* erwies sich die Rk. von RMgX-Verbb. mit CO₂ nur bei niedrigmol. Säuren (bis zur *Dimethyläthylessigsäure* (I) als brauchbar. Nach dieser Meth. wurden von den Vff. folgende *Essigsäuren* erhalten: *Trimethyl-67%*, *I 40%*, *Methyl-diäthyl-17%*, *Triäthyl-7%* u. *1-Methylcyclohexancarbonsäure 15%*. — Besser alkylierte man Acetonitril (II) nach ZIEGLER (Liebigs Ann. Chem. 496. [1932.] 84) u. versetzte die erhaltenen Produkte. In ein Gemisch von 1,5 (Mol.) II mit 3,75 C₂H₅BrH₃ in 100 cm³ Ae. rührte man so unter N₂ innerhalb 1 $\frac{1}{2}$ Std. einen Brei von 3 NaNH₂ in Ae. ein, rührte über Nacht weiter u. gab dann 50 cm³ A. u. darauf W. zu. Fraktionierung gab (Mol.): 0,348 *n-Butyronitril*, 0,362 *Diäthyl-II* u. 0,23 *Triäthyl-II* (III). — 60,3 g III u. 106 g 75%ig. H₂SO₄ wurden unter Rühren in $\frac{1}{2}$ Std. auf 150° erwärmt; nach 22 Min. bei 145—50° kühlte man auf 50° ab, fügte in 1 Std. 47 g NaNO₂ bei 50—60° hinzu u. verd. mit Wasser. Aus dem Ae.-Extrakt durch Ausziehen mit KOH 81,5% *Triäthyl-*

essigsäure, Kp.₅ 104—05°, F. 35,1°, u. durch Dest. des Ae. 17,6% Triäthylacetamid. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2824—25. Aug. 1948. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technol.)

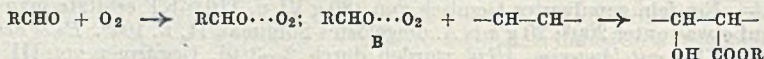
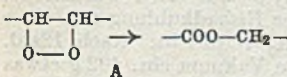
LEHMSTEDT. 810

Richard T. Arnold und Perry Morgan, *Reaktionen der Silbersalze von Carbonsäuren mit Halogen*. Die Vermutung der Vff., daß die opt. Aktivität bei der Einw. von Br auf Ag-Salze von Säuren mit asymm. α -C-Atom verloren geht, wurde bestätigt; es entstand inakt. Alkylbromid: $\text{RCO}_2\text{Ag} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{RBr} + \text{CO}_2 + \text{AgBr}$.

Versuche: 24 d- α -Äthylcapronsäure (I) wurde mit 29 g Ag-acetat in 475 cm³ CCl₄ 90 Min. gekocht u. bei Zimmertemp. mit 9 cm³ Br in 37,5 cm³ CCl₄ vermischt. Nach 7std. Kochen schüttelte man mit 15 cm³ 20%ig., etwas NaOH enthaltender, NaHSO₃-Lsg.: 10,5 g d.1-3-Bromheptan (II), Kp.₁₂ 50,5°. — Aus 21 g l-I erhielt man 7,7 g II. Die beiden II-Präpp. wurden über ihre GRIGNARD-Verbb. in d.1-I übergeführt; sie wurden auch — ebenso wie d.1-I — in N-(1-Naphthyl)-2-äthylcapronsäureamid, C₁₈H₂₃ON, umgewandelt, das prachtvoll krist., aber — wohl wegen Bldg. fl. Kristalle — von 100—127,5° schmilzt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4248. Dez. 1948. Minneapolis, Minn., Univ.)

LEHMSTEDT. 810

Wilhelm Treibs, *Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren*. 11. Mitt. Die O₄-Stufe der Autoxydation nehmen Linolsäuremethylester (I) u. Linolensäuremethylester (II) je 2 Atome O/Mol. auf, ohne dickfl. zu werden, erst bei Eintritt des 3. O-Atoms beginnt der Abbau unter Schäumen u. Zähwerden. Werden dann die Rk.-Prodd. mit PAE. behandelt, so setzen sich in beiden Fällen unlösl. Verbb. der O₄-Oxydationsstufe ab: C₁₉H₃₁O₆ (III) u. C₁₉H₃₂O₆ (IV). Vf. untersucht die Funktionen der O-Atome in III u. IV sowie ihr Verh. bei der katalyt. Hydrierung. Nach den Ergebnissen ist eins der beiden O₂-Moll. als Peroxydgruppe vorhanden, die zugleich Ursache des hohen scheinbaren OH.-u. CO-Geh. von III u. IV ist. Ein O-Atom dieser Peroxydgruppe wird bei der Hydrierung abgespalten. Daneben entstehen bei der Autoxydation entweder neue Estergruppen oder andere funktionelle Gruppen, die bei der alkal. Verseifung Ester vortauschen. Das kann nach Annahme des Vf. erklärt werden einmal durch Umlagerung der Äthylenperoxyde (A) oder durch Anlagerung von aldehyd. Bruchstücken, wie bei der durch Benzaldehyd katalysierten Autoxydation von Olefinen (TERIBS u. SCHULZ, C. 1948. II. 391) (B). Bei Verss. zur Autoxydation von II u. Eläostearinsäuremethylester in Ggw. von Benzaldehyd konnten die bei der Anlagerung entstehenden Glykolmonomere nachgewiesen werden. — Die 3. Doppelbindung in



II hat auf den Verlauf der Autoxydation nur auflockernde Wrkg., bei der Hydrie von IV wird sie schnell zuerst abgesättigt. — Die gleichen Ergebnisse wie bei reinem I u. II konnten auch bei I u. II-Gemischen aus Mohnöl erhalten werden, sie bestätigen die vom Vf. bei der Autoxydation von Ölfilmen gemachten Erfahrungen. — III, C₁₉H₃₁O₆, D₄²⁰ 1,0505, n_D²⁰ 1,47557, Hydrierungsprod. von III, C₁₉H₃₁O₆, D₄²⁰ 1,0348, n_D²⁰ 1,47047. — IV, C₁₉H₃₂O₆, D₄²⁰ 1,0698, n_D²⁰ 1,48362; bildet bei Hydrierung in Ggw. von Pd-Schwarz zuerst ein Dihydrid C₁₉H₃₄O₆, dann Prod. C₁₉H₃₄O₆, D₄²⁰ 1,0387, n_D²⁰ 1,4686. (Chem. Ber. 81. 472—77. Dez. 1948. Freiburg/Br. u. Miltitz, Privatlab. Dr. TREIBS.)

KRESZE. 810

H. B. Knight, E. F. Jordan jr. und Daniel Swern, *Ester langkettiger aliphatischer Oxyssäuren*. Die nachfolgend genannten Ester wurden nach der von SWERN u. JORDAN (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945]. 902.) angeführten azotrop. Meth. dargestellt. — 9.10-Dioxyoctadecyl-12-oxytreatat, C₃₅H₇₂O₅, aus 9.10-Dioxyoctadecanol (F. 84,5—86°) u. 12-Oxytreatinsäure (F. 80—81°), F. 86—87°, Ausbeute 60%. — 9.10-Dioxyoctadecyl-9.10.12-trioxytreatat, C₃₈H₇₂O₇, aus 9.10-Dioxyoctadecanol u. 9.10.12-Trioxytreatinsäure (F. 110°), F. 103,5—104,2°, Ausbeute 40%. — Tetrahydrofurfuryl-9.10-dioxytreatat, C₂₃H₄₄O₅, aus Tetrahydrofurfurylalkohol (Kp.₁₀₀ 115,7°) u. 9.10-Dioxytreatinsäure (F. 95°), F. 59,8—60,6°, Ausbeute 40%. (J. Amer. chem. Soc. 69. 717—18. März 1947. Philadelphia, Eastern Regional Res. Labor.)

PÖHLS. 850

Benjamin Witten und Harold H. Rosen, *Einige kernsubstitutierte Halogenderivate von α -Dioxymalonanilid*. Vff. stellten nach dem Verf. von PLOWMAN u. WHITELY J. chem. Soc. [London] 125. [1924.] 587) durch Halogen kernsubstitutierte α -Dioxymalonanilide (IV) dar. Kern-, halogenierte Malonanilide (I), dargestellt nach CHATAWAY u. MASON (J. chem. Soc. [London] 97. [1910.] 341), wurden dazu in Chlf.-Suspension bei 0° mit NOCl in Isonitrosomalonanilide (II) übergeführt, die in Ae. mit CH₂O₂ bei 0° die entsprechenden N-Methyläther (III) bilden. Bei Behandlung der Chlf.-Suspension der III

mit feuchtem HCl-Gas entstehen die IV. — Die II-Verbb. bilden aus Dioxan-A. gelbe Kristalle; 4,4'-Dichlorverb., $C_{15}H_{11}O_3N_3Cl_2$, F. 215°; 2,2'.4,4'-Tetrachlorverb. $C_{15}H_9O_3N_3Cl_4$, F. 215°; 4,4'-Dibromverb. $C_{15}H_{11}O_3N_3Br_2$, F. 226°. — Die III wurden aus absol. A. umkrist.; 4,4'-Dichlorverb. $C_{16}H_{13}O_3N_3Cl_2$, F. 185°; 2,2'.4,4'-Tetrachlorverb. $C_{16}H_{11}O_3N_3Cl_4$, F. 198°; 4,4'-Dibromverb. $C_{16}H_{13}O_3N_3Br_2$, F. 186°. — Umkristallisieren der IV aus Eisessig, 4,4'-Dichlorverb. $C_{15}H_{12}O_4N_2Cl_2$, F. 208°; 2,2'.4,4'-Tetrachlorverb. $C_{15}H_{10}O_4N_2Cl_4$, F. 190°; 4,4'-Dibromverb. $C_{15}H_{12}O_4N_2Br_2$, F. 166°. Im letzten Fall wurde aus der Chlf.-Lsg. als Nebenprod. 4,4'-Dibromisotriisomalonanilid-o-methyläther $C_{16}H_{13}O_3N_3Br_4$, isoliert, ans A. F. 219°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3143—44. Sept. 1948. Chem. Corps, Techn. Command, Army Chem., Celster, Md.)

KRESZE 850

Robert F. Witter und Elmer Stotz, *Synthese und Eigenschaften der Triacetsäure*. (p-Acetylacessigsäure). Die von BREUSCH u. ULUSOY (Enzymologie 11. [1944.] 169 u. Arch. Biochemistry 14. [1947.] 183) als Triacetsäure (I) angesehene Verb. erwies sich als Triacetsäurelacton (II). Vff. beschreiben Synth. von I, ausgehend von Dehydroessigsäure über II, Triacetsäureäthylester (III)-Ca-Komplex (IV), III zur Endstufe. Bedingungen für die Verseifung von III zu I u. dessen katalyt. Decarboxylierung durch arom. Amine werden untersucht. — Darst. u. Eig.: II $C_8H_8O_3$; F. 186—187° (COLLIN, J. chem. Soc. [London] 59. [1891.] 607; F. 187—188°); beständig, auch gegen Alkali u. Decarboxylierungsmittel, mit H_2SO_4 quantitativ Acetylaceton; keine o-Phenylendiamin (V)-Rk. — IV: F. 182,5—183,5 (SPROXTON, C. 1906. II. 1044; F. 183—184°). — III: $C_3H_{12}O_4$, in wss. Lsg. erhalten aus IV durch Zers. mit H_2S in 97—100%ig. Ausbeute; Lsg. schwach gelblich; süßlicher, esterartiger Geruch; bei pH 4—5 u. 5° 1 Woche unzers. haltbar, Farbrk. mit V. — I: $C_6H_8O_4$; 10 cm³ 0,1—0,2 mol. III-Lsg., versetzt mit 1nNaOH (mol. Verhältnis 1 : 2), nach 24 Std. Stehen bei 5° abzentrifugiert, kongosaure Lsg. mit Ae. extrahiert, Lösungsm.-Rückstand über H_2SO_4 im Vakuum bei 5° getrocknet, nach 3—4 Tagen rhomb. Blättchen in 40 bis 50%ig. Ausbeute; aus Ae./Pae. F. 29—31°, gelb, wachsartig; lösl. in W. (schnell zers.), Ae., Chlf., Dioxan, Essigester; unlösl. in P.Ae. u. Liproin; rote Farbrk. mit V u. $FeCl_3$; 2,4-Dinitrophenylhydrazon: nach N-Werten zwischen $C_{12}H_{12}O_7N_4$ u. $C_{12}H_{10}O_6N_4$; aus Essigester-Lsg. durch Fällung mit 2 Vol. Pae. gelbe, hexagonale mit F. 189—191°, mit 4 Vol. P.Ae. gelbe, nadelförmige Kristalle mit F. 149—150° (unter Zers.). UV-Spektren von I u. II werden angegeben. (J. biol. Chemistry 176. 485—92. Nov. 1948. Geneva, Cornell Univ., N.Y. State Agricultural Experiment Station., N.Y., Rochester, Univ., Dep. of Biochem.)

KÖNIGSDORF 870

Louis F. Fieser und Jacob Szmuszkowicz, *Synthese von Ketosäuren durch Oxydation tertiärer Alkohole mit Chromtrioxyd*. In Fortführung früherer Oxydationsverss. an 2-Acetoxy-1,4-naphthochinon (I) mit Alkylcycloalkyl in 3-Stellung (vgl. C. 1948. E. 1842) wurde gefunden, daß die aus GRIGNARD-Verbb. u. Cyclopentanon, Cyclohexanon (II) u. Cyclooctanon (III) entstehenden tert. Alkohole durch CrO_3 in Eisessig (IV) glatt zu δ -, ϵ - u. η -Ketocarbonsäuren aufoxydiert werden.

Versuche: 5 g 3-(γ -Cyclohexylpropyl)-I in 200 cm³ IV wurden bei 25° mit 15 g CrO_3 1 Std. verrührt, verd. u. ausgeäthert; Ausziehen des Ae. mit Na_2CO_3 -Lsg. u. Füllen mit HCl gab 59% 9'-[2-Oxy-1,4-naphthochinonyl-(3)-6'-ketononsäure, $C_{15}H_{20}O_6$, gelbe Blättchen aus verd. Methanol (V), F. 138—139°; Methyl ester, $C_{20}H_{22}O_6$, gelbe Nadeln aus verd. V, F. 99—100°. — 3- δ' -Cyclohexyl-n-butyl-I (VI), $C_{22}H_{26}O_4$, 98% aus der 2-OH-Verb. mit Acetanhydrid u. BF_3 -Ae. bei 25°, F. 68—69° aus V. — Oxydation von VI wie oben: 50% 10'-[2-Oxy-1,4-naphthochinonyl-(3)-6'-ketocaprinsäure, $C_{20}H_{22}O_6$, gelbe Nadeln aus Bzl.-Ligroin (VII), F. 122—123°; Methyl ester, $C_{21}H_{24}O_6$, Nadeln aus Bzl.-VII, F. 101—102°, 4std. Oxydation von VI ohne Kühlung gab 4'-[2-Oxy-1,4-naphthochinonyl-(3)]-buttersäure.

Folgende Cyclohexanon (VIII) wurden durch Umsetzung der GRIGNARD-Verbb. (Halogenid: Mg = 1 : 1) mit 2 Mol Keton (falls nicht anders vermerkt) hergestellt; bisweilen trat teilweise oder völlige Dehydratisierung ein; die Prodd. waren aber zur Oxydation geeignet: Mit 1,5 Mol II 73% Gemisch (X) von 1-p-Anisylcyclohexanol (IX) u. -cyclohexen, Kp.₃ 135—140°. — 1-n-Dodecyl-IX (XI) $C_{18}H_{26}O$, (74,6%), Kp._{0,05} 152°. — 1-n-Tetradecyl-IX (XII) $C_{20}H_{40}O$ (81%), Kp._{0,03} 168°. — 1-Cetyl-IX (XIII) $C_{22}H_{44}O$ (80%), Kp._{0,08} 195—200°, F. 35°. — 1-n-Octadecyl-IX (XIV) $C_{24}H_{48}O$ (70%), Kp._{0,03} 225°, F. 45°. — 1-Tetrahydrogeranyl-IX (XV) $C_{16}H_{32}O$ (82,5%), Kp._{0,02} 107—112°. — 1-Dihydrophytyl-IX (XVI) $C_{26}H_{52}O$ (80%), Kp._{0,1} 144—150°. — 1-Ceryl-IX (XVII) $C_{32}H_{64}O$ (75%), Kp._{0,04} 235 bis 240°, Tafeln aus A.-Aceton (XVIII), F. 65°. — Ferner: 1-Phenyl-cyclooctanol u. -cycloocten-Gemisch (XIX), mit 1 Mol III, 73,5%, Kp.₂ 98—100°. — 1-Octadecylcycloocten (XX), $C_{28}H_{50}$, mit 1,2 Mol III, 70%, Kp._{0,05} 150—155°, Tafeln aus XVIII, F. 78°. — 1- α -Thienylcyclohexen (XXI), $C_{10}H_{12}S$ mit 1,1 Mol II, 91,5%, Kp._{0,1} 89—91°, F. 132°. — Oxydation: Die Lsg. von 4 g Substanz in 150 cm³ IV wurde mit 1 g CrO_3 stark gerührt, bis Rk. eintrat u. dann bei 30° mit 11 g CrO_3 vermischt. Nach 1 Std. verd. mit 1 Vol. W. u. 4mal mit je 125 cm³ Ae. ausgezogen, der, nach Waschen mit W., mit 300 cm³ 5%ig. NaOH extra-

hiert wurde. Der durch Dampfbaderhitzen vom Ac. befreite alkal. Auszug wurde kalt in 100 cm³ 36%ig. HCl gegossen. Das Filtrat vom Nd. ätherte man aus u. führte den Ac.-Rückstand mit Semicarbazidhydrochlorid u. Na-acetat in Semicarbazon (XXII) über. Die Ausbeuten beziehen sich auf rohe Säuren: 1-Phenyl-IX → 81% *δ*-Benzoylvaleriansäure neben etwas 1-Phenylcyclohexen-(1)-on-(3)-XXII, C₁₃H₁₅ON₃, Prismen aus A., F. 222°. 1-Phenylcyclohexen reagierte beide träger u. gab weniger Säure aber mehr Keton; auch Phenylcyclohexan lieferte beide Prodd., vermutlich unter Zwischenbildg. des Carbinols. — X → 80,7% *δ*-Anisoylvaleriansäure u. deren XXII C₁₁H₁₁O₄N₃, Nadeln aus A., F. 189—190°. — 1-Benzyl-IX → 50% Benzoesäure. — 1- α -Naphthyl-IX → 77,8% 5-(α -Naphthoyl)-valeriansäure (XXIII) C₁₆H₁₆O₃, sublimiert (210—230°, 0,08 mm) u. über XXII gereinigt, F. 56—57°; XXIII—XXII, C₁₇H₁₉O₃N₃, Prismen aus A., F. 186—187°. — In das Gemisch von 105 g AlCl₃, 50 g Naphthalin u. 400 cm³ C₆H₅NO₂ wurden in 15 Min. 64 g Adipinsäureäthylesterchlorid in 100 cm³ C₆H₅NO₂ bei 0—5° eingetragen; nach 4 Std. bei 0—5° u. 10 Std. bei 25° wurde zers., der Ester in Blz. aufgenommen u. versieft; 63,5% rohe Säure; β -isomere XXIII, C₁₆H₁₆O₃, aus V, dann sublimiert (170—230°, 0,1 mm) u. aus V umgelöst, F. 144—145°; XXII, C₁₇H₁₉O₃N₃, Nadeln aus A., F. 210°; Methylester C₁₇H₁₉O₃, Prismen aus V, F. 74—75°. Aus den V-Mutterlaugen erhielt man durch Dest. (220—240°, 4 mm) u. Reinigung über das XXII 3 g XXIII. — 1-Cyclohexyl-IX → 78,3% 5-Cyclohexoylvaleriansäure C₁₂H₂₀O₃, F. 54—55°; XXII, C₁₂H₂₀O₃N₃, Prismen aus wss. A., F. 169 bis 170°; die neutrale Fraktion gab Nadeln aus verd. IV, F. 245°, vermutlich das Hydrat des Di-XXII von Dicyclohexadien-(1.1')-dion-(3.3'), C₁₄H₂₂O₃N₆. — 1.1'-Dioxydicyclohexyl → 89%, 3 g Cyclohexanon (XXIV) u. 0,8 g Adipinsäure (XXV). — 1-Phenylcyclopentanol → 74,5% Gemisch von γ -Benzoylbuttersäure u. 1-Phenylcyclopenten-(1)-on-(3). — 1-Isopropyl-IX → 73% Gemisch von 2,5 g XXIV u. 0,3 g XXV. — 1-n-Amyl-IX → 57,3% 6-Ketoundecansäure C₁₁H₂₀O₃, Stäbchen aus VII, F. 53—54°; XXII, C₁₂H₂₂O₃N₃, Prismen aus Bzl., F. 126—127°. — XI → 60,7% 6-Ketostearinsäure, F. 86°; XXII, C₁₂H₂₂O₃N₃, Stäbchen aus V, F. 139—140°. — XII → 80% 6-Ketoarachinsäure C₂₀H₃₈O₃, Tafeln aus XVIII, F. 89°; Methylester C₂₁H₄₀O₃, Blättchen aus V, F. 54—55°. — XIII → 71% 6-Ketobehensäure C₂₂O₄O₃, Tafeln aus XVIII, F. 92—93°. — XIV → 80% 6-Ketolignocerinäure C₂₄H₄₆O₃, Prismen aus XVIII, F. 95—96°; Methylester C₂₅H₄₈O₃, Prismen aus V, F. 82—83°. — XV u. XVI → kein reines Prod. — XVII → blieb unverändert. — XIX → 85% 7-Benzoylheptansäure C₁₄H₁₈O₃, Tafeln aus VII, F. 78—78,5°; XXII, C₁₅H₂₁O₃N₃, F. 156—156,5° aus A. — XX → 80% 8-Ketohexacosansäure C₂₆H₅₀O₃, Prismen aus XVIII, F. 97,5—98,5°; Methylester C₂₇H₅₂O₃, Tafeln aus V, F. 69—70°. — XXI → 60% δ -2-Thenylvaleriansäure; XXII, C₁₁H₁₅O₃N₃S, Nadeln aus A., F. 204—204,4°. — 1-(9-Phenanthryl)-cyclohexan → 100% 9.10-Phenanthrenchinon. — Das Gemisch von 1 g Ketosäure, 0,8 g NaOH, 1 cm³ 85%ig. N₂H₄·H₂O u. 5 cm³ Triäthylenglykol wurden bis zur Innentemp. von 200° dest., dann 3 Std. rückflußerhitzt u. bei 90° angesäuert (vgl. HUANG-MINLON, C. 1948. I., 48. Ausbeuten an roher Säure: XII → 90% Arachinsäure, XIII → 91% Behensäure, XIV → 93% Lignocerinäure, XX → 95% Cerotinsäure. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3352—55. Okt. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) LEHMSTEDT. 870

John J. Pitha, Harry Hughes jr. und G. B. L. Smith, Einige sekundäre Salze des Aminoguanidins und Methylamino-guanidins. Eine Meth. zur Darst. obiger Salze wird beschrieben.

Versuche: Sek. Aminoguanidinsalze aus Aminoguanidinbisulfat, dem Ba-Salz der Säure des zu bildenden Salzes u. einem Überschuß der konz. letztgenannten Säure in der Siedehitze. Di-Hydrochlorid F. 183—183,5°. — Di-Hydrobromid F. 200—205°. — Di-Hydrojodid F. 115—118°. — Dinitrat F. 163° (Zers.). — α -Methyl- γ -aminoguanidindi-hydrochlorid aus dem α -Methyl- γ -aminoguanidin-bicarbonat mit 37%ig. HCl in Isopropylalkohol, F. 170,5—174°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2823. Aug. 1948. N.Y., Brooklyn, Polytechn. Inst. of Brooklyn, Dep. of Chem.) BECKER. 880

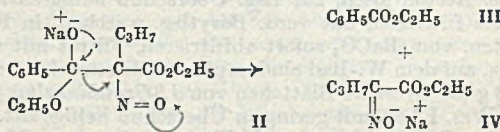
G. N. R. Smart und George F. Wright, Triäthylentetranitramin. (Vgl. auch C. 1948. I. 1193 u. SMART u. WRIGHT, Canad. J. Res., Sect. B 26. [1948.] 284.) Triäthylentetranitramin wird durch Cl₂ von Gemischen von NaHCO₃-Lsg. u. Chlf. zu N-Hexachlortriäthylentetranitramin (I) chloriert. I zers. sich während der Abdest. des Chlf. u. ist im festen Zustand explosiv. Die Chlf.-Lsg. von I wird durch 98%ig. HNO₃ in Acetanhydrid nitriert; es bildet sich N¹.N⁴-Dichlortriäthylentetranitramin, F. 114—116°, das bei Schütteln mit halbkonz. Na₂SO₃-Lsg. in Triäthylentetranitramin (II), C₆H₁₄O₆N₆, aus Nitromethan F. 174,1°, übergeht. II ist in Alkali lösl., bildet unlösl. Silber- u. Pyridinsalze u. mit Diezoäthan in Ac. N₁.N⁴-Diäthyltriäthylentetranitramin, C₁₀H₂₂O₆N₆, aus A. F. 96,5—96,8°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3141—42. Sept. 1948. Toronto, Can., Univ. of Toronto.) KRESZE. 910

Harry P. Schultz, Herstellung von Spermintetrahydrochlorid (1.1.2-Diamino-4.9-diazadecanetetrahydrochlorid). Succindinitril (I) wurde katalyt. red. zu Putrescin (II)

das mit Acrylnitril (III) zu *N,N'*-Bis-(2-cyanäthyl)-putrescin (IV) kondensiert wurde; dies red. man katalyt. zu Spermin (V) $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$.

Versuche: 200 g I u. 350 cm³ fl. NH₃ wurden im Stahlautoklav mit 9 g W₂-RANEY-Ni (VI) (Org. Syntheses 21. [1941.] 15) 2½ Std. bei 140° u. 120 at hydriert. Das Filtrat gab bei Dest. 45% rohes Pyrrolidin, Kp.₇₁₀ 87—88° u. 20% II, Kp.₁₆ 60—65°, F. 27—28°. — 35 g III wurden in 8 Std. tropfenweise in eine Lsg. von 29 g II in 10 cm³ Ac. eingerührt; dann rührte man noch 15 Std. bei Zimmertemp. u. je 1 Std. auf dem Dampfbad (Abdest. des Ae.) u. bei Zimmertemperatur. Dest. bewirkte Zersetzung. Alkoh. HCl gab 84% IV-Dihydrochlorid C₁₀H₁₈N₄·2HCl, F. 232—333° (Zers.) aus A.-W., 3 : 1. — 18 g rohes IV, 5 cm³ Ae., 60 cm³ fl. NH₃ u. 3 g VI wurden bei 140° u. etwa 340 at hydriert. Aus dem Filtrat 10 g rohes V, Kp._{0,1-0,2} 100—170°. Dessen Lsg. in absol. A. wurde mit 20% ig. alkoh. HCl gefällt, das rohe V-Tetrahydrochlorid (VII) durch 2maliges Lösen in 12% ig. HCl u. Eingießen in heißen absol. A. gereinigt, 51% VII, C₁₀H₂₀N₄·4HCl, rötliche Kristalle, F. 310—311° (Zers., bei 300° Schwärzung). — Pikrat, F. 246—247° (Zers., bei 240° Schwärzung). — Chloroplatinat, F. 242° (bei 235° Schwärzung). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2666—67. Aug. 1948. Univ. of Wisconsin.) LEHMSTEDT. 910

Charles R. Hauser und George A. Reynolds, Spaltung nitrosierter β-Ketoester unter Bildung von α-Oximinoestern. Der Spaltungsvorgang wurde am α-Benzoylvaleriansäureäthylester (I) untersucht. An α-Oximino-I lagert sich Na-äthylat zum Additionsprod. (II) an, das sich in Benzoessäureäthylester (III) u. die Na-Verb. des α-Oximinovaleriansäureäthylester (IV) spaltet, IV wird zum α-Aminovaleriansäureäthylester (V) hydriert.



Versuche: Zu 23,4 g I wurden bei 0° 12 g Äthylnitrit zugeführt u. bei -10° die Lsg. von 2,3 g Na in 45 cm³ absol. A. zugefügt. Nach 12std. Stehen im Eisschrank wurde der A. über H₂SO₄ evakuiert u. der Rückstand mit dem gleichen Vol. Eiswasser verd. u. ausgeäthert. Aus dem Ae. erhielt man 70% Benzoessäureäthylester (III). Die wss. Schicht wurde bei pH 5 u. nach Zusatz von K₂CO₃ bei pH 7 u. pH 9 ausgeäthert. Die kombinierten Extrakte gaben 75% α-Oximinovaleriansäureäthylester (IV), F. 47—48°, Kp.₅ 123—124°. — 5 g IV in 50 cm³ A. wurden über RANEY-Ni (85°, 63 at) hydriert: 69% α-Aminovaleriansäureäthylester (V), Kp.₈ 74—75°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4250. Dez. 1948. Durham, N. Car., Duke Univ.) LEHMSTEDT. 950

Henry Gault und Guiliana Ghilardi, Über einen Diaminodiäthyladipinsäureester. Vff. hydrierten β'-β'-Diimino-α'-diäthyladipinsäureester mit RANEY-Nickel in A. bei 70—80° u. 20 at in 2 Std. in Ggw. von NH₃ zum β'-β'-Diamino-α'-diäthyladipinsäureester (I). I spaltet oberhalb 110° NH₃ ab, kann selbst bei 15 mm nicht dest. werden, rein erhalten durch Mol.-Dest. bei 100—104° als schwach gelbes Öl. — Chlorhydrat von I F. 198°, Benzolsulfamid von I F. 181°, Benzoylderiv. von I, F. 170°; I gibt ein Chlorplatinat u. Silicowolframat. — Die β'-β'-Diamino-α'-diäthyladipinsäure wird nach 10std. Erhitzen von I mit W. auf 80° aus der konz. Lsg. mit A. gefällt. Kristalle, wahrscheinlich Dihydrat, aus W.-A., Zers. 249°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 595—96. 20/9. 1948.) FROHLOFF. 950

H. S. R. Desikachar, Oxydation von Cystin durch Salpetersäure. Es werden die Bedingungen untersucht, unter denen die Ausbeute bei der durch HNO₃ erfolgenden Überführung des Cystin-S in Sulfat zu verbessern ist. In grundsätzlicher Übereinstimmung mit EVANS (Arch. Biochemistry 7. [1945.] 439), der diese Rk. zur Best. des Cystins (I) anwandte, fand Vf., daß ohne weiteren Zusatz nur 62—66% des I wiedergefunden werden. Dagegen bei Verwendung verschiedenartiger Zusätze, sowohl von Kohlehydraten (die schon EVANS benutzte), als auch von Fett, C, Cu, Zn, Sn, erzielte er Ausbeuten von 94—97%. Auch bei nachträglicher Hinzufügung von Glucose zu der beliebig lange erhitzten Rk.-Mischung von I u. HNO₃ stieg die Ausbeute auf 93,6%. Also findet ohne Anwendung eines Zusatzes die Oxydation nur unvollkommen statt; es tritt jedoch kein Verlust durch Bldg. flüchtiger S-Oxyde ein. — Da jede organ. u. anorgan. Substanz, welche HNO₃ zu niedrigeren Oxyden reduzieren kann, die vollständige Oxydation der Zwischenprod. zu Sulfat katalysiert, schließt Vf., daß die gebildeten N-Oxyde die weitere Oxydation übernehmen. (Current Sci. 17. 331. Nov. 1948. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dept. of Biochemistry.) NECKEL. 950

Fritz Turba und Karl Schuster, Über eine Synthese des d,l-Arginins. Bisherige Arginin (VII)-Synthesen zeigen geringe Ausbeuten, weil die α-Aminogruppe des Ornithins zum Zwecke der Guanidierung am δ-C schwer maskierbar ist. Vff. maskieren mit Cu, die nachfolgende Guanidierung gelingt am besten mit O-Methylisoharnstoff. — Aus Ornithin-

sulfat (I) wird so *Ornithinkupferniträt* (III) erhalten. III liefert VII in 94,5%ig. Ausboute als *Argininflavianat* (IV) im analysenreinen Zustand. Auch *Argininnitrat* (V) u. *Arginin-kronolat* (VI) zeigen sofort die bisher beschriebenen Daten. Der bes. Vorteil der vorge-schlagenen Meth. ist, daß die sonst übliche hydrolyt. Spaltung fortfällt u. das Cu durch H₂S in einfacher Weise entfernt werden kann. Die Meth. ist weiter brauchbar zur Synth. von Guanidoderivv. bas. Aminosäuren u. bas. Peptide.

V e r s u c h e: Aus 17,5 g Adipinsäure 20,5 g *Adipinsäureäthylester*, diese mit 2,3 g Na in Toluol in *Cyclopentanon-(2)-carbonsäureäthylester*, K_p 83—88°, überführen. 10,4 g der vorst. Verb. mit 50 cm³ Chlf., 3,2 g Stickstoffwasserstoffsäure enthaltend, bei 5° 3 Std. im lebhaften HCl-Strom rühren, 60 cm³ konz. HCl zugeben, schütteln, wss. Schicht abtrennen, mit 60 cm³ W. verdünnen, 2 Std. am Rückfl. kochen, im Vakuum eindampfen Rückstand bei 45° in 24 cm³ konz. H₂SO₄ u. 20 cm³ Chlf. lösen, Lsg. bei 45° unter Rühren in 5 Std. mit 3,2 g Stickstoffwasserstoffsäure in 3 cm³ Chlf. in 2 Portionen zu je 2 cm³ versetzen, 3 Std. rühren, über Nacht bei 20° stehenlassen, auf Eis gießen, schwefelsaure Lsg. mit heißgesätt. Barytsg. schwach sauer machen, Nd. abentrifugieren, mit heißem W. waschen, Filtrat u. Waschwässer auf 5% H₂SO₄-Geh. bringen u. mit 30%ig. Phosphorwolframsäure bis zur völligen Nd.-Bldg. versetzen, bei 0° über Nacht stehenlassen, abfiltrieren, Nd. mit 2% Phosphorwolframsäure in 5%ig. H₂SO₄ waschen, in 50%ig. wss. Aceton lösen, zur Lsg. Überschuß heißgesätt. Barytsg. zugeben, Nd. durch Glasfritte filtrieren, mit verd. Barytsg. waschen, in Filtrat bis zur neutralen Rk. CO₂ einleiten, vom BaCO₃ sofort abfiltrieren, Filtrat mit verd. H₂SO₄ auf pH 6 einstellen, klare Lsg. auf dem W.-Bad eindampfen. Rückstand in heißem 60%ig. A. lösen; beim Abkühlen 4,3 g (34%) weiße Blättchen von *d,l*-*Ornithinsulfat* (I), F. 223°, *Dipikrat*, F. 198,5° (Zers.). — Wss. I-Lsg. mit geringem Überschuß heißgesätt. Barytsg. versetzen, CO₂ bis zur neutralen Rk. einleiten, rasch filtrieren, bereitete Menge 10%ig. HNO₃ zugeben, auf dem W.-Bad einengen u. A. zugeben: kuglig angeordnete Nadelchen des *d,l*-*Ornithinnitrat* (II), F. 182—185°. — Wss. II-Lsg. einige Min. mit Überschuß von Cu(NO₃)₂ erhitzen, Lsg. filtrieren u. eindampfen: *d,l*-*Ornithinkupferniträt* (III). 585 mg III in 2 cm³ W. lösen u. mit Lsg. von freier O-Methylisoharnstoffbase in 4 cm³ Methanol versetzen, 2 Tage stehenlassen, Lsg. verdünnen, mit n. H₂SO₄ kongosauer machen, durch H₂S entkupfern, CuS auswaschen, Filtrate auf 100 cm³ bringen, Lsg. zum Sieden erhitzen, mit 25 cm³ 5%ig. Flaviansäure versetzen: goldgelbe Kristalle von *Argininflavianat* (IV), C₆H₄O₂N₄. C₁₀H₆O₈N₂S. — 1 g IV in 50 cm³ 5%ig. H₂SO₄ bei 100° lösen, Flaviansäure mit Butanol extrahieren, farblose wss. Schicht mit Baryt versetzen, CO₂ bis zum Neutralpunkt einleiten, BaSO₄ u. BaCO₃ abfiltrieren, Filtrat waschen, bereitete Menge HNO₃ zugeben, auf dem W.-Bad auf 10 cm³ einengen, mit Kohle entfärben, eindampfen u. mit A. versetzen: *d,l*-*Argininnitrat* (V), C₆H₁₄O₂N₄·HNO₃, F. 217—218°. — 100 mg V in wenig heißem W. mit heißgesätt. alkoh. Lsg. von 120 mg Pikrolonsäure versetzen, in Eis abkühlen u. Kristalle mit wenig W. u. A. waschen: *d,l*-*Argininpikrolonat* (VI), C₆H₁₄O₂N₄·C₁₀H₅O₂N₄. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 283. 27—30. 1948. Prag, vormalige Dtsch. Karls-Univ., Inst. für organ. Chem.)

H. P. FIEDLER. 950

Günther Hillmann und Anneliese Elies, *Eine vereinfachte Racematspaltung der d,l*-*Glutaminsäure*. Vff. versuchen, für bes. wichtige Aminosäuren (I) vereinfachte Verff. zur Racematspaltung zu entwickeln. Zur Spaltung der I in die opt. Isomeren gehen Vff. von der von SUGASAWA entwickelten Vorschrift (J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] 537. [1926.] 90) aus, die verbessert wurde. Durch HCl-Hydrolyse von entfettetem Bucheckermehl wird *Glutaminsäure* (II) erhalten, die nach Hitzercemisierung *d,l*-*Pyrrolidoncarbonsäure* (III) liefert. Über Chinin wird die opt. aktive Hilfssubstanz erhalten, deren Trennung unter gleichzeitiger Aufspaltung der Lactambindung über die Hydrochloride erfolgt, da diese in konz. HCl verschied. Löslichkeit aufweisen.

V e r s u c h e: 500 g entfettetes Bucheckermehl mit 1500 cm³ konz. HCl übergießen, in 1 Std. mehrmals schütteln, 20 Std. am Rückfl. kochen, auf 2500 cm³ verdünnen, über Aktivkohle filtrieren, Filtrat im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz einengen, bei 0° bis zur Sättigung HCl einleiten, 3 Tage bei 0° stehenlassen, Nd. abnutschen u. aus 20%ig. HCl umkristallisieren: 35 g *Glutaminsäure* (II)-*hydrochlorid*, das nach Behandlung mit Anilin u. A. die freie II liefert. Hitzercemisierung von II liefert *d,l*-*Pyrrolidoncarbonsäure* (III). 12,9 g III in 120 cm³ W. portionsweise mit 32,4 g wasserfreiem Chinin, F. 175°, versetzen, in der Hitze lösen, 12 Std. bei 0° stehenlassen, das opt. nicht ganz reine Chinarsalz der d-III, 20 g, F. 211°, [α]_D²⁰ —114°, abnutschen, mit wenig Aceton waschen, in 50 cm³ W. in der Wärme lösen u. 5 Std. unter Eiskühlung aufbewahren, das reine Chinarsalz der d-III, 15,4 g, F. 115—116°, [α]_D²⁰ —118,8°, abnutschen, in 200 cm³ W. u. 1 cm³ konz. HCl lösen, mit in der Kälte gesätt. Lsg. von 31 g Pikrinsäure (ca. 4 Mol.) in Methylpropylketon ausschütteln, Nd. gegebenenfalls abfiltrieren u. waschen, wss. Lsg. bis zur fast völligen Entfärbung mit Methylpropylketon ausschütteln u. im Vakuum nach Zugabe

von 20 cm³ konz. HCl zur Trockne einengen, Rückstand in wenig eiskalter konz. HCl aufnehmen, Nd. abfiltrieren u. mit Aceton waschen: reines *d*(-)-*Glutaminsäurehydrochlorid* (Ia), 6,0 g, $[\alpha]_D^{20} = -31,6^\circ$ (9%ig. HCl), Ausbeute 65%. — Mutterlauge der 1. Fraktion mit W. u. 2 cm³ konz. HCl auf 400 cm³ verdünnen, mit einer gesätt. Lsg. von 52 g Pikrinsäure in Methylpropylketon ausschütteln, Chininpräparat wie oben abfiltrieren, waschen, wss. Lsg. nach Zugabe von 40 cm³ konz. HCl im Vakuum einengen u. Rückstand wie oben aufarbeiten: 3,4 g *l*(+)-*Glutaminsäurehydrochlorid* (Ib), $[\alpha]_D^{20} = +31,4^\circ$ (9%ig. HCl), Ausbeute 37%. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 283. 31—34. 1948. Tübingen, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Biochemie.)

H. P. FIEDLER. 950

Theodor Wieland, Curt Vogelbach und Hans-Joachim Bielig, *Das Verhalten der Aminosäuren gegenüber Natriumchlorit und ihre quantitative Desaminierung mit Hypochlorit*. Vff. untersuchten die oxydative Desaminierung von Aminosäuren mit alkal. NaClO₂-Lsg. Das gebildete NH₃ wurde nach KJELDHAHL bestimmt. In 1 n.-Lauge gaben nur *Glutaminsäure* u. *Oxyaminosäuren* den α -Amino-N quantitativ ab. Beim *Lysin* wird zusätzlich die ϵ -Aminogruppe angegriffen. *Harnstoff* u. *Guanidin* liefern NH₃ wohl infolge Hydrolyse u. *Kreatin* außerdem CH₃NH₂ aus dem entstehenden Sarkosin. Da *Asparaginsäure* nur 3% N liefert, versuchte man *Glutaminsäure* neben dieser quantitativ zu bestimmen. In Ggw. ersterer, Ketoglutarinsäure u. anderer Ketosäuren werden *Asparaginsäure* u. andere Aminosäuren quantitativ desaminiert. Unterss. zeigten, daß bei *Glutaminsäure* die Rk.-Geschwindigkeit der Desaminierung mit der Zeit autokatalyt. zunimmt, dies vermutlich durch die prim. entstehende Ketosäure, was bei schlecht desaminierenden Aminosäuren dagegen erst ab einer bestimmten Grenz-Konz. der Fall ist. Diese beträgt für *Glutaminsäure* 2 mg, *Asparaginsäure* 8—10 mg u. *Glycin* 25—30 mg/cm³. Wahrscheinlich hängt der Unterschied mit der Beständigkeit der Primärhydrierungs-Prod. in heißem Alkali zusammen. Vitamin C, Hydrochinon, Paraldehyd, Ferrocyanid u. bes. Glucose zeigten ebenfalls beschleunigende Wrkg. für oxydative Desaminierung von Aminosäuren. Formiat u. Sulfid unterbanden die Rk. Aus letzterem wurde geschlossen, daß NaClO₂ in alkal. Lsg. in der Hitze überhaupt nicht mit Aminosäuren reagiert, sondern NaClO, dessen desaminierende Wirkung durch LANGHELD (vgl. C. 1909. I. 737) bekannt ist. Bereits nicht nachweisbare Mengen NaClO im NaClO₂ reichten aus, um die oxydative Desaminierung der *Glutaminsäure* in Gang zu bringen. Folgendes Schema hierfür: 1. *Glutaminsäure* + ClO' = *Ketosäure* + Cl' + NH₃. 2. *Ketosäure* + n ClO₂' = n ClO' + Oxydations-Prod. 3. wie 1. Die Analyse des verwendeten NaClO₂ ergab 0,11% NaClO-Gehalt. Bei langsam reagierenden Aminosäuren bricht die Ketten-Rk. ab, da die Konz. des entstehenden Ketosäureanions infolge der durch Alkali bedingten Neben-Rkk. schnell abnimmt. Über quantitative Desaminierung mit NaClO vgl. DAKIN (C. 1916. II. 1047; 1917. II. 799), FÜRTH u. Mitarbeiter (C. 1930. II. 746; C. 1931. II. 3007) u. LIEBEN (C. 1934. II. 2602). Vff. nehmen folgenden Rk.-Mechanismus an: Aminosäure → N-Chloraminosäure → Iminosäure → *Ketosäure* u. NH₃. *Glycin*, *Alanin*, *Valin*, *Serin* u. *Glutaminsäure* wurden mit NaClO quantitativ desaminiert. *Lysin* gab den ϵ -Aminonicht quantitativ ab. *Histidin* lieferte wegen Nebenrkk. mit dem Imidazol-Ring zu hohe Werte. Mit 0,5 g NaClO₂, die genügende Mengen NaClO (2,8%) enthielten, wurden mit Hilfe von Beschleunigern ähnliche Ergebnisse erzielt. (Liebigs Ann. Chem. 561. 116—123. 15/12. 1948. Georg Speyer-Haus und Laboratorium der Deutschen Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung m.b.H. Frankfurt a. M.)

HALLMANN. 950

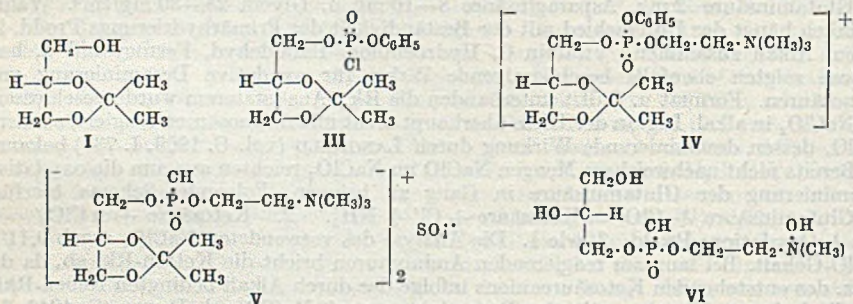
H. Neumann, *Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf α - und β -Glycerinphosphorsäuren*. Aus α - u. β -Glycerinphosphorsäure (I, II) wird durch H₂O₂ (III) Phosphorsäure (IV) abgespalten u. CH₃O (V) u. *Ameisensäure* (VI) treten als Oxydationsprod. auf. Die Rk. ist stark abhängig von der H⁺-Konz., verschied. Metallionen u. VI. II wird etwas stärker angegriffen als I. I u. II sind also als Substrate ungeeignet, wenn die Wrkg. von III auf Phosphaten geprüft werden soll.

Versuch: 0,5 ml Puffer-Lsg. (pH = 10), 0,1 ml 40%ig. I- oder II-Na-Salz-Lsg. 0,1 ml III (0,1 I, 10 u. 30%ig.) u. 0,3 ml W. werden 24 Std. bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Zugabe von wenig MnO₂ wird 20 Min. gewartet, filtriert u. die freigewordene IV mittels photoelektr. Kolorimeter-Meth. nach SUMNER (Science [New York] 100. [1944.] 413) bestimmt. V wird durch seine reduzierende Kraft u. als Hexamethylentetramin nachgewiesen, VI als Ag-Salz. Das Wrkg.-Optimum des III liegt bei pH = 10. IV-Ionen beeinflussen die Rk. nicht, während VI deutlich hemmt. Cu-Ionen beschleunigen die Abspaltung, wobei das pH-Optimum bei 7—7,5 liegt, Fe(II)-Ionen wirken ebenfalls katalyt. unter Verschub des pH-Optimums. Mg-Ionen haben keinen Einfluß. 3 Tabellen, 2 Kurvendiagramme. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 101—04. Febr. 1948. Amsterdam, Univ., Histolog. Abt.)

BECKE. 950

Erich Baer und Morris Kates, *L- α -Glycerolphosphorylcholin*. *L- α -Glycerolphosphorylcholin* wurde auf folgendem Wege synthetisiert: *d*-Acetonglycerin (I) wurde in

Chinolin mit Phenylphosphorsäuredichlorid (II) zum *d*-Acetonglycerin-phenylphosphorsäurechlorid (III) umgesetzt u. dieses in Pyridin mit Cholinchlorid umgesetzt zum Chlorid des *d*-Acetonglycerin-phenylcholinphosphorsäureesters (IV), der als Reineckat in sodaalkal. Lsg. isoliert u. durch Extraktion mit Essigester von anderen Reineckaten abgetrennt werden konnte. Nach Umwandlung des Reineckats in das Sulfat von IV wird zuerst die Phenylgruppe mit Pt-Katalysator in A. abhydriert u. aus dem entstandenen *d*-Acetonglycerin-cholinphosphorsäureestersulfat (V) der Isopropylidenrest in wss. Lsg. bei p_{H} 1,5 bis 2,5 abgespalten. Das so erhaltene *l*- α -Glycerylphosphorylcholin (VI) gibt 2 CdCl₂-Verbb., von denen die eine [C₈H₂₂O₇NP]₂[CdCl₂]₃, amorph, die andere, [C₈H₂₂O₇NP][CdCl₂·2H₂O krist. ist. VI hatte eine kleinere negative Drehung als das von SCHMIDT, HERSHMAN u. TANNHAUSER (J. biol. Chemistry 161. [1945.] 523) aus Autolysaten von Rinderpankreas isolierte natürliche Glycerylphosphorylcholin. Daher wurde dieser Weg nachgearbeitet. Es zeigte sich indessen, daß die höhere Linksdrehung der natürlichen Prod. auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, die durch wiederholte Reinigung mit Amberlit entfernt werden können. Die natürliche Verb. erwies sich dann in allen Eigg. als ident. mit VI. — Analog wurde das *d*- α -Glycerylphosphorylcholin synthetisiert u. das entsprechende Racemat hergestellt. — Bei der sauren oder alkal. Hydrolyse von VI findet nicht nur eine Abspaltung der Cholingruppe, sondern auch eine Wanderung der Phosphorsäure statt, so daß ein Gemisch von *l*- α -, *d*l- α - u. β -Glycerinphosphorsäure entsteht. Daher bedürfen alle Angaben über die natürliche Existenz von β -Lecithinen einer Revision. — Mit VI ist die Möglichkeit zur Synth. von Lecithinen mit eindeutiger Konst. u. Konfiguration gegeben, die als Substrat für Enzymstudien von Bedeutung sind.



Versuche: Phenylphosphorsäurechlorid (II), dargestellt nach BRIGL u. MÜLLER (C. 1940. I. 865), Kp., 107—108°. — *d*-Acetonglycerin (I), dargestellt aus *d*-Acetonglycerinaldehyd durch Red. mit RANEY-Ni, muß für die Synth. absol. wasserfrei sein: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 13,5^{\circ}$ bis $+140^{\circ}$. — *d*-Acetonglycerin-phenylphosphorsäurechlorid (III) wurde nicht isoliert; das Rk.-Gemisch wurde sofort auf *d*-Acetonglycerin-phenylcholinphosphorsäureester (IV) weiter verarbeitet. Reineckat von IV, [C₁₇H₂₉O₈NP] [(NH₃)₂Cr(NCS)₆] aus A. Prismen, F. 137—137,5°, leicht lösl. in Aceton, Essigester, weniger in A., unlösl. in W., Ac., Bzl. Ausbeute 45—55%. Sulfat von IV, [C₁₇H₂₉O₈NP]₂SO₄, aus dem Reineckat in Aceton mit 1%ig. Ag₂SO₄-Lsg.; aus Aceton sehr hygroskop. Kristalle, F. 108—109,5°, $[\alpha]_{\text{D}}^{27} - 8,3^{\circ}$ (W.; c = 7,8); $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 3,0^{\circ}$ (absol. A.; c = 6,1), wenig lösl. in kaltem Aceton u. Dioxan, unlösl. in Ac. — *d*-Acetonglycerin-cholinphosphorsäureester (V) wurde nicht isoliert, da bei der Abhydrierung des Bzl. gleichzeitig beträchtliche Hydrolyse der Isopropylidengruppe stattfindet. — *l*- α -Glycerylphosphorylcholin (VI) aus V mit W. bei 20—25° in 15 Std. (p_{H} = 1,5). Sirup. $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 2,85 \pm 0,1^{\circ}$ (W.; c = 2,2), leicht lösl. in W., A., CH₂OH, unlösl. in Aceton, Ac., Bzl.; Reinheitsprüfung durch Oxydation mit Perjodat. Cadmiumsalze von VI. [C₈H₂₂O₇NP]₂[CdCl₂]₃ durch Zutropfen einer Lsg. von CdCl₂ in verd. A. zu einer Lsg. von VI in absol. A., amorph, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 1,2^{\circ}$ (W.; c = 5,0). In dieser Form läßt sich VI am besten aufbewahren. [C₈H₂₂O₇NP][CdCl₂·2H₂O, aus der wss. Lsg. des amorph. Salzes durch vorsichtigen Zusatz von A., Prismen, F. 100—102°, $[\alpha]_{\text{D}}^{24} - 1,4^{\circ}$ (W.; c = 5,5). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1394—99. April 1948. Toronto, Univ.) OHLLE 980

R. Heap und B. C. Saunders, Phosphorhaltige Ester. 7. Mitt. Substituierte Diaminofluorophosphinoxyde. (6. vgl. C. 1949. II. 401.) Verb. dieser Art entstehen leicht bei der Einw. von O : PFCl₂ auf prim. oder sek. Amine: O : PFCl₂ + 4 NH₂·C₆H₅ = O : PF(NN·C₆H₅)₂ + 2 NH₂·C₆H₅·HCl. Sie sind ziemlich haltbar u. hydrolysebeständig. Ihre tox. Eigg. sind verschied. stark ausgeprägt; Bis-(dimethylamino)-fluorophosphinoxyd (I) ist sehr giftig, hat aber keine miot. Wirkung. — Das Schwefelanaloge Dimethylaminosulfonylchlorid (II) ist ungiftig; dagegen erregt Dimethylaminol-sulfonylchlorid (III) Tränenfluß u. Reizung der Nasenschleimhaut.

Versuche: 75 g Anilin werden in 100 cm³ trockenem Bzl. gelöst; in die eisgekühlte Lsg. läßt man 27,4 g OPFCl₂ (in 100 cm³ Bzl.) einfließen. Nach 1/2 Std. wird aufgeköcht, filtriert. Aus dem Filtrat Dianilino-fluorphosphinoxyd, F. 145°, lösl. in heißem Wasser. — Aus 27,4 g OPFCl₂ u. 36 g Dimethylamin (IV) I, bewegliche Fl.; Kp.₁₅ 86°, D₂₅⁴ 1,1. — Mit Diäthylamin Bis-(diäthylamino)-fluorphosphinoxyd, Kp.₂₀ 124,5—125,5°. — Mit n-Butylamin Di-(n-butylamino)-fluorphosphinoxyd, F. 59,5°. — Mit Benzylamin Di-(benzylamino)-fluorphosphinoxyd, F. 96°. — Mit Cyclohexylamin Di-(cyclohexylamino)-fluorphosphinoxyd, F. 127°. — Mit Morpholin Di-(morpholino)-fluorphosphinoxyd, F. ca. 40°. — Mit Piperidin Di-(piperidino)-fluorphosphinoxyd, Kp._{0,3} 145°. — Mit Methylanilin Di-(N-methylanilino)-fluorphosphinoxyd, Kp._{0,09} 163—165°. — Hydrolyse von I durch 1/2std. Sieden mit n. NaOH zu OP[N(CH₃)₂]₂ONa. — Aus IV-Hydrochlorid u. SO₂ Cl₂ III, Kp.₁₃ 72—73°. — 43,1 g III, 35,8 g SbF₅ u. 2 cm³ SbCl₅ werden in 40 cm³ 1 1/2 Std. unter Rückfl. erhitzt, das Gemisch filtriert, das Filtrat fraktioniert. II, Kp.₇₆₀ 148—150°. — Insekticide, Baktericide, Fungicide, auch Mittel für klin. Zwecke. — Vgl. E. P. 602 446. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1313—16. Sept. Cambridge, Univ., Chem. Labor.)

DONLE. 980

Robert O. Sauer, W. J. Scheiber und E. M. Hadsell, Kohlenwasserstoffe als Nebenprodukte bei der Reaktion zwischen Methylchlorid und Silicium. Ungenügende Temp.-Kontrolle während der exothermen Rk. zwischen Si u. CH₃Cl führt zur Bldg. verschied. Nebenprodd. in den Methylchlorsilanen. Vff. haben durch sorgfältige fraktionierte Dest. u. Best. des hydrolysierbaren Chlorgeh. Menge u. Natur dieser Nebenprodd. untersucht. Durch die während der Rk. erfolgende therm. Zers. des CH₃Cl entstehen KW-stoffe, SiCl₄, HSiCl₃ u. CH₃SiHCl₂. Die letzten beiden Verbb. (Kp. 32° bzw. 41°) bilden den Vorlauf, in der Trimethylchlorsilan-Fraktion finden sich 2- u. 3-Methylpentan, die beide mit (CH₃)₃SiCl konstant sd. Gemische bilden. Azeotropismus zeigt auch das Gemisch SiCl₄—(CH₃)₃SiCl (Kp. 54,7°). In der Dimethyldichlorsilan-Fraktion sind als Verunreinigungen 2- u. 3-Methylhexan vorhanden, sie bilden mit (CH₃)₂SiCl₂ keine azeotropen Gemische. — Vff. vermuten weiter die Ggw. von Äthylchlorid in den Rk.-Gemischen, das mit SiCl₄ sowie mit (CH₃)₃SiCl bin. Azeotrope u. mit beiden zusammen wahrscheinlich aus term. Gemisch bildet. — Mit Cl₂ oder Chlf. gibt (CH₃)₃SiCl kein konstant sd. Gemisch, dagegen existiert ein solches bei SiCl₄ u. Chlf. (Kp.₇₃₂ 55,6°). (J. Amer. chem. Soc. 70. 4254—58. Dez. 1948. Schenectady, N.Y., Gen. Electric Res. Lab.)

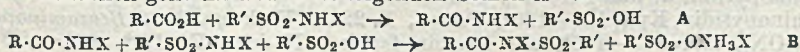
KRESZE. 980

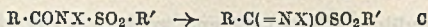
Richard N. Lewis, Einige neue Organosiliciumverbindungen. Dimethyläthylchlorsilan, C₄H₁₁ClSi, aus C₂H₅MgBr in Ae. u. Dimethyldichlorsilan, Kp. 89,2°. Daneben Dimethyldiäthylsilan u. Dimethyläthylbromsilan, C₄H₁₁BrSi, Kp. 110,0—110,4°. — Phenyldichlorsilan, C₆H₅Cl₂SiH, aus C₆H₅MgBr u. Trichlorsilan, Kp.₇₆₀ 184°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 717. März 1947. Schenectady, N.Y., General Electric Co.) PÖHLS. 980

S. B. Sengupta, P. Chakravarty und A. P. Dutta, Untersuchungen über die Darstellung von Monochlorbenzol. Vff. untersuchten die Bedingungen der Monochlorbenzol-(I)-Darst. aus Bzl. u. Cl-Gas. Optimale I-Ausbeute (60%) beim Einleiten von 11 g Cl₂/Min. in 500 g Bzl. für 1 Std. bei 58°; Katalysator 0,5% wasserfreies FeCl₃. Tabellen u. Kurven über die Abhängigkeit der Ausbeute von Katalysatormenge, Temp., Cl₂-Menge, Belichtung u. Rk.-Zeit sind gegeben. I-Ausbeute wächst gegenüber o- u. p-Dichlorbenzol (II) mit steigender FeCl₃-Konz. u. eingeleiteter Cl-Menge. Temp.-Erhöhung liefert mehr II. Belichtung hat keinen Einfluß.

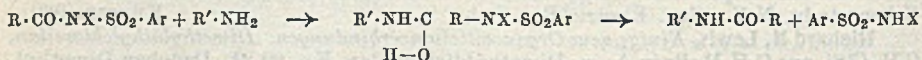
Versuche: In mit CaCl₂ getrocknetes Bzl. 79—81°, mit wasserfreiem FeCl₃ als Katalysator, wurde unter Rühren mit H₂SO₄ getrocknetes Cl₂ eingeleitet. Das Rk.-Prod. wurde mit W. von Fe-III u. HCl befreit, mit 2%ig. Na₂CO₃ u. mit W. gewaschen. Das getrocknete Prod. (CaCl₂) wurde fraktioniert: 78—125°; 126—160°; 160—184°. Bei 128 bis 134° reines I (131—133°), darüber höher chlorierte Derivv., hauptsächlich II. Die Rk. ist exotherm (Kühlung). (J. Indian chem. Soc., ind. News Edit. 11. 139—145. 1948. Calcutta, Standard pharmaceut. Works Ltd.) GOEBEL. 1010

P. Oxley und W. F. Short, Amidine. 3. Mitt. Darstellung substituierter Amidine aus Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalzen und N-Acylbenzolsulfonalkylamiden oder -aniliden. In der 2. Mitt. (J. chem. Soc. [London] 1946. 763) wurde gezeigt, daß bei der Darst. von Amidinen aus Carbonsäuren u. Sulfonamiden ein Austausch der funktionellen Gruppen zwischen den Reaktionsteilnehmern stattfindet unter Bldg. gemischter Imide R'·SO₂·NH·CO·R, die über ein Cyanid durch ein Ammoniumsulfonat in ein Amidiniumsulfonat übergeführt wurden. Carbonsäuren u. Sulfondialkylamide gaben nur Carbonsäuredialkylamide. Es wurde nun gefunden, daß Carbonsäuren u. N-monosubstituierte Sulfonamide (2 Mol) N,N'-disubstituierte Amidiniumsulfonate geben. Vermutlich geht die Rk. nach folgenden Stufen A—D:





Beweisend für die Rk.-Stufen C u. D ist der Befund, daß eine Anzahl substituierter gemischter Imide $R' \cdot SO_2 \cdot NX \cdot CO \cdot R$, aus einem Säurechlorid u. einem N-substituierten Sulfonamid leicht darstellbar, mit sulfonsauren Salzen von NH_3 , prim. u. sek. Aminen bei 200° unter Bldg. substituierter Amidine $R \cdot C(=NX) \cdot NYZ \cdot R' \cdot SO_2H$ reagieren. Außerdem entsteht bei der Umsetzung von N-p-Methylsulfonylbenzoylbenzolsulfonamid mit Ammoniumbenzolsulfonat bei 190—195°, der niedrigsten Temp., bei der noch ein Umsatz erfolgt, als Hauptprod. p-Cyanphenylmethylsulfon. Die Anwendung von sulfonsauren Salzen ist zweckmäßig, da sowohl die sulfonsauren Amidine als auch die freien Sulfonsäuren bei der hohen Temp. beständig, die Sulfonate weniger hygroskop. u. in der Schmelze lösl. sind. Normalerweise wird bei dieser Rk. nur ein Amidin gebildet, in wenigen Fällen dagegen wird das erwartete Amidin $C_6H_5 \cdot C(=NX) \cdot NHY$ durch Disproportionierung zum Teil in die Amidine $C_6H_5 \cdot C(=NX) \cdot NHX$ u. $C_6H_5 \cdot C(=NY) \cdot NHY$ übergeführt. So gibt z. B. N-Methyl-N'-n-amylobenzamidiniumbenzolsulfonat, auf 200° erhitzt, zu 30% ein Gemisch aus den Benzolsulfonaten des N.N'-Dimethylbenzamidins u. des N.N'-Di-n-amylobenzamidins. Das gleiche Gemisch entsteht, wenn N-Benzoylbenzolsulfonmethylamid (I) mit n-Amylammoniumbenzolsulfonat auf 200° erhitzt wird. I gibt auch mit Benzylammoniumchlorid u. Phenylammonium-p-toluolsulfonat ein Gemisch von Amidinen. Hier tritt jedoch keine Disproportionierung der Amidinsalze ein, denn das N-Benzyl-N'-methylbenzamidinhydrochlorid bzw. -p-toluolsulfonat u. das N-Phenyl-N'-methylbenzamidinbenzolsulfonat sind bei 200° beständige Verbindungen. Vermutlich wird I, z. B. im Falle des Benzylammoniumchlorids, durch Benzylamin (aus dem Hydrochlorid durch Dissoziation entstanden) in Benzbenzylamid u. Benzolsulfonmethylamid übergeführt. Diese geben in Ggw. einer Säure, entweder N-Benzoylbenzolsulfonbenzylamid u. ein Methylammoniumsalz, oder I u. ein Benzylammoniumsalz. Beide gemischte Imide können dann mit je einem der Ammoniumsalze unter Bldg. entsprechender Amidine reagieren. Wahrscheinlich findet bei der Spaltung eines gemischten Imids durch ein Amin Anlagerung der Aminogruppe an die Carbonylgruppe statt.

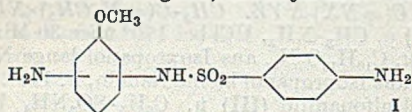


Versuche: N.N'-Dimethylbenzamidin, aus Benzoesäure u. Benzolsulfonmethylamid bei 235° mit exothermer Rk., Extraktion der wss. alkal. Lsg. mit $CHCl_3$, Kp.₁₁ 127—128°. Aus Bzl.-P.-Ac., F. 81°, Ausbeute 82%. Als Nebenprod. Benzmethylamid Kp.₂ 126—128°, F. 78—79°. Oder aus Benzmethylamid u. wasserfreier Benzolsulfonsäure bei 225° über 30 Min., F. 81°, Ausbeute 48%. Als Nebenprod. Benzoesäure. Oder aus Benzmethylamid, Benzolsulfonmethylamid u. Benzolsulfonsäure bei 220 bis 225° über 30 Min., F. 81°, Ausbeute 94%. Benzolsulfonat, F. 104°. Oder aus Dibenzoylmethylamin u. Methylammoniumbenzolsulfonat bei 210° über 1 Std., Ausbeute 47%. Pikrat, F. 172—173°. — Darst. von N-Acylbenzolsulfonalkylamiden u. N-Acylbenzolsulfonaniliden. N-Acetylbenzolsulfonmethylamid, $C_9H_{11}O_3NS$, aus Benzolsulfonmethylamid-Na (aus Benzolsulfonmethylamid in Isopropanol mit Ätznatron in sd. Methanol, Ausbeute 96%) u. Acetylchlorid in sd. Bzl., farbloses Öl, Kp._{0,7} 130°. — N-Acetylbenzolsulfonanilid, aus Benzolsulfonanilid u. Acetylchlorid in Pyridin bei 90°. Aus 80%ig. A. Platten, F. 115,5°. — N-Benzoylbenzolsulfonmethylamid, $C_{14}H_{13}O_3NS$ (I), aus Benzolsulfonmethylamid u. Benzoylchlorid in Pyridin bei 90° über 14 Std., farbloses Öl, Kp.₂ 200°. Aus Methanol farblose Platten, F. 89,5°. Ausbeute 90%. — N-Benzoyl-p-toluolsulfonäthylamid, $C_{16}H_{17}O_3NS$, aus p-Toluolsulfonäthylamid u. Benzoylchlorid in Pyridin. Aus Methanol farblose Prismen, F. 51°. — N-Benzoyl-p-toluolsulfonanilid, aus p-Toluolsulfochlorid u. Anilin in Pyridin unter 60° u. anschließender Benzoylierung. Aus A. farblose Prismen, F. 150—151°. Ausbeute 69,5%. — N-Benzoylbenzolsulfon-2-pyridylamid, $C_{18}H_{14}O_3N_2S$, aus Benzolsulfon-2-pyridylamid-K (aus Benzolsulfon-2-pyridylamid u. Kaliumhydrogel in Methanol u. Ausfällen mit Isopropanol. Ausbeute 97%) u. Benzoylchlorid in sd. Bzl., farblose Platten, F. 175—176°. — Aufspaltung von I durch Amine. I u. Anilin auf 245—250° über 30' erhitzt geben als Reaktionsprod. N-Phenyl-N'-methylbenzamidin, F. 133°, Benzolsulfonmethylamid u. Benz-anilid, F. 163°. I u. Benzylamin geben Benzolsulfonmethylamid u. Benzbenzylamid, aus Bzl. PAc. F. 105°. I u. 2-Aminopyridin-p-toluolsulfonat, $C_{12}H_{11}O_3N_2S$, F. 133° (aus 2-Aminopyridin u. wasserfreier p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol) geben Fraktion 1. 2-Aminopyridin, Kp.₁₁ 100—120°, Pikrat, F. 223°. Fraktion 2. 2-Benzaminopyridin, $C_{12}H_{10}ON_2$, Kp.₁ 143—145°, aus Ligroin farblose Nadeln, F. 81,5°, Pikrat, F. 199°.

Benzolsulfonat, $C_{18}H_{10}O_3N_2S$, F. 130°. — Darst. von Amidinen aus *N*-Acylbenzolsulfonalkylamiden u. *N*-Acylbenzolsulfonaniliden. *N*-Methyl-*N*'-*n*-amylbenzamidin, aus I u. *n*-Amylammonium-p-toluolsulfonat bei 200° über 50 Min., Kp.₇ 157—159°, Ausbeute 60%. Pikrat, $C_{19}H_{23}O_7N_5$, F. 109°. Als Nebenprodd. *N*.*N*'-Dimethylbenzamidin, F. 81°, u. *N*.*N*'-Di-*n*-amylbenzamidin, $C_{17}H_{28}N_2$, Kp.₇ 176—177°. Pikrat, $C_{23}H_{31}O_7N_5$, F. 83°. — *N*-Benzyl-*N*'-methylbenzamidin, aus I u. Benzylammoniumchlorid bei 200° über 40 Min. Pikrat, $C_{21}H_{19}O_7N_5$, F. 121,5—122°. Als Nebenprod. *N*.*N*'-Dibenzylamidin. Ausbeute 29%. Pikrat, $C_{27}H_{23}O_7N_5$, F. 145°. — *N*-Phenyl-*N*'-methylbenzamidin, aus I u. Anilinp-toluolsulfonat bei 155—160° über 1 Std., F. 135°. Pikrat, F. 168—169°. Benzolsulfonat, F. 143°. Daneben *N*.*N*'-Diphenylbenzamidin, F. 147°. Ausbeute 40%. Oder aus *N*-Benzoyl-p-toluolsulfonanilid u. Methylammoniumbenzolsulfonat mit exothermer Rk. bei 225° über 15 Min., aus Bzl. F. 135°. Daneben *N*.*N*'-Dimethylbenzamidin, Kp.₁ 74—76°, F. 80—81°, Ausbeute 7%; u. *N*.*N*'-Diphenylbenzamidin, F. 147°, Ausbeute 22%. — *N*-Phenylbenzamidin, aus *N*-Benzoyl-p-toluolsulfonanilid u. Ammonium-p-toluolsulfonat bei 225° über 30 Min. Aus Ligroin, F. 116°. Daneben *N*.*N*'-Diphenylbenzamidin, F. 146—147°. Ausbeute 8,5%. — *N*-2-Pyridyl-*N*'-methylbenzamidin, $C_{13}H_{11}N_3$, aus *N*-Benzoylsulfon-2-pyridylamid u. Methylammoniumbenzolsulfonat bei 197° über 1 Std., Kp.₂₃ 180—182°, aus Ligroin, farblose rhomb. Kristalle, Ausbeute 58,5%. Pikrat, $C_{10}H_{10}O_7N_6$, aus Methanol rechtwinklige Platten. — *N*.*N*'-Di-2-pyridylbenzamidin, $C_{17}H_{14}N_4$, aus *N*-Benzoylsulfon-2-pyridylamid, 2-Aminopyridinbenzolsulfonat u. Benzolsulfonsäure bei 200° über 1 Std., F. 175°, Ausbeute 17,5%. Daneben 2-Benzolsulfonamidopyridin. F. 173—174°, Ausbeute 46%; u. 2-Benzamidopyridin, aus PAe., F. 81,5°. — Weitere Amidine, *R*.*C*(=NX)NYZ. $CH_3 \cdot C(=N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$, aus *N*-Acetylsulfonmethylamid (II) u. $CH_3 \cdot NH_2$, HCl bei 170° über 30 Min., Kp.₁₀ 75°, F. 38—40°. Ausbeute 24%. Pikrat, $C_{10}H_{13}O_3N_5$, aus Isopropanol lange Nadeln, F. 132,5°, *p*-Toluolsulfonat, $C_{18}H_{18}O_3N_2S$, aus Isopropanol kleine Nadeln, F. 119°. — $CH_3 \cdot C(=N \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$, aus *N*-Acetylsulfonanilid (III) u. $C_6H_5 \cdot SO_3NH_4$ bei 200° über 30 Min. Ausbeute 19%. Pikrat, F. 188°. Als Nebenprod. $CH_3 \cdot C(=N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 131—132°, Ausbeute 70%. — $CH_3 \cdot C(=N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus III u. $p \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, $H_2N \cdot C_2H_5$ bei 180° über 30 Min., aus Ligroin, F. 132,5°. Ausbeute 57%. Pikrat, F. 171°. — $C_6H_5 \cdot C(=N \cdot CH_3) \cdot NH_2$, aus I u. $C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot NH_4$ bei 225° über 15 Min. Ausbeute 93%. Pikrat, F. 130—131°. Benzolsulfonat, $C_{14}H_{10}O_3N_2S$, F. 129°. Oder aus I u. Ammoniumsulfat bei 225° über 40 Min. Ausbeute 46%. Pikrat, F. 130—131°. — $C_6H_5 \cdot C(=N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$, aus I u. $C_6H_5 \cdot SO_3H$, $H_2N \cdot CH_3$ bei 235° über 30 Min., Kp.₁₁ 127—128°, F. 81°. Ausbeute 97%. Pikrat, F. 172°, Sulfamat, $C_9H_{15}O_3N_3S$, lange Prismen, F. 159°. — $C_6H_5 \cdot C(=N \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$, aus I u. $C_6H_5 \cdot SO_3H$, $HN(CH_3)_2$ bei 200° über 15 Min., Kp.₁₁ 106—107°. Ausbeute 60,5%. Pikrat, F. 137,5°. Benzolsulfonat, $C_{10}H_{20}O_3N_2S$, F. 156,5°. — $C_6H_5 \cdot C(=N \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$, aus I u. $(CH_3)_2NH$, HCl, Kp.₂ 83°. Ausbeute 62%. Pikrat, F. 137,5°. — $C_6H_5 \cdot C(=N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$, $C_{10}H_{14}N_2$, aus I u. $C_2H_5NH_2$, HCl bei 220° (30 Min.), Kp.₉ 124—129°, F. 63°. Ausbeute 86,5%. Pikrat, $C_{16}H_{17}O_7N_5$, F. 168,5—169°. — $C_6H_5 \cdot C(=N \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$, aus I u. $p \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, $HN \cdot C_2H_5(CH_3)$, Kp.₁₃ 115—117°. Ausbeute 65%. Pikrat, $C_{17}H_{19}O_7N_5$, F. 101°. Benzolsulfonat, $C_{17}H_{22}O_3N_2S$, F. 121,5—122°. — $C_6H_5 \cdot C(=NCH_3) \cdot NH \cdot C_3H_7-n$, aus I u. $p \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, $H_2N \cdot C_3H_7-n$, $C_{10}H_{17}O_3NS$, (aus Isopropanol, Platten, F. 139—139,5°) bei 205° (60 Min.) Kp.₁₁ 137°, Ausbeute 74%. Pikrat, $C_{17}H_{19}O_7N_5$, F. 138°. — $C_6H_5 \cdot C(=NCH_3) \cdot NH \cdot C_3H_7-iso$, aus I u. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, $H_2N \cdot C_3H_7-iso$, $C_{10}H_{17}O_3NS$, (Stäbchen, F. 128°), Kp.₁₁ 119°. Ausbeute 45,5%. Pikrat, F. 174°. Benzolsulfonat, $C_{17}H_{22}O_3N_2S$, F. 161—161,5°. $C_6H_5 \cdot C(=NH)N \cdot (C_2H_5)_2$, aus I u. $C_6H_5 \cdot SO_3H$, $HN(C_2H_5)_2$ bei 200—205° (20 Min.), Kp.₁₅ 124°. Ausbeute 62%. Pikrat, $C_{18}H_{21}O_7N_5$, F. 150°. Benzolsulfonat, $C_{18}H_{24}O_3N_2S$, F. 114°. — $C_6H_5 \cdot C(=NCH_3) \cdot N \langle (CH_2)_4 \rangle CH_2$, aus I u. $C_6H_5 \cdot SO_3H$, $HN \langle (CH_2)_4 \rangle CH_2$, $C_{11}H_{17}O_3NS$, (aus Aceton hygroskop. Prismen, F. 88°) bei 200° (30 Min.), Kp.₁₁ 153 bis 155°. Ausbeute 54%. Pikrat, $C_{19}H_{21}O_7N_5$, F. 143°. Benzolsulfonat, $C_{19}H_{24}O_3N_2S$, F. 166°. — $C_6H_5 \cdot C(=NC_2H_5)NH_2$, aus *N*-Benzoyl-p-toluolsulfonäthylamid (IV) u. $C_6H_5 \cdot SO_3NH_2$ bei 225° (15 Min.). Ausbeute 82%. Pikrat, $C_{15}H_{19}O_7N_5$, F. 145°. Benzolsulfonat, $C_{15}H_{18}O_3N_2S$, F. 162,5—163°. — $C_6H_5 \cdot C(=NC_2H_5) \cdot NH \cdot C_2H_5$, $C_{11}H_{16}N_2$, aus IV u. $C_6H_5 \cdot SO_3H$, $H_2N \cdot C_2H_5$ bei 210° (15 Min.) Kp.₁ 102—104°, sehr hygroskop., F. 72°. Ausbeute 82%. Pikrat, $C_{17}H_{19}O_7N_5$, F. 185°. *N*-Benzoyl-*N*.*N*'-diäthylbenzamidin, $C_{18}H_{20}ON_2$, F. 91°. — $C_6H_5 \cdot C(=N \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3)_2$, aus IV u. $C_6H_5 \cdot SO_3H$, $HN(CH_3)_2$ bei 220—240° (15 Min.), Kp.₁₂ 130°. Ausbeute 54,5%. Pikrat, $C_{17}H_{19}O_7N_5$, F. 120,5°. Benzolsulfonat, $C_{17}H_{22}O_3N_2S$, F. 138°. — $C_6H_5 \cdot C(=NC_2H_5) \cdot N(CH_3)C_2H_5$, aus IV u. $C_6H_5 \cdot SO_3H$, $HN(CH_3)C_2H_5$ bei 210° (40 Min.), Kp.₁₁ 112°. Ausbeute 53%. Pikrat, $C_{18}H_{21}O_7N_5$, F. 103,5—104°. — $C_6H_5 \cdot C(=NC_2H_5) \cdot N(C_2H_5)_2$, aus IV u. $C_6H_5 \cdot SO_3H$, $HN(C_2H_5)_2$ bei 225° (30 Min.), Kp.₁₁ 121°. Ausbeute 49%. Pikrat, $C_{19}H_{23}O_7N_5$, F. 102°

Benzolsulfonat, $C_{10}H_{20}O_3N_2S$, F. 104—105°. — $C_6H_5 \cdot C(=NC_6H_5 \cdot NH_2)$ aus N-Benzoyl-p-toluolsulfonanilid (V) u. p- $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3NH_2$ bei 225° (30 Min.). F. 116°, Ausbeute 27%. — $C_6H_5 \cdot C(=N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_3$, aus V u. $C_6H_5 \cdot SO_3H$, H_2NCH_3 bei 225° (15 Min.), F. 135°. Ausbeute 38%. *Pikrat*, F. 169°. — $C_6H_5 \cdot C(=NC_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus V u. p- $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, $H_2N \cdot C_6H_5$ bei 190° (30 Min.), F. 147°, Ausbeute 95%. *Pikrat* F. 221°. — *Erhitzen einiger Amidinsalze*. N-Methyl-N'-n-amybenzamidin (aus Benz-methylamid-imidchlorid u. n-Amylin in Ae.)-benzolsulfonat, 1 Std. auf 200° erhitzt, gibt als Reaktionsprodd.: N-Methyl-N'-n-amybenzamidin, Kp._{0,3} 92°, F. 39 bis 40°. Ausbeute 74%. N,N'-Dimethylbenzamidin, F. 80—81°, *Pikrat*, F. 172—173°. Ausbeute 11%. N,N'-Di-n-amybenzamidin, *Pikrat*, F. 80—83°. Ausbeute 9%. — N-Benzyl-N'-methylbenzamidin, (aus Benzmethylamidimidchlorid mit Benzylamin in Ae.) aus Ligroin Nadeln, F. 173°. *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{17}N_2Cl$, F. 180,5—181°. *Toluolsulfonat*, $C_{22}H_{24}O_3N_2Cl$, F. 123°. Beide Salze erleiden, auf 200° erhitzt, keine Veränderung. — N-Phenyl-N'-methylbenzamidin, (aus Benzmethylamidimidchlorid u. Anilin mit 80%ig. Ausbeute). *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{15}N_2Cl$, aus Isopropanol farbloses Pulver, F. 213°. *Benzolsulfonat*, $C_{20}H_{20}O_3N_2S$, F. 143°, erleidet bei 200° keine Veränderung. — Methylbenzolsulfonat u. Ammoniumbenzolsulfonat geben bei 225° Methylammoniumbenzolsulfonat, $C_8H_{11}O_3NS$, aus Isopropanol, F. 165°. Methyl-p-toluolsulfonat u. Äthylammoniumchlorid zusammen auf 120—150° erhitzt geben Chlormethyl u. Äthylammonium-p-toluolsulfonat. $C_9H_{15}O_3NS$, aus Isopropanol, Nadeln, F. 118°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 382—89. März.) PÖHL'S. 1090

Frank H. Bergeim, Kathryn Losee und W. A. Lott, *Aminosulfanilanisidine*. Nach bekannten Methoden wurden isomere Aminosulfanilanisidine der allg. Formel I hergestellt u. auf ihre *Antimalaria*-Wirkg. geprüft. Bemerkenswerte Wirkungen wurden nicht festgestellt.



Versuche: Kondensation von substituierten Benzolsulfochloriden, z. B. 4-Acetylamino-benzolsulfochlorid (I) mit arom. Aminen: 4-(N⁴-Acetylsulfanilamido)-3-nitroanisol (II), $C_{15}H_{15}O_6N_3S$, aus I u. 4-Amino-3-nitroanisol in Pyridin bei 50°. Aus 50%ig. A., F. 173—174°. Ausbeute 75%. In gleicher Weise: 4-(N⁴-Acetylsulfanilamido)-3-nitrophenetol (III), $C_{16}H_{17}O_6N_3S$, aus I u. 3-Nitro-4-aminophenetol, F. 154 bis 155°. Ausbeute 50%. — 4-(N⁴-Acetylsulfanilamido)-3-nitrotoluol (IV), $C_{15}H_{15}O_5N_3S$, aus I u. 3-Nitro-4-aminotoluol, F. 173—175°. Ausbeute 86%. — 4-Acetamino-3-(p-toluenylsulfonamido)-anisol (V), $C_{15}H_{15}O_6N_3S$, aus 4-Acetamino-3-aminoanisol u. p-Nitrobenzolsulfochlorid, F. 183—185°. Ausbeute 68%. — 4-Nitro-3-(p-toluenylsulfonamido)-anisol (VI), $C_{14}H_{14}O_5N_2S$, aus p-Toluolsulfochlorid u. 3-Amino-4-nitroanisol, F. 134—135°. Ausbeute 79%. — 2-Acetamino-4-(N⁴-acetylsulfanilamido)-anisol (VII), $C_{17}H_{19}O_6N_3S$, aus I u. 2-Acetamino-4-aminoanisol, F. 242—244°. Ausbeute 72%. — 2-Acetamino-5-(N⁴-acetylsulfanilamido)-anisol (VIII), $C_{17}H_{19}O_6N_3S$, aus I u. 2-Acetamino-5-aminoanisol, F. 207—209°. Ausbeute 66%. — 4-(N⁴-Acetylsulfanilamido)-3-dimethylaminoanisol (IX), $C_{17}H_{21}O_4N_3S$, aus I u. 4-Amino-3-dimethylaminoanisol (aus 4-Acetamino-3-aminoanisol mit Dimethylsulfat u. anschließender Verseifung mit einer sd. Mischung aus 10% HCl u. 95% A. 1:1), Kp._{3,5} 175,5°. Ausbeute 52%. — 3-(N⁴-Acetylsulfanilamido)-4-dimethylaminoanisol (X), $C_{17}H_{21}O_4N_3S$, aus 4-Dimethylamino-3-aminoanisol u. I, F. 157°. Ausbeute 70%. — 2- oder 4-(N⁴-Acetylsulfanilamido)-5-diäthylaminophenetol (XI), $C_{20}H_{27}O_4N_3S$, aus I u. 2- oder 4-Amino-5-diäthylaminophenetol (aus m-Diäthylaminophenetol u. diazotiertem Sulfanilamid mit anschließender Red. der Azoverb.), F. 179,5—181°. Ausbeute 54%. — 4-(4-Methoxy-3-nitrophenylsulfonamido)-3-nitroanisol (XII), $C_{14}H_{13}O_6N_3S$, aus 4-Methoxy-3-nitrobenzolsulfochlorid u. 4-Amino-3-nitroanisol, F. 150—152°. Ausbeute 66%. — 4-Äthylsulfonamido-3-nitroanisol, $C_9H_{12}O_5N_2S$, durch Kondensation von Äthylsulfochlorid mit II; F. 92—93°. Ausbeute 21%. — Verseifung der Acetylsulfanilamidoverbindungen: 3-Nitro-4-sulfanilamidoanisol (XIII), $C_{13}H_{15}O_5N_3S$, aus II in sd. 10%ig. HCl u. 95% A. 1:1, aus 95% A., F. 118—119°. Ausbeute 97%. — 3-Nitro-5-sulfanilamidoanisol (XIV), $C_{13}H_{15}O_5N_3S$, aus 3-Nitro-5-aminoanisol u. I mit anschließender Verseifung; F. 205—206°. Ausbeute 51%. — 5-Nitro-2-sulfanilamidoanisol, $C_{13}H_{13}O_5N_3S$, aus 2-Amino-5-nitroanisol u. I mit anschließender Verseifung; F. 173—174°. Ausbeute 41%. — 3-Nitro-4-sulfanilamidophenetol, $C_{14}H_{15}O_5N_3S$, aus III, F. 116°. Ausbeute 20%. — 3-Nitro-4-sulfanilamidotoluol, $C_{13}H_{13}O_4N_3S$, aus IV, F. 170—171°. Ausbeute 62%. — 4-Dimethylamino-3-sulfanilamidoanisol, $C_{15}H_{19}O_3N_3S$, aus X durch Verseifen mit sd. 10%ig. NaOH; F. 128,5 bis 129,5°. Ausbeute 90%. — 2-Amino-4-sulfanilamidoanisol, $C_{13}H_{15}O_3N_3S$, aus VII; F. 172—173°. Ausbeute 56%. — 2-Amino-5-sulfanilamidoanisol, $C_{13}H_{15}O_3N_3S$, aus VIII, F. 151—152°. Ausbeute 50%. — 3-Dimethylamino-4-sulfanilamidoanisol,

$C_{15}H_{10}O_3N_3S$, aus IX, F. 163—164°. Ausbeute 85%. — 5-Diäthylamino-2-oder 4-sulfanilamidophenetol, $C_{15}H_{25}O_3N_3S$ aus XI, F. 183—184°. Ausbeute 77%. — 3,4-Disulfanilamidoanisol, $C_{19}H_{20}O_6N_4S_2$, durch Verseifen der Diacetylverb., (hergestellt durch Kondensation von I mit XV), F. 110,5—111,5°. Ausbeute 27%. — 3-Äthylsulfonamido-4-sulfanilamidoanisol, $C_{16}H_{19}O_5N_3S_2$, durch Kondensation von Äthylsulfochlorid mit 4-(N⁴-Acetylsulfanilamido)-3-aminoanisol mit nachfolgender Verseifung, F. 161—162°. Ausbeute 32%. — 4-Sulfanilamidoanisol, $C_{13}H_{14}O_3N_3S$, F. 188—189°. Ausbeute 21%. — 4-Amino-3-sulfanilamidoanisol, $C_{13}H_{15}O_3N_3S$, durch Verseifen der 4-Acetylverb., F. 178 bis 179°. Ausbeute 47%. Red. der Nitrosulfonamide: 4-(N⁴-Acetylsulfanilamido)-3-aminoanisol (XV), $C_{15}H_{17}O_4N_3S$, aus II (0,6 Mol) durch Red. mit Eisenpulver (3,6 Mol) in sd. A. u. 18%ig. HCl (auf 1000 cm³ A. 40 cm³ HCl); aus 30%ig. A., F. 172—173°. Ausbeute 84,8%. Acetylverb., $C_{17}H_{19}O_6N_3S$, aus XV (0,05 Mol) u. Essigsäureanhydrid (0,5 Mol) bei 90°; aus Aceton-A., F. 202—204°. Ausbeute 90%. — 4-Acetamino-3-sulfanilamidoanisol, $C_{15}H_{17}O_4N_3S$, aus V durch katalyt. Red. der Nitrogruppe in 95% A. in Ggw. von Platinoxyd; aus A., 137—139°. Ausbeute 73%. — 3-Amino-4-sulfanilamidoanisol (XVI), $C_{13}H_{15}O_3N_3S$, durch Red. von XIII (0,3 Mol) in sd. Eisessig mit Eisenpulver (1,8 Mol); aus A., F. 194—195°. Ausbeute 40%. — 3-Amino-5-sulfanilamidoanisol, $C_{13}H_{15}O_3N_3S$, durch Red. von XIV mit Eisen in Eisessig; F. 132,5—133°. Ausbeute 70%. — 5-Amino-2-sulfanilamidoanisol, $C_{13}H_{15}O_3N_3S$, F. 186—188°. Ausbeute 42%. — 4-Amino-2-sulfanilamidoanisol, $C_{13}H_{15}O_3N_3S$, durch Red. von 4-Nitro-2-sulfanilamidoanisol, $C_{13}H_{13}O_3N_3S$, (F. 187—188°. Ausbeute 17%), F. 231—232°. Ausbeute 62%. — 3-Amino-4-sulfanilamidophenetol, $C_{14}H_{17}O_3N_3S$, F. 244—245°. Ausbeute 58%. — 3-Amino-4-sulfanilamidotoluol, $C_{13}H_{15}O_2N_3S$, F. 216—217°. Ausbeute 50%. — 3-Amino-4-(3-amino-4-methoxyphenylsulfonamido)-anisol, $C_{14}H_{17}O_4N_3S$, durch Red. von XII in sd. Eisessig mit Eisenpulver, F. 119—121°. Ausbeute 35%. — 3-Succinoylamino-4-(N⁴-succinoylsulfanilamido)-anisol, $C_{21}H_{23}O_9N_3S$, aus XVI u. Bernsteinsäureanhydrid in sd. Dioxan über 5 Std.; F. 151—155° (Zers.), Ausbeute 20%. — 3-Amino-4-sulfanilamidoanisol-bis-acetaldehydbisulfatnatrium, $C_{17}H_{21}O_9N_3S_2Na_2$, 4 H₂O, aus XVI u. Acetaldehydbisulfatnatrium in W. bei 90°. Ausbeute 58%. — 3-Amino-4-dimethylaminoanisolhydrochlorid, $C_9H_{11}ON_2$, HCl, durch katalyt. Red. der 3-Nitroverb. in Ggw. von Pd-Kohle. Aus A., F. 131—132°. Ausbeute 93%. Dihydrochlorid, F. 192 bis 193°. 3-Amino-4-dimethylaminoanisol, Kp.₃ 124—130°. — 2-Acetamino-4-aminoanisol, $C_9H_{12}O_2N_2$, durch katalyt. Red. der 4-Nitroverb. F. 107—108°. Ausbeute 63%. — 3,4-Diaminoanisol, $C_7H_{10}ON_2$, durch Red. von 4-Amino-3-nitroanisol mit SnCl₂ in HCl; F. 47,5—48°, Kp.₁₁ 167—170°. Dihydrochlorid, $C_7H_{12}ON_2Cl_2$, F. 188° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 69. 583—87. März 1947. New Brunswick, N. J.)

PÖHLS. 1090

Philip Weiss, Darstellung von 2-Methyl-4-methoxy-5-isopropylpropiophenon und 2-Methyl-4-methoxy-5-isopropylphenyläthylcarbinol. 2-Methyl-4-methoxy-5-isopropylpropiophenon, $C_{14}H_{20}O_2$, Kp.₂₀ 169—171°, durch Alkylierung mittels Dimethylsulfat von 27,8 g (0,13 m) 2-Methyl-4-oxy-5-isopropylpropiophenon, das seinerseits durch FRIESsche Verschiebung aus 2-Isopropyl-5-methylphenylpropionat erhalten worden war, Ausbeute bei Methylierung 21 g. — 2-Methyl-4-methoxy-5-isopropylphenyläthylcarbinol, $C_{14}H_{22}O_2$, Kp.₈ 156—159°, durch Red. von 19,8 g (0,09 mol.) 2-Methyl-4-methoxy-5-isopropylpropiophenon in 150 cm³ A. mit 14,5 g (0,63 m) langsam durch den Kühler zugesetztem Na, Ausbeute 13,2 g. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3524. Okt. 1948. New York, Univ., Dep. of Chem.)

HELLMANN. 1180

G. C. Amin und N. M. Shah, 2,3-Dioxyacetophenon. Die Mischung von 50 g Hydrochinon-diacetat u. 116 g AlCl₃ wird 3 Std. auf 160—165° erhitzt u. anschließend mit Eis u. HCl behandelt. 2,3-Dioxyacetophenon wird in 64—77%ig. Ausbeute erhalten. Grüne seidige Nadeln vom F. 202—203° aus Wasser. (Org. Syntheses 28. 42—43. 1948.)

HELLMANN. 1180

G. A. Swan, Die Spaltung nicht enolisierbarer Ketone durch Kalium-tert.-butylat. Wenn Benzophenon (I) mit einer Ae.-Lsg. von 3 Moll. Kalium-tert.-butylat (III) u. 1 Mol. W. unter Rückfluß gekocht wird, spaltet es sich in Benzoesäure (III) u. (wahrscheinlich) Benzol; daneben entsteht etwas Triphenylcarbinol (IV). Die Rk. findet auch in Dioxan (V), Bzl. oder Pyridin auf dem W.-Bade statt, nicht aber in tert.-Butanol (VI). 21 Vers. ergaben folgendes (Tabelle s. Original): Bei Abwesenheit von W. u. mit 3,1 Moll. II ist die Ausbeute an III gering; sie erreicht bei 1—1,2 Moll. W. ein Maximum (90%), um bei größeren Mengen wieder zu fallen. Sie sinkt ebenfalls, wenn weniger als 3 Moll. II angewandt werden. In Ggw. von 1 Mol. VI u. 1 Mol. W. fällt der Betrag an III in Ae.-Lsg. von 90 auf 50%; in V-Lsg. wird er aber nur von 90 auf 85% vermindert; mit 3 Moll. VI in Ae. werden nur noch 17% III erhalten. — Gewöhnlich wurde 12—17 Std. gekocht, aber nach 2 Std. schon waren die Ausbeuten fast ebenso groß. K-Phenolat u. Al-tert.-butylat reagier-

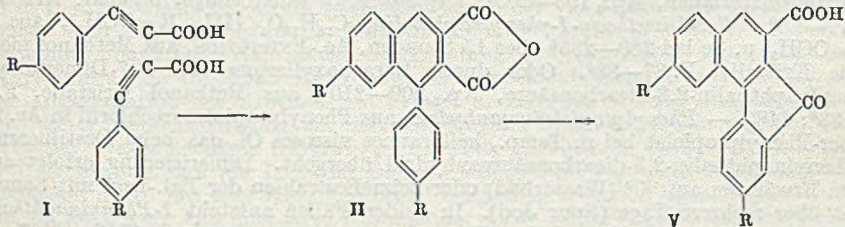
ten nicht. — Vff. nehmen an, daß sich $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ an das C-Atom der Ketogruppe von I anlagert, so daß ein neues Anion mit der formelmäßig am O-Atom der früheren Ketogruppe lokalisierten negativen Ladung entsteht. Dieses Anion kann dann in $-\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ u. C_6H_5- zerfallen, so daß sich das Auftreten von III u. Bzl. erklärt. II spaltet auch unsymm. Ketone auf. Hier gilt die Regel, daß der stärker elektronenziehende Teil vorwiegend in ein Benzol, der andere aber in eine Benzoesäure übergeht.

Versuche: VI wurde 12 Std. über BaO rückflußerhitzt u. unmittelbar vor Gebrauch destilliert. 0,2 g K wurden in 6 cm³ VI gelöst. Nach Abdest. des VI wurden die Reste durch 15 Min. Erhitzen (150°, 12 Torr) entfernt. Nach Zugabe von I (0,3 g)-Lsg. mit einer bestimmten Menge W. u. /oder VI wurde rückflußerhitzt u. dann mit W. versetzt. — Bei Verwendung von Ae. wurde die Ae.-Schicht abgetrennt, die alkal. Schicht noch einmal ausgeäthert u. dann mit HCl angesäuert. Ae.-Extraktion gab praktisch reine Benzoesäure (III). Bei den Verss. mit 90% III bestand der Ae.-Rückstand (von den alkal. Lsgg.) nach Waschen mit PAe. aus 40 mg reinem Triphenylcarbinol (IV), $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}$, F. 162°. — Die anderen Ketone wurden mit II aus 0,2 g K in 5 cm³ V 13 Std. auf dem W.-Bade erhitzt: 0,56 g 4,4'-Dibrom-I gaben 0,26 g *p*-Brom-III. — 0,4 g 4,4'-Dimethoxy-I: 0,20 g Anissäure (VII). — 0,44 g 4,4'-Bisdimethylamino-I: 90 mg *p*-Dimethylamino-III (isoliert durch Chlf.-Extraktion nach Ansäuern mit Essigsäure). — 0,42 g 4-Brom-I: 0,19 g Gemisch von III mit 20% 4-Brom-III. — 0,35 g 4-Methoxy-I (17 Std.): 0,2 g Gemisch von III mit 53% VII. — 0,32 g Xanthon: 0,31 g *o*-Phenoxy-III, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$, gelbliche Tafeln aus Bzl.-PAe., F. 112—113°. — 0,26 g Trimethylacetophenon (16 Std.): 50 mg Trimethyl-essigsäure. — 0,15 g Anthrachinon, in 12 cm³ warmem Toluol gelöst, schnell abgekühlt mit 30 mg W. in 4 cm³ Ae. vermischt u. 15 Std. im Bad von 120—130° erhitzt: 0,13 g rohe, Säure, daraus durch Umlösen aus Bzl.-PAe. 10 mg Phthalsäure u. 80 mg III. — 0,3 g Acetophenon blieben unverändert. — 0,71 g Hexamethylacetone in 13 cm³ Ae. mit 100 mg W. 44 Std. mit II aus 0,63 g K rückflußerhitzt: 0,41 g unverändert u. Spur saures Öl. Mit V als Lösungsm. keine Verbesserung. — 0,3 g Benzil in 4 cm³ Ae., 44 Std.: 0,27 g Rohprod., daraus 0,18 g Benzilsäure (aus Bzl.). — Benzoesäure-tert.-butylester wurde unter den Versuchsbedingungen (s. o.) zu III verseift. — 0,3 g I, in 4 cm³ Ae. 13 Std. mit K-Äthylat aus 0,2 g K gekocht, gab 0,25 g Benzhydryl; ähnlich wirkte K-Isopropylat. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1408—12. Sept. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.) LEHMSTEDT. 1210

F. M. Dean und Alexander Robertson, *Oxy-carbonylverbindungen*. 13. Mitt. *Erweiterung der Wolffschen Umlagerung*. Zur Darst. von α -alkyl-substituierten Säuren benutzen Vff. folgenden Weg: Nach der ARNDT-Rk. wurden aus Säurechloriden mit Diazoäthan (I), Diazo-n-propan (II) oder Diazo-n-butan (III) die entsprechenden *Diazoketone* (A) dargestellt u. diese der WOLFFSchen Umlagerung zu den α -alkyl-substituierten Säureamiden (B) unterworfen. I, II u. III wurden nach der Meth. von ADAMSON u. KENNER C. 1938. 1. 2153) geworren. — Die A waren in den meisten Fällen Öle u. enthielten noch Nebenprodd. (z. B. Chloroketone), die sich aber auch durch Chromatographieren nicht abtrennen ließen. Die Ausbeuten an den B lagen zwischen 10 u. 30%, daneben trat bei den hypothet. Zwischenprodd. $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{R}_1) =$ Polymerisation ein, die in der Reihenfolge $\text{R}_1 = \text{Alkyl} < \text{H} < \text{COCH}_3$ u. $\text{COOC}_2\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_5$ an Bedeutung gewann. — 1-[*p*-Nitrobenzoyl]-diazooäthan $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$, aus *p*-Nitrobenzoylchlorid in Ae. mit I bei $\frac{1}{2}$ std. Stehen bei 0° u. Absaugen des Lösungsm., aus Bzl.-PAe. gelbe Prismen, F. 112°, WOLFFSche Umlagerung verlief negativ. — α -[*p*-Methoxyphenyl]-propionamid (V), $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, aus Anisoylchlorid u. I in Ae. (\rightarrow Diazoketon IV, Öl) u. Erwärmen einer Mischung von IV in Ae mit einer 10%ig. Lsg. von AgNO₃ in wss. NH₃ während 2 Std. auf 70°, Reinigung durch Chromatographieren der Bzl.-Lsg. an Al₂O₃, Nadeln oder Platten aus W., F. 109,5—110°. — *p*-Methoxybenzoylmethylcarbinol, *p*-Nitrobenzoat (VI), $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$, durch kochen der Acetonlsg. von IV mit *p*-Nitrobenzoesäure am Rückfluß oder durch Zers. von IV in Aceton mit 20% Ameisensäure u. Acylierung des Rk.-Prod. mit *p*-Nitrobenzoylchlorid u. Pyridin, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 122°. — α -1-Naphthylpropionamid, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$, analog wie V, ausgehend von α -Naphthoylchlorid u. I, Prismen aus W., F. 129—129,5° — β -Phenylisobutyramid, analog wie V aus Phenacetylchlorid u. I, Platten aus verd. A., F. 106—108°, Phenacetylmethylcarbinol, *p*-Nitrobenzoat, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$, aus Phenacetylchlorid u. I analog wie VI, gelbe Prismen aus A., F. 82—83°. — β -[*p*-Methoxyphenyl]-isobutyramid aus *p*-Methoxyphenylacetylchlorid u. I analog wie V, F. 122—124°. — γ -[*p*-Methoxyphenyl]- α -methylbutyramid, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, aus dem Diazoketon (VII) aus β -[*p*-Methoxyphenyl]-propionylchlorid u. I analog wie V, aus verd. A. Platten, F. 162—163°; β -[*p*-Methoxyphenyl]-propionylmethylcarbinol, *p*-Nitrobenzoat, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$, aus VII analog wie VI, gelbe Nadeln aus A., F. 87°; 3,5-Dinitrobenzoat, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2$, aus VII mit 3,5-Dinitrobenzoesäure analog wie VI, aus Chlf.-A., F. 127,5—128°. — β -Phenyl- α -äthylpropionamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}$, aus Phenacetylchlorid u. II analog wie V, Nadeln aus W., F. 117°. — γ -[*p*-Methoxyphenyl]- α -äthylbutyramid, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, aus β -[*p*-Methoxyphenyl]-propionylchlorid u. II analog wie V,

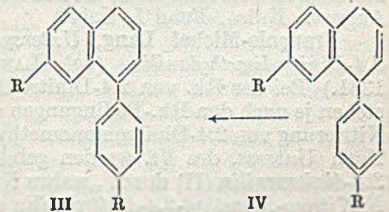
Nadeln aus W., F. 105—106°. — α -Benzylvaleramid (VIII), aus dem Diazoketon (IX) aus Phenacetylchlorid u. III durch Erwärmen mit ammoniakal. AgNO₃ in Dioxan auf 60° während 2 Std., Nadeln aus W., F. 121—122°. Anderer Weg zur Darst. von VIII: Benzyl-*n*-propylmalonsäureäthylester, aus Na-Benzylmalonester u. *n*-Propylbromid, Prismen F. 50—52°, Kp.₁₁₈ 232°; 5-Benzyl-5-*n*-propylbarbitursäure, C₁₄H₁₀O₃N₂, aus der vorst. Verb. mit Harnstoff u. alkal. Na-Äthylat im Bombenrohr bei 130°, Nadeln aus Bzl., F. 209 bis 210°; daneben entstehen als alkaliumlösl. Prod. Prismen, aus Bzl. F. 166°. — Durch partielle Verseifung des Benzyl-*n*-propylmalonesters mit 2nNaOH während 6 Std., entstand die Estersäure, die in Glycerin bei 110—140° zu α -Benzylvaleriansäureäthylester decarboxyliert wurde; aus diesem wurde VIII in üblicher Weise gewonnen. — Phenacetyl-*n*-propylcarbinol, *p*-Nitrobenzoat C₁₉H₁₉O₃N, aus IX analog wie VI, Nadeln aus wss. A., F. 86°. — Diphenylacetamid, aus Phenylbenzoyldiazomethan (vgl. RITTER, Am. Soc. 51. [1929.] 3583) in Ac. mit wss.-ammoniakal. AgNO₃-Lsg. bei 80°, Prismen aus A., F. 167 bis 168°. Die Färbungen, die die einzelnen A mit Zn-Staub in NH₃ annehmen, sind angegeben. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1674—77. Okt. Liverpool, Univ.) KRESZE. 1210

F. G. Baddar und Lanson Salib El-Assal, Phenylpropionsäuren. 2. Mitt. Die Demerisierung von *p*-Nitro- u. *p*-Methoxyphenylpropionsäure. (1. vgl. C. 1947. E. 208.) *p*-Nitrophenylpropionsäure (I, R=NO₂) wird durch sd. Essigsäureanhydrid in 4'.7-Dinitro-1-phenylnaphthalin-2.3-dicarbonensäureanhydrid (II, R=NO₂) übergeführt. Durch Decarboxylierung der entsprechenden Dicarbonensäure entsteht 4'.7-Dinitro-1-phenylnaphthalin (III, R=NO₂), das red. 4'.7-Diamino-1-phenylnaphthalin ergibt. Durch Desaminierung bildet sich 1-Phenylnaphthalin, als Mono-Nitro-Deriv. charakterisiert. *p*-Methoxyphenylpropionsäure (I, R=OCH₃) reagiert in ähnlicher Weise, gibt das Anhydrid (II, R=OCH₃) u. durch Decarboxylierung der Dicarbonensäure entsteht 4'.7-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin (III, R=OCH₃). III (R=OCH₃) läßt sich synthetisieren durch Dehydrieren von 4'.7-Dimethoxy-1-phenyl-3.4-dihydronaphthalin (IV, R=OCH₃), das aus 7-Methoxy- α -tetralon u. *p*-Methoxyphenyl-MgBr darstellbar ist. II (R=OCH₃) gibt nach innerer Kondensation in Nitrobenzol u. in Ggw. von AlCl₃ 3'.7-Dimethoxy-3.4-benzfluorenon-1-carbonsäure (V, R=OCH₃). Diese Rk. gelingt bei der Nitroverb. unter den gleichen Bedingungen nicht. Der Dimerisierung der Phenylpropionsäuren in Ggw. von Essig-



säureanhydrid geht wahrscheinlich eine Anhydridbildung voraus, denn Phenylpropionsäureanhydrid, aus Phenylpropionsäurechlorid u. Silber-Phenylpropionat in Ac. darzustellen, dimerisiert sich leicht bei 90°, im Sonnenlicht oder bei n. Temp. unter Bldg. von 1-Phenylnaphthalin-2.3-dicarbonensäureanhydrid. Phenylpropionsäuren bleiben unter diesen Bedingungen unverändert.

Versuche: (FF. uncorr.) *p*-Nitrophenylpropionsäure (I, R=NO₂) aus Phenylpropionsäure in rauchender HNO₃ (D. 1,52) bei -18°. Aus 60%ig. A. prismat. Nadeln, F. 201—202°; (Ausbeute) 54%. Mit alkal. Permanganatlg. entsteht *p*-Nitrobenzoesäure. — 4'.7-Dinitro-1-phenylnaphthalin-2.3-dicarbonensäureanhydrid, C₁₅H₉O₇N₂ (II, R=NO₂) aus I (R=NO₂) in sd. Essigsäureanhydrid über 2 Stunden. Aus Eisessig rotbraune Kristalle, F. 325—326°; 65%. Dicarbonensäure, C₁₈H₁₀O₆N₂, aus II (R=NO₂) in sd. verd. Natronlauge. Aus Eisessig schwachgelb-braune Kristalle, F. über 320°. Dicarbonensäureäthylester, C₂₂H₁₈O₆N₂, aus der Dicarbonensäure in sd. A. u. wenig konz. H₂SO₄ über 3 Stunden. Aus A. hellgelb-braune Flocken, F. 177—178°; 70%. — 4'.7-Dinitro-1-phenylnaphthalin, C₁₈H₁₀O₄N₂ (III, R=NO₂), durch Erhitzen der Dicarbonensäure in Chinolin auf 210—220° in Ggw. von Kupferbronze (45 Min.). Einrühren in verd. HCl, Extrahieren des Rohprod. mit sd. Bzl., Ausrühren der Bzl.-Lsg. mit verd. Natronlauge. Aus Eisessig oder Bzl.-PAc. orangefarbene Kristalle, F. 201—202°. Als Nebenprod. 4'.7-Dinitro-1-phenylnaphthalin-2- oder 3-carbonsäure, C₁₇H₁₀O₆N₂, aus dem

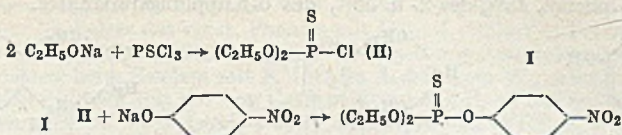


alkal. Extrakt. Aus 80%ig. Essigsäure rutenähnliche Kristalle, F. 260—261°. — 4'.7-Dibenzoylamino-1-phenylnaphthalin, C₃₀H₂₂O₂N₂, aus III (R=NO₂) in sd. A. u. konz. HCl mit Zn-Staub über 30 Min. Nach Einrühren in 30%ig. Natronlauge unter Kühlung Aufnehmen in Ae. u. Überführen in das Hydrochlorid. Dibenzoylverb. nach SCOTTEN-BAUMANN. Aus Bzl. kleine, schwach rotgefärbte Kristalle, F. 249—250°. — 1-Phenylnaphthalin durch Decarboxylierung von 1-Phenylnaphthalin-2'-carbonsäure in sd. Chinolin in Ggw. von Kupferbronze über 1½ Std.; Kp.₁₀ 180—200°; 90%. 1-Phenylnaphthalin-2.3- u. 2'.3-dicarbonsäure werden in gleicher Weise, jedoch mit geringerer Ausbeute, decarboxyliert. — 4-Nitro-1-phenylnaphthalin, C₁₆H₁₁O₂N, nach WEISS u. WOIDEL. Aus Bzl.-Pae. braungelbe Kristalle, F. 131—132°. — Desaminierung von 4'.7-Diamino-1-phenylnaphthalin. 4'.7-Diamino-1-phenylnaphthalin wird in konz. H₂SO₄ mit NaNO₂ in Eisessig diazotiert u. die Diazoaminls. durch eine frisch hergestellte Cuproxydsuspension in A. bei 70° zersetzt. Reaktionsmischung wird in W. eingetragen, Nd. u. Filtrat mit Bzl. extrahiert. 1-Phenylnaphthalin, Kp.₁₀ 180—200°, identifiziert als 4-Nitro-Deriv., F. 131—132°. — p-Methoxyzimtsäuremethylester aus dem Säurechlorid u. Methanol, F. 94—95°; 95%. — p-Methoxyphenylpropionsäure, C₁₆H₅O₃ (I, R=OCH₃), aus α.β-Dibrom-[p-methoxyphenyl]-propionsäuremethylester mit 20%ig. alkoh. Kallilauge im Anfang in der Kälte, anschließend sd. über 10 Stunden. Wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Benzol. Farblose, prismat. Nadeln, F. 142—143°. — 4'.7-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid, C₂₀H₁₄O₅ (II, R=OCH₃), aus Eisessig hellgelbe, prismat. Kristalle, F. 216—217°. 4'.7-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäure, C₂₀H₁₆O₆, aus Eisessig farblose Kristalle, F. 239 bis 240°. Dimethylester, C₂₂H₂₀O₆, aus der Dicarbonsäure in Ae. mit Diazomethan. Aus Bzl.-Pae. farblose Kristalle, F. 126—127°. — 3'.7-Dimethoxy-3.4-benzfluoren-1-carbonsäuremethylester, C₂₁H₁₆O₅ (V, R=OCH₃), aus II (R=OCH₃) in Nitrobenzol u. AlCl₃ unter Eiskühlung. Veresterung der Carbonsäure in Dioxan mit Diazomethan. Aus Dioxan-A. rote prismat. Nadeln, F. 191—192°. — 4'.7-Dimethoxy-1-phenyl-3.4-dihydronaphthalin, C₁₈H₁₈O₂ (IV, R=OCH₃) aus p-Methoxyphenyl-MgBr in Ae. u. p-Bromanisol unter Eiskühlung. Nach Stehen über Nacht 2 Std. Sieden, Zerlegung mit NH₄Cl-Lsg. unter Eiskühlung, Wasserdampfdest. zur Entfernung unveränderter Ausgangsmaterialien, Kp.₄ 195—205°; aus Methanol tafelförmige, prismat. Kristalle, F. 77—78°. 4'.7-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin, C₁₈H₁₆O₂ (III, R=OCH₃), aus IV (R=OCH₃) u. Se bei 280—285° über 15 Stunden, Ae.-Extraktion, aus Methanol monokline Kristalle, F. 87—88°. Oder durch Decarboxylierung von 4'.7-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäure, Kp.₅ 200—210°, aus Methanol Kristalle, F. 87 bis 88°; 44%. — Phenylpropionsäureanhydrid, aus Phenylpropionsäurechlorid in Ae. mit Silber-Phenylpropiolat bei n. Temp., hellbraunes viscoses Öl, das beim Destillieren in 1-Phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid übergeht. Dimerisierung erfolgt auch beim Erwärmen auf 90° (Wasserbad) oder beim Bestrahlen der Bzl.-Lsg. mit Sonnenlicht über mehrere Tage (Spur Jod). In beiden Fällen entsteht 1-Phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid, F. 255—256°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1267—70. August. Kairo, Fuad I.-Univ.) PÖHLS. 1210

François-Michel Lang, *Untersuchung der Reaktionen zwischen Salpetersäure und 2.4-Dinitrodimethylanilin.* (vgl. LANG, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. [1948.] 1381.) Bei der Rk. von 2.4-Dinitrodimethylanilin (I) mit HNO₃ bzw. HNO₃-H₂SO₄ entstehen je nach den Rk.-Bedingungen verschied. Prodd., die denen gleichen, welche bei der Nitrierung von 2.4-Dinitromonomethylanilin in Ggw. von nitrosen Gasen erhalten werden. Nach Unterss. des Vf. werden gebildet: mit HNO₃ (Konz. < 70%) N-Nitro-N-methyl-2.4-dinitroanilin (II) durch „wahre Nitrierung“, in Ggw. von nitrosen Gasen statt dessen N-Nitroso-N-methyl-2.4-dinitroanilin (III). Da durch Oxidation der N-Methylgruppe stets nitrose Gase entstehen, erfolgt unter n. Bedingungen die Bldg. von II u. III nebeneinander. Durch stärker konz. HNO₃ wird III am Kern weaternitriert zu N-Nitroso-N-methyl-2.4.6-trinitroanilin (IV). Konz. H₂SO₄ zers. die N-Nitroso- u. N-Nitro-Derivv., so entsteht bei Ggw. von H₂SO₄ in 70%ig. HNO₃ 2.4-Dinitromonomethylanilin, in 90%ig. HNO₃ 2.4.6-Trinitromonomethylanilin. Vf. weist darauf hin, daß die „wahre Nitrierung“ (Bindung der Gruppe NO₂⁺) nur in konz. Säuren auftreten kann, in denen die HNO₃ in der Form NO₂OH vorliegt. Er stellt seine Ergebnisse zu einem Rk.-Schema zusammen. Keine experimentellen Angaben. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 227. 1384—86. 20/12. 1948.) KRESZE. 1310

John H. Fletcher, J. C. Hamilton, I. Hechenbleikner, E. I. Hoegberg, B. J. Sertl und J. T. Cassidy, *Darstellung von O.O-Diäthyl-O-p-nitrophenylthiophosphat (Parathion).* (Vgl. C. 1951. II. 2866.) Die in Bios Final Report Nr. 1095 (P. B. 78244) 1946 u. Fiat Final Report Nr. 949 (P. B. 60890), 1946 bereits beschriebene Darst. des von den Autoren Parathion genannten O.O-Diäthyl-O-p-nitrophenylthiophosphats (I) wird nach

den Angaben nicht genannter deutscher Chemiker wiederholt u. mit gewissen Modifikationen beschrieben. Die Rk.-Folge wird wie vorstehend angegeben.

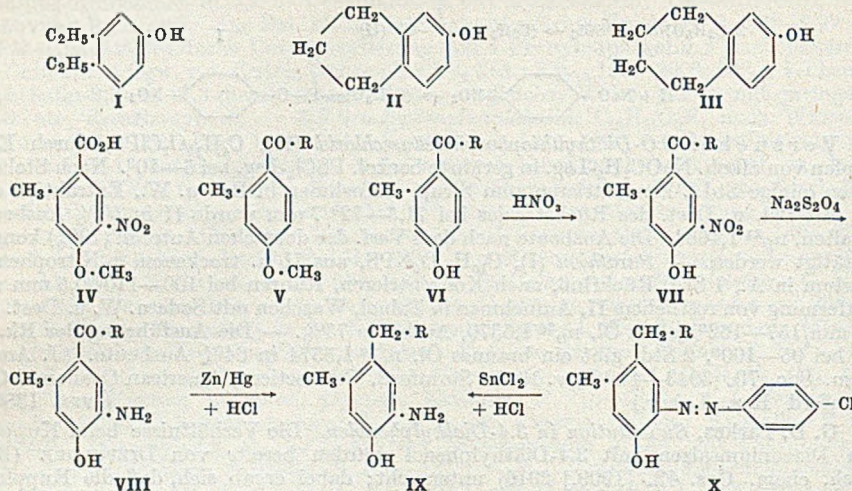


Versuche: *O,O*-Diäthylthiophosphorsäurechlorid (II), C₄H₁₀O₂ClPS, durch Eintropfen von alkoh. NaOC₂H₅-Lsg. in gerührte benzol. PSCl₃-Lsg. bei 5–10°. Nach Stehenlassen (einige Std.), konzentrieren zum Sirup, Aufnehmen in Bzl. u. W., Extraktion des W. mit Bzl. u. Dest. des Rückstandes bei 71,5–72°/7 mm wurde II in 50% Ausbeute erhalten, n_D²⁵ 1,4684. Die Ausbeute nach dem Verf. der deutschen Autoren (79%) konnte bestätigt werden. — *Parathion* (I), C₁₀H₁₄O₅NPS, aus II u. trockenem p-Nitrophenolnatrium in A., 1 Std. Rückfluß, nach Konzentrieren, Rühren bei 100–110°/0,5 mm zur Entfernung von restlichem II, Aufnehmen in Toluol, Waschen mit Soda u. W. u. Dest. bei 0,6 mm/157–162° gelbes Öl, n_D²⁰ 1,5370, Ausbeute 75%. — Die Ausführung der Rk. in W. bei 95–100°, 2 Std. gibt ein braunes Öl, n_D²⁰ 1,5574 in 64% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3943–44. Nov. 1948. Stamford, Connecticut, American Cyanamid Co., Stamford Res. Labor.)

OFFE. 1380

G. D. Parkes, *Substitution in 3,4-Dialkylphenolen*. Die Verhältnisse beim Kuppeln von Diazoniumsalzen mit 3,4-Diäthylphenol wurden bereits von DIEFOLDER (Ber. dtsh. chem. Ges. 42. [1909.] 2916) untersucht; dabei ergab sich, daß die Kupplung zu 83% in 6-Stellung u. zu 17% in 2-Stellung eintritt. MILLS u. NIXON (J. chem. Soc. [London] 1930. 2510) fanden, daß 5-Oxyindan fast nur in 6-Stellung kuppelt, während Tetrahydro-β-naphthol fast ausschließlich die 1-Azoverb. liefert. Letzgenannte Forscher glaubten diese Ergebnisse dahingehend auslegen zu müssen, daß eine hochgradige „Fixierung“ der Doppelbindungen in der KEKULÉschen Bzl.-Formel erfolgt, so daß in einem 3,4-Dialkylphenol die stabilste Anordnung der Doppelbindungen wie in I anzunehmen ist. Unter Berücksichtigung der von DIEFOLDER gefundenen Ergebnisse sind im 5-Oxyindan die Doppelbindungen wie in II fixiert, während im Tetrahydro-β-naphthol (III) infolge Verknüpfung des Bzl.-Kerns mit einer Tetramethylenkette eine abnormale Anordnung der Doppelbindungen zu vermuten ist. Nach einer Interpretation der Arbeiten von FESER u. LOTROP (C. 1937. I. 1119; II. 769 u. a.) unter Berücksichtigung der Erkenntnisse der Resonanztheorie u. vom Standpunkt der Wellenmechanik (SUTTON u. PAULING, C. 1937. I. 1119; kommt Vf. zu der Überzeugung, daß die Lage der Doppelbindungen im Bzl.-Kern nicht unter allen Umständen durch nur eine KEKULÉ-Formel ausgedrückt werden kann. Eigene Untersuchungen zeigen, daß eine ster. Behinderung der in *n*-Stellung befindlichen Gruppen u. in gleicher Weise eine Änderung der Aktivierungsenergien bei der Rk. mit jeder der beiden KEKULÉ-Strukturen angenommen werden muß, wie bei der Verknüpfung gesätt. Ringe verschied. Größe mit dem Bzl.-Kern. — Die Darst. von 3-Methyl-4-äthylphenol erfolgte aus 3-Methyl-4-acetylphenol durch Red. nach CLEMENSEN; ähnlich konnte 3-Methyl-4-*n*-propylphenol aus 3-Methyl-4-propionylphenol erhalten werden. Verss. zur Darst. von 3-Methyl-4-isopropyl-, 3-Methyl-4-isobutyl- u. 4-Methyl-3-äthylphenol waren ohne Erfolg. Da bei der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. aus *m*-Methoxyäthylbenzol u. Acetylchlorid statt der gewünschten 4-Acetylverb. das 6-Isomere entsteht, wurde für die Darst. von 3,4-Diäthylphenol folgender Weg beschritten: Umsetzung von *m*-Methoxybenzaldehyd mit CH₃MgJ, Veresterung des entstandenen sek. Alkohols u. Red. des Esters mit H₂ in Ggw. von Pd, Entfernung der Äther-CH₃-Gruppe, Acetylierung des *m*-Äthylphenols in Ggw. von ZnCl₂ u. Red. des erhaltenen 3-Äthyl-4-acetylphenols nach CLEMENSEN. Für die Kupplungsrrk. wurde p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid gewählt, weil einige Benzolazoverbb. der höheren Phenole sich infolge ihrer zu niedrigen F. durch Umkristallisieren nur schlecht rein darstellen lassen. Die Isomeren wurden durch fraktionierte Kristallisation getrennt u. die Verhältnisse ihrer Bldg. ermittelt. Die Konst. der durch Nitrierung von 3-Methyl-4-acetylphenol u. 3-Methyl-4-propionylphenol erhaltenen Nitroverb. wurde wie folgt bestimmt: Durch Erhitzen ihrer Methyläther mit überschüssiger verd. neutraler KMnO₄-Lsg. entsteht dieselbe Säure wie sie von CAIN u. SIMONSEN (J. chem. Soc. [London] 1914. 162) aus 5-Nitro-*o*-4-xylenol erhalten wurde u. der die Struktur IV zukommt, da die aus V erhaltene Tolnylsäure die CH₃- u. CH₂O-Gruppe in *m*-Stellung enthalten muß. Die aus den Nitroverb. durch stufenweise Red. erhaltenen Aminomethylalkylphenole (IX) dienen zum Vgl. mit den durch Spaltung der Azoverbb. entstandenen Produkte. Als Ergebnis der Unters. wurde festgestellt, daß 3,4-Dimethylphenol zu 20% in

2 Stellung u. zu 80% in 6 Stellung kuppelt; aus 3-Methyl-4-äthylphenol entstehen 33% 2- u. 67% 6-Azoverbindung. 3-Methyl-4-n-propylphenol liefert 55% der 2- u. 45% des 6- u. 3,4-Diäthylphenol, 45% des 2- u. 55% des 6-Kupplungsproduktes.



Versuche: 3-Methyl-4-äthylphenol, aus 3-Methyl-4-acetylphenol bei der Red. mit amalgamiertem Zn in sd. HCl, Öl, Kp. 235°; krist. in Kältemischung. — 3-Methyl-4-n-propylphenol, analog aus 3-Methyl-4-propionylphenol, Öl, Kp.₇₅₉ 252°. — 3-Methyl-4-n-propylphenoxyessigsäure, C₁₂H₁₆O₃, aus vorst. Verb. u. Chloressigsäure in wss. KOH, Prismen aus Bzl., F. 121°. — m-Methoxyphenylmethylcarbinol aus m-Methoxybenzaldehyd u. CH₃J nach KLAGES u. ALLENDORF (Ber. dtsch. chem. Ges. 31. [1898.] 1003), zähes Öl, Kp.₁₀ 110°. — 1-Chlor-1-m-methoxyphenyläthan, aus vorst. Verb. nach KLAGES (Ber. dtsch. chem. Ges. 36. [1903.] 3584). In ähnlicher Weise dargestellt wurden: m-Methoxyphenyläthylcarbinol, zähes Öl, Kp.₈ 130°, Phenylurethan, C₁₇H₁₉O₃N, Nadeln F. 47°. — 1-Chlor-1-methoxyphenylpropan, farbloses Öl. — m-Methoxyäthylbenzol, aus 1-Chlor-1-m-methoxyphenyläthan bei der Red. mit H₂ in Ggw. von Pd-Katalysator, bewegliche Fl., Kp.₁₀ 74°. — m-Methoxypropylphenol, C₁₀H₁₄O, bewegliche Fl., Kp.₁₁ 92°. — m-Äthylphenol, aus m-Methoxyäthylbenzol durch Entmethylierung mit sd. Essigsäure + HJ, Öl, Kp.₁₀ 95°. — 3,4-Diäthylphenol, durch tropfenweise Zugabe von Acetylchlorid zu einer Mischung von m-Äthylphenol u. ZnCl₂ u. nachfolgender Red. der Acetylverb. mit amalgamiertem Zn + HCl, Öl, Kp.₁₀ 125°. — Nach den Angaben von DIEPOLDER wurde asymm. o-Xylenol mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid verkuppelt u. in ähnlicher Weise die Azoverbb. aus 3-Methyl-4-äthylphenol, 3-Methyl-4-propylphenol u. 3,4-Diäthylphenol dargestellt u. durch fraktionierte Kristallisation aus verd. A. die Abtrennung in die Isomeren bewirkt. Folgende Verb. wurden isoliert: 3,4-Dimethyl-6-[4-chlorbenzolato]-phenol (X, R = H), C₁₄H₁₃ON₂Cl, F. 156°. — 3,4-Dimethyl-2-[2-chlorbenzolato]-phenol, F. 109°. — 3-Methyl-4-äthyl-6-benzolazophenol, C₁₅H₁₅ON₂, hellrote Nadeln, F. 69°. — 3-Methyl-4-äthyl-2-benzolazophenol, hellbraunes, mikrokrist. Pulver, F. 47°. — 3-Methyl-4-äthyl-6-[4-chlorbenzolato]-phenol (X, R = CH₃), C₁₅H₁₅ON₂Cl, goldbraune Prismen, F. 129°. — 3-Methyl-4-äthyl-2-[4-chlorbenzolato]-phenol, dunkelbraune Prismen, F. 73,4°. — 3-Methyl-4-n-propyl-6-[4-chlorbenzolato]-phenol (X, R = C₂H₅), C₁₆H₁₇ON₂Cl, ziegelrotes Pulver, F. 115°. — 3-Methyl-4-n-propyl-2-[4-chlorbenzolato]-phenol, orangefarbenes Pulver, F. 90°. — 3,4-Diäthyl-6-[4-chlorbenzolato]-phenol, C₁₆H₁₇ON₂Cl, F. 130°. — 3,4-Diäthyl-2-[4-chlorbenzolato]-phenol, F. 95°. — Zwecks Spaltung der Azoverbb. wurden sie in sd. A. gelöst u. mit verbesserter WITTS-Lsg. (MILLS u. NIXON, l. c.) bis zum Verschwinden der Farbe behandelt; die Lsg. wurde mit W. verd. u. in der Hitze mit H₂S gesätt., gekocht u. nach dem Versetzen mit Na das entstandene p-Chloranilin im Wasserdampfstrom abdestilliert. Erhalten wurden: Aus 6-Amino-3,4-dimethylphenol (IX, R = H), F. 174—175°, Zers., ident. mit einem authent. Prod., das durch Red. von 6-Nitro-3,4-dimethylphenol mit NaHS erhalten wurde; 6-Amino-3-methyl-4-äthylphenol (IX, R = CH₃), F. 160°, Zers. aus der entsprechenden Azo- oder p-Chlorbenzolazoverb., ident. mit einer authent. Probe (s. u.); 6-Amino-3-methyl-4-n-propylphenol (IX, R = C₂H₅), F. 145° aus der entsprechenden p-Chlorbenzolazoverb., ident. mit einer authent. Probe (s. u.) u. 6-Amino-3,4-diäthylphenol, F. 146° aus der entsprechenden p-Chlorbenzolazoverbindung.

— 6(Nitro-4-acetyl-3-methylphenol (VII, R = CH₃), C₂H₅O₄N, bei der Nitrierung von 4-Acetyl-3-methylphenol (VI, R = CH₃), mit konz. HNO₃ (D = 1,42) in Eisessig unter Kühlung, bräunlichgelbe Prismen aus A., F. 129°; *Methyläther*, beim Erhitzen des hell-orangerfarbenen Na-Salzes des vorst. Phenols mit Dimethylsulfat in Toluol auf 110—120°, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 98,5°. — 5-Nitro-2-methyl-2-methyl-benzoensäure (IV), aus vorst. Methyläther beim Kochen mit KMnO₄ in A.-haltigem W., mikrokrist. Nadeln aus W., F. 235°, Zers. (ident. mit der von CAHN u. SIMONSEN (l. c.) aus 6-Nitro-3,4-dimethyl-anisol erhaltenen Säure. — 6-Amino-4-acetyl-3-methylphenol (VIII, R = CH₃), C₉H₁₁O₂N, aus der Nitroverb. vom F. 129° bei der Red. mit Na-Dithionit (Hydrosulfit), blaßgelbe Prismen aus A., F. 116°. — 6-Amino-3-methyl-4-äthylphenol (IX, R = CH₃), C₉H₁₃ON, aus vorst. Verb. bei der Red. mit amalgamiertem Zn u. HCl, Kristallpulver, F. 160°, Zersetzung. — Ähnlich wurden folgende Verb. dargestellt: 6-Nitro-4-propionyl-3-methylphenol (VII, R = C₂H₅), C₁₀H₁₁O₄N, blaßgrünliche Prismen aus A., F. 95°. — 6-Nitro-3-methyl-4-propylphenylmethyläther, C₁₁H₁₃O₄N, Prismen aus A., F. 137°. — 6-Amino-4-propionyl-3-methylphenol (VIII, R = C₂H₅), C₁₀H₁₃O₆N, blaßbraune Prismen, F. 135°. — 6-Amino-3-methyl-4-n-propylphenol (IX, R = C₂H₅), C₁₀H₁₅ON, Kristallpulver, F. 145°, Zersetzung. (J. chem. Soc. [London] 1948. 2143—46. Dez. Oxford, Dyson Perrins Lab.)
HILLGER. 1460

Max Mousseron, Robert Granger und André Merle, *Untersuchungen in der alicyclischen Reihe*. 13. Mitt. *Äther*. (12. vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. [1946.] 643.) *Alkoxyzyclohexan* (I) entstehen durch Umsetzung von Na-Alkoholaten mit chlor-substituierten alicycl. KW-Stoffen, wobei sek. Chlor (z. B. Chloreyclohexan) nur sehr schwach, tert. Chlor (z. B. 1-Methyl-1-chloreyclohexan) langsam, prim. Chlor dagegen in einer Seitenkette (z. B. Chlormethylcyclohexan) schnell u. vollständig reagiert. Auch durch Einw. von Halogenalkylen auf Cyclanolate (hergestellt z. B. aus einem Cyclanol mit NaNH₂ in Xylol bei 140°) können I hergestellt werden. 2-Chloreyclohexanole reagieren mit Na-Alkoholaten unter Bldg. von 2-*Alkoxyzyclohexanen*.

Versuche: 1-Methoxymethylcyclohexan, Kp. 156°, aus Na-Methylat u. Brommethylcyclohexan, D.²⁵ 0,9135; n_D²⁵ 1,4625. — In analoger Weise: 1-Methoxymethyl-4-methylcyclohexan, Kp. 159°, D.²⁵ 0,936; n_D²⁵ 1,4607. — *trans*-3-Methylmethoxycyclohexan, Kp. 151°, aus *trans*-3-Methylcyclohexanol ([α]₅₄₆ -4,10°), NaNH₂ in sd. wasserfreiem Ac. u. Dimethylsulfat, wiederholte fraktionierte Dest. an einer Spiralkolonne, D.²⁵ 0,866, n_D²⁵ 1,4362, [α]₅₄₆ -13,40°. In analoger Weise mit Äthyljodid, n-Propyl- bzw. Isopropylbromid: *trans*-3-Methyläthoxycyclohexan, Kp. 162°, D.²⁵ 0,863, n_D²⁵ 1,4395, [α]₅₄₆ -11,65°. — *trans*-3-Methylpropyloxycyclohexan, Kp. 171°, D.²⁵ 0,888, n_D²⁵ 1,4489, [α]₅₄₆ -7,85°. — *trans*-3-Methylisopropyloxycyclohexan, Kp. 173°, D.²⁵ 0,8950, n_D²⁵ 1,4562, [α]₅₄₆ -4,70°. — *cis*-3-Methylmethoxycyclohexan, Kp. 152°, aus *cis*-3-Methylcyclohexanol ([α]₅₄₆ -7,25°) mit NaNH₂ u. Dimethylsulfat, D.²⁵ 0,867, n_D²⁵ 1,4358, [α]₅₄₆ -20,30°. — *cis*-1,2-Dimethoxycyclohexan, Kp. 132°, aus *cis*-Cyclohexandiol-(1,2) in sd. Methanol, Jodmethyl u. Silberoxyd; verunreinigt mit 2-Methoxycyclohexanol, D.²⁵ 0,972, n_D²⁵ 1,4592; 30% (Ausbeute). Isomere *trans*-Verb. siehe PALFRAY u. SABETAY [Bull. Soc. chim. France [4] 43. [1928.] 895, Kp. 65°, D.¹⁸ 0,965, n_D¹⁸ 1,4460]. — 1,2-Diäthoxycyclohexan-(3), Kp. 161°, aus 1-Äthoxy-2,3-dibromhexan mit Na-Äthylat in sd. A., wiederholte fraktionierte Dest.; D.²⁵ 0,948, n_D²⁵ 1,4607. Durch Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni in A. bei 95° entsteht 1,2-Diäthoxycyclohexan, Kp. 155°, D.²⁵ 0,882, n_D²⁵ 1,4315. — 2-Methoxycyclopentanol, Kp. 175°, aus 2-Chloreyclopentanol u. Na-Methylat in Methanol bei 50° über 24 Std., D.²⁰ 1,021, n_D²⁵ 1,4534. Analog: 2-Äthoxycyclopentanol, Kp. 182°, D.²⁰ 0,990, n_D²² 1,4512. 2-Methoxycyclohexanol, Kp. 181°, D.²⁰ 1,015, n_D²⁰ 1,4605; 80% (Ausbeute). Andere Darstellungsweisen vgl. WASER u. Mitarbeiter, MARTY, ferner PALFRAY u. SABETAY (l. c.), MEINEL u. BRUNEL. — 2-Äthoxycyclohexanol, Kp. 187°, D.²⁰ 0,9818, n_D²⁰ 1,4563; 80% (Ausbeute). Andere Darstellungsweisen vgl. KOTZ u. BUSCH, ferner BRUNEL (l. c.). — 2-Propoxycyclohexanol, Kp. 205°, D.²⁰ 0,970, n_D²⁰ 1,4580. — 2-Cyclohexanoxy-cyclohexanol, Kp.₁₅ 121°, F. 50°. — 1-Methyl-2-methoxycyclohexanol, Kp. 181°, D.²⁰ 0,987, n_D²⁰ 1,4620, aus 1-Methyl-2-chloreyclohexanol u. Na-Methylat in sd. Methanol über 48 Stunden. Die Rk. ist unvollständig. Analog: 1-Äthyl-2-methoxycyclohexanol, Kp. 186°, D.²⁰ 0,975, n_D²⁰ 1,4639; 60% (Ausbeute). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 459—61. Mai/Juni 1947. Inst. de Chimie de la Faculté des Sciences, Faculté de Pharmacie de Montpellier.)
PÖHLS. 1850

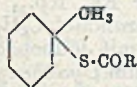
A. Killen Macbeth und J. A. Mills, *Epimere Alkohole der Cyclohexan-Reihe*. 6. Mitt. Die optisch aktiven 3-Methylcyclohexanole. (5. vgl. J. chem. Soc. [London] 1945. 709.) Es wird die opt. Trennung von *dl-cis*- u. *dl-trans*-3-Methylcyclohexanol beschrieben. Die Aufspaltung des *dl-cis*-Alkohols ist bedeutend leichter als die der *dl-trans*-Verb., da die sauren Phthalate der *cis*-Verb. mit Alkaloiden bes. beständige Salze bilden,

von denen das Chinin-Salz zur Abtrennung der *l*-Komponente, das Strychnin-Salz für die *d*-Form Verwendung findet. Von den Cinchonidinsalzen sind die physikal. Eigg. der *d*-, *l*- u. *dl*-Komponenten so ähnlich, daß eine Trennung nicht möglich ist. Am besten wird gleichzeitig Chinin- u. Natriumcarbonat verwendet, wobei sich das Chininsalz der *l*-Form abscheidet, während sich die *d*-Form in den Mutterlaugen konzentriert u. anschließend als Strychninsalz isoliert wird. *l*-Methylaminoessigsäure gibt mit *dl*-*trans*-3-Methylcyclohexanol in guter Ausbeute den entsprechenden Ester als nicht kristallisierbaren Syrup, der aber ein festes Sulfat bildet. Wiederholtes Umkristallisieren gibt jedoch nur eine sehr geringe Ausbeute opt. reines *l-trans*-3-Methylcyclohexyl-*l*-menthylaminoacetat. Das saure Phthalat des *dl-trans*-3-Methylcyclohexanols gibt mit Brucein, Cinchonidin u. Strychnin gut kristallisierende Salze, von denen sich bes. das letztere zur Trennung eignet. Die opt. Reinheit des Strychninsalzes wird durch gelegentliche Zerlegung mit verd. HCl ins saure Phthalat kontrolliert. Nach Entfernung der *l*-Komponente hat das saure Phthalat aus den Mutterlaugen einen Drehwert, der etwa einem Geh. von 70% der *d*-Komponente entspricht. Es konnte jedoch kein Alkaloidsalz gefunden werden, das in seinen Löslichkeits eig. für die Abtrennung der reinen *d-trans*-Verb. günstig wäre. Deshalb wird das unreine saure *d*-Phthalat zum Alkohol hydrolysiert u. mit Phenylisocyanat umgesetzt. Fraktionierte Kristallisation gibt in guter Ausbeute ein reines *d-trans*-3-Methylcyclohexylphenylmethan. Oxydation der opt. reinen 3-Methylcyclohexanole mit Chromsäure gibt opt. reine 3-Methylcyclohexanone mit entgegengesetztem Drehsinn.

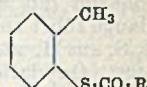
Versuche: *l-cis*-3-Methylcyclohexylchininphthalat, aus dem *dl-cis*-Phthalsäuremono-3-methylcyclohexylester mit Chinin u. Natriumcarbonat in sd. 50% ig. A., aus Methylacetat durch fraktionierte Kristallisation, $[\alpha]_D^{20} -95,0^\circ$ (Chlf.). — *l-cis*-Phthalsäuremono-3-methylcyclohexylester, aus dem Chininsalz (sd. alkoh. Lsg.) in verd. HCl, aus Ae. große Prismen, F. 70—72°; $[\alpha]_D^{20} -27,0^\circ$ (Bzl.). — *l-cis*-3-Methylcyclohexanol, durch Hydrolyse des sauren Phthalats, Kp.₁₃ 84°; n_D^{20} 1,4582; D_4^{30} 0,9135; $[\alpha]_D^{20} -6,7^\circ$; Ausbeute 95%. *p*-Nitrobenzoat, blaßgelbe Nadeln aus Methanol, F. 81,5 bis 82,5°; $[\alpha]_D^{20} -27,2^\circ$ (Chlf.); 3,5-Dinitrobenzoat, C₁₄H₁₀O₆N₂, aus verd. A. blaßgelbe Nadeln, F. 134—135°; $[\alpha]_D^{20} -15,2^\circ$ (Chlf.). Phenylurethan, aus PAe., Nadeln, F. 90 bis 91,5°; $[\alpha]_D^{20} -15,5^\circ$ (Chlf.). α -Naphthylurethan, C₁₈H₂₁O₂N, aus verd. A. Nadeln, F. 117 bis 118,5°; $[\alpha]_D^{20} -19,4^\circ$ (Chlf.). — *d-cis*-3-Methylcyclohexylstrychninphthalat, aus den Mutterlaugen des Chininsalzes mit Strychnin in Chlf.-PAe., F. 131—133°, $[\alpha]_D^{20} -11,6^\circ$ (Chlf.). — *d-cis*-Phthalsäuremono-3-methylcyclohexylester, C₁₅H₁₈O₄, F. 70—72°; $[\alpha]_D^{20} +27,2^\circ$ (Bzl.). — *d-cis*-3-Methylcyclohexanol, $[\alpha]_D^{21} +6,67^\circ$; n_D^{20} 1,4581; D_4^{30} 0,9137. *p*-Nitrobenzoat, F. 80—81°; $[\alpha]_D^{20} +27,8^\circ$ (Chlf.). — *dl-trans*-3-Methylcyclohexylchloracetat, aus *dl-trans*-3-Methylcyclohexanol u. Chloracetylchlorid in sd. Bzl., Kp.₂ 99°; D_4^{30} 1,0765. — *dl-trans*-3-Methylcyclohexyl-*l*-menthylaminoacetatsulfat, aus der Chloracetylverb. mit *l*-Menthylamin in Bzl., nach Abdest. des Lösungsm. u. 3—5 Stdn. bei 150° wurde das Sulfat abgeschieden. Aus Äthylacetat, F. 141—143°; $[\alpha]_D^{20} -45,6^\circ$ (Chlf.). Pikrat, F. 112—113°; $[\alpha]_D^{20} -9^\circ$. *d*-Tartrat, Hydrochlorid, Phosphat u. *p*-Nitrobenzoylverb. kristallisieren nicht. — *l-trans*-3-Methylcyclohexyl-*l*-menthylaminoacetatsulfat, (C₁₉H₃₅O₂N)₂, H₂SO₄, nach fraktionierter Kristallisation der *dl*-Verb. aus Äthylacetat feine Nadeln. F. 171—172,5°; $[\alpha]_D^{20} -57,5^\circ$ (Chlf.). — *dl-trans*-3-Methylcyclohexylstrychninphthalat, C₃₅H₄₀O₆N₂, aus dem Monoester u. Strychnin in sd. Äthylacetat große durchsichtige Stäbchen, F. 168—170°; $[\alpha]_D^{20} -29,0^\circ$ (Chlf.). — *l-trans*-3-Methylcyclohexylstrychninphthalat, durch fraktionierte Kristallisation des *dl-trans*-Salzes aus Äthylacetat, F. 168—171°; $[\alpha]_D^{20} -30^\circ$ (Chlf.). — *l-trans*-3-Methylcyclohexylbruceinphthalat, feine Nadeln, F. 179—180°; $[\alpha]_D^{20} -31,0^\circ$ (Chlf.). — *l-trans*-3-Methylcyclohexylcinchonidinphthalat, große Nadeln, F. 102—108°; $[\alpha]_D^{20} -62,5^\circ$. — Phthalsäuremono-*l-trans*-3-methylcyclohexylester, aus dem Strychninsalz (sd. Dioxanlsg.) in verd. HCl, aus P.Ae. durchsichtige Kristalle, F. 94°; $[\alpha]_D^{20} -13,0^\circ$. — *l-trans*-3-Methylcyclohexanol durch Hydrolyse des Phthalsäuremonoesters, Kp.₁₂ 94°; $[\alpha]_D^{20} -3,62^\circ$; n_D^{20} 1,4573; D_4^{30} 0,9070. *p*-Nitrobenzoat, aus Methanol, blaßgelbe Schuppen, F. 46—47°. 3,5-Dinitrobenzoat, C₁₄H₁₀O₆N₂, aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 97—98°. Phenylurethan, aus verd. A. Nadeln, F. 117—118°; $[\alpha]_D^{20} -20,0^\circ$ (Chlf.). α -Naphthylurethan, C₁₈H₂₁O₂N, aus P.Ae. Nadeln, F. 147—148°. — *d-trans*-3-Methylcyclohexylphenylurethan, C₁₄H₁₉O₂N, aus opt. unreinem *d-trans*-3-Methylcyclohexanol (erhalten aus unreinem *d-trans*-Phthalsäuremonoester) aus 70%ig. A., F. 117—118°; $[\alpha]_D^{20} +19,8^\circ$ (Chlf.). — *d-3*-Methylcyclohexanon, aus *l-cis*-3-Methylcyclohexanol in W. mit Kaliumbichromat u. verd. H₂SO₄ bei 50—60°, Kp.₁₀ 63°; $[\alpha]_D^{20} +11,5^\circ$; n_D^{20} 1,4454; D_4^{30} 0,9089. Die Oxydation des *l-trans*-Alkohols führt zum gleichen Keton mit $[\alpha]_D^{20} +11,7^\circ$. *l*-Menthylhydrazon, F. 131—133°; $[\alpha]_D^{20} -65,3^\circ$ (Chlf.), —60,9° (A.). — *l-3*-Methylcyclohexanon, durch Oxydation des *d-cis*-3-Methylcyclohexanols, $[\alpha]_D^{21} -11,5^\circ$; n_D^{20} 1,4452; D_4^{30} 0,9088.

l-Menthylhydrazon, F. 146°; $[\alpha]_D^{20}$ —18,5° (Chlf.), —31,7° (A.). (J. chem. Soc. [London] 1447. 205—208. Febr. Adelaide, Univ., Johnson Chem. Labor.) PÖHLS. 1870

J. I. Cunneen, *Die Addition von Thioverbindungen an Olefine*. 2. Mitt. *Reaktionen der Thiol-, Mono-, Di- und Trichlorthiolessigsäure*. (I. vgl. C. 1948. II. 1406.) Cyclohexen reagiert in exothermer Rk. mit Thiolessigsäure (I) unter Bldg. von Cyclohexylthiolacetat. Durch alkal. Hydrolyse entsteht daraus das Cyclohexylmercaptan (II), dessen Na-Salz mit Jodbenzol u. Bromessigsäure Cyclohexylphenylsulfid bzw. Cyclohexylthioglykolsäure ergibt, charakterisiert durch die jeweiligen Sulfone. Aus 1-Methylcyclohexen u. I entsteht ein analoges Prod., das entweder 1-Methylcyclohexylthiolacetat III (R=CH₃), oder die entsprechende 2-Methylverb. IV (R=CH₃) sein kann. Durch Herst. entsprechender Sulfone nach



III



IV

der für das Cyclohexylthiolacetat geschilderten Reaktionsfolge wird das Entstehen der 2-Methylverb. IV (R=CH₃) bewiesen. An das Dihydromyrcen werden entweder 1 Mol. oder 2 Mol. I angelagert unter Bldg. von (CH₃)₂C=CH—CH₂—CH₂·CH(CH₃)·CH(CH₃)·S·CO·R V, (R=CH₃) bzw. (CH₃)₂·CH—CH(SO·R)·CH₂·CH₂·CH(CH₃)·CH(CH₃)·S·CO·R VI (R=CH₃). Aus VI entsteht durch alkal. Hydrolyse das Dithiol (CH₃)₂·CH·CH(SH)·CH₂·CH₂·CH(CH₃)·CH(CH₃)·SH. Das Squalenreaktionsprod., im Hochvakuum vom überschüssigen I befreit, ist ein farbloses, viscoses Öl, in dem 36% der Doppelbindungen abgesättigt sind. Die Einw. von I auf Gummi wird in bzgl. Lsg. vorgenommen, wobei die Anlagerung durch UV-Bestrahlung stark beschleunigt wird. Durch Ausfällen mit A. werden gummiähnliche Prodd. erhalten, in denen je nach Reaktionsdauer u. Belichtungsart mehr oder weniger Doppelbindungen mit I reagiert haben. Die physikal. Eigg. dieser Additionsprodd. sind denen des Ausgangsmaterials ähnlich, so daß die Anlagerung von I ohne Nebenreaktionen, wie Aufspalten der langen Ketten, vor sich zu gehen scheint. Die Thiolacetate des Gummis geben durch alkal. Hydrolyse ein Thiol von harter faseriger Konsistenz. Die Bausteine dieser Verbb. scheinen den Anlagerungsprodd. einfacher Olefine ähnlich zu sein (—CH₂—CH(CH₃)·CH(S·CO·R)·CH₂—)_x (R=CH₃) (—CH₂·CH(CH₃)·CH(SH)·CH₂—)_x (R=CH₃), was durch vergleichende UV-Messungen erhärtet wird. Cyclohexen u. Monochlorthiolessigsäure (VII) geben Cyclohexylchlorthiolacetat, aus dem bei der alkal. Verseifung jedoch nicht das erwartete Mercaptan, sondern durch Zwischenreaktion des Thiols mit der entstandenen Chloroessigsäure Cyclohexylthioglykolsäure C₆H₁₁·S·CH₂·COOH erhalten wird. Methylcyclohexen gibt die Verb. IV (R=CH₂·Cl), Dihydromyrcen V (R=CH₂·Cl) u. VI (R=CH₂·Cl). Squalen reagiert nur sehr unvollkommen. Im bemerkenswerten Gegensatz zu I reagiert VII mit Gummi in bzgl. Lsg. in Ggw. von Askaridol bei n. Temp. bereits im Dunkeln. Auch hier wird die Rks.-Geschwindigkeit durch Bestrahlen beträchtlich erhöht. — Andere Katalysatoren, wie Benzoylperoxyd, tert. Butylhydroperoxyd, wirken nicht so stark wie Askaridol. Das Additionsprod., in dem ³/₄ der Doppelbindungen abgesättigt sind, besitzt elast. Eigg., denen des Ausgangsmaterials vergleichbar, therm. Beständigkeit bei 140° n. hohe Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln wie Petrol-Ae. u. Flugmotorenöl (mit einem Gehalt von 35% aromat. KW.-stoffen). Dichlorthiolessigsäure (VIII) addiert sich an Cyclohexen, Methylcyclohexen u. Dihydromyrcen mit derselben Leichtigkeit wie I u. VII. Cyclohexyldichlorthiolacetat C₆H₁₁S·CO·CHCl₂ gibt jedoch bei der alkal. Hydrolyse kein Thiol, sondern ein hochsd. Gemisch aus α-Chlorcyclohexylthioglykolsäure C₆H₁₁S·CHCl·COOH u. bis-Cyclohexylthiolessigsäure CH(C₆H₁₁S)₂·COOH, Prodd., die sich durch Einw. des entstehenden Thiols auf Dichloroessigsäure gebildet haben. Dihydromyrcen gibt wieder ein Mono- u. Diaddukt, von denen nur das erstere durch Dest. gereinigt werden kann. Squalen addiert zu 75% unter Bldg. eines farblosen, halbfesten gummiähnlichen Produktes. Addukte aus Gummi u. VIII sind härter u. weniger elast. als die entsprechend mit I u. VII gesätt. Addukte. Trichlorthiolacetate werden aus Trichlorthiolessigsäure (IX) u. Cyclohexen, 1-Methylcyclohexen, Dihydromyrcen u. Gummi dargestellt. Methylcyclohexyltrichlorthiolacetat IV, (R=CCl₃) wird durch Hydrolyse, Umsetzung des Thiols mit Jodbenzol u. Oxydation des entstandenen Sulfids zum Sulfon identifiziert. Gummi reagiert mit IX bereits im Dunkeln in Ggw. von Peroxydkatalysatoren; auch hier wird durch UV-Bestrahlung eine größere Rks.-Geschwindigkeit erzielt. Figürliche Darst. der Ultraviolet-Absorptionskurven der 4 Thiolessigsäuren u. ihrer Cyclohexylester mit λ_{max} von ca. 2300 Å. Ein Vergleich der Spektren der Monochlorthiolacetate des Cyclohexens, Dihydromyrcens u. des Gummis zeigt, daß sowohl Lage als auch Intensität der Banden prakt. unabhängig sind von der Natur des am Schwefel gebundenen Olefins. Es ist daher möglich, aus den Absorptionskurven der Thiolacetate des Gummis in Vergleich mit denjenigen der Dihydromyrcen-Addukte

auf ihre Zusammensetzung zu schließen, wobei gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Elementaranalyse erzielt wird. Gegenüber den einfachen Thiolen, die im 1. Teil angeführt sind, sind die Thiolessigsäuren in ihrer additiven Fähigkeit weitaus reaktionsfähiger, was sich in der stark exothermen Rk. mit einfachen Olefinen u. der Fähigkeit, sich an die Doppelbindungen des Gummis anzulagern — was die Thiole nicht vermögen — ausdrückt.

Versuche: *Thiolessigsäure* (I) nach CLARKE u. HARTMANN (J. Amer. chem. Soc. 46. 1924, 1731). Statt Acetylchlorid wird Schwefelsäure als Katalysator benutzt. λ_{\max} 2190 Å ($\epsilon = 2200$) in Cyclohexan. — *Cyclohexylthioacetat*, $C_8H_{14}OS$, aus I u. Cyclohexan mit exothermer Rk. Kp.₁₄ 90°. Verseifung mit rd. 20%ig. wss.-alkoh. Kalilauge führt zum *Cyclohexanthiol*, $C_6H_{12}S$ (II), Kp.₇₆₃ 157°. — *Cyclohexylphenylsulfid*, $C_{12}H_{16}S$, aus II, als Na-Salz, mit Jodbenzol u. Kupferpulver bei 220° über 2 Std. Kp._{0,05} 97—98°. Oxydation führt zum *Cyclohexylphenylsulfon*, F. 74°. — *Cyclohexylthioglykolsäure*, $C_6H_{14}O_2S$, aus II als Na-Salz u. Bromessigsäure in sd. 50%ig. A. über 4 Std. Kp._{0,2} 136°. Oxydation führt zur *Cyclohexylsulfonessigsäure*, F. 82°. — *2-Methylcyclohexylthioacetat*, $C_8H_{16}OS$ IV (R = CH_3), aus I u. Methylcyclohexan, Kp.₁₄ 114°. γ_{\max} 2315 Å ($\epsilon = 4500$) in Cyclohexan. Verseifung führt zum *2-Methylcyclohexanthiol*, $C_7H_{14}S$, Kp. 165°. — *2-Methylcyclohexylphenylsulfid*, $C_{13}H_{18}S$, Kp._{0,05} 108°. *Sulfon*, F. 108°. — *2-Methylcyclohexylthioglykolsäure*, $C_8H_{16}O_2S$, Kp._{0,05} 130°. *Sulfon*, F. 96°. — *Dihydromyrcenmonothioacetat*, $C_{12}H_{22}OS$, V (R = CH_3) aus Dihydromyrcen u. 1 Mol I, Kp.₁₀ 128°. In Cyclohexan: λ_{\max} 2315 Å ($\epsilon = 4750$); in Dioxan λ_{\max} 2330 Å ($\epsilon = 4600$). *Dihydromyrcen-bis-thioacetat*, $C_{14}H_{26}O_2S_2$, VI, (R = CH_3) aus Dihydromyrcen u. einem Überschuß an I, Kp._{0,05} 125°. In Cyclohexan λ_{\max} 2315 Å ($\epsilon = 4750$); in Dioxan λ_{\max} 2330 Å ($\epsilon = 4400$). Durch Verseifen von VI (R = CH_3) entsteht *Dihydromyrcendithiol*, $C_{10}H_{22}S_2$, farbloses Öl, Kp.₂₅ 128°. — *Addukt aus Squalen* u. I. Die Rk. ist weniger heftig als mit Cyclohexen. Überschüssige I wird im Vakuum bei 100° entfernt. Farbloses, viscoses Öl, 36% Addition. — *Addukte aus Gummi* u. I. Die Addition wurde in bz. Lsg. unter verschied. Reaktionsbedingungen vorgenommen u. das Addukt mit A. gefällt. Die Höhe der Addition ist abhängig von der eingesetzten Menge I, der Bestrahlungsart u. -dauer (Hg-Lampe, Bogenlampe, Tageslicht) u. beträgt z. B. nach 6std. Bestrahlung mit einer Hg-Lampe 52%. In Dioxan λ_{\max} 2330 Å. Durch Verseifen solcher Additionsverb. in Bzl. in Ggw. von Na-Äthylat bei n. Temp. entsteht ein *Thiol*, $(C_{10}H_{18}S)_x$. — *Cyclohexylchlorthioacetat*, $C_8H_{13}OClS$, aus VII (Kp.₁₆ 48°). Aus Chlorthiolessigsäure (in Cyclohexan λ_{\max} 2250 Å; $\epsilon = 2650$) u. Cyclohexen, Kp.₁₄ 132°. In Cyclohexan λ_{\max} 2380 Å ($\epsilon = 4000$). Durch Verseifen entsteht *Cyclohexylthioglykolsäure*, $C_8H_{14}O_2S$, Kp._{0,1} 120°. *Sulfon*, F. 82°. — *2-Methylcyclohexylchlorthioacetat*, $C_9H_{15}OClS$, aus VII u. Methylcyclohexen Kp.₁₁ 137°. Hydrolyse führt zur *2-Methylcyclohexylthioglykolsäure*, $C_9H_{16}O_2S$, Kp._{0,05} 129°. *Sulfon*, F. 96°. — *Dihydromyrcenchlorthioacetat*, $C_{12}H_{21}OClS$, Kp._{0,1} 99°. — In Dioxan λ_{\max} 2385 Å ($\epsilon = 3850$). Daneben ein Gemisch von 77% Di-Addukt u. 23% Mono-Addukt. Kp._{0,1} 108—174°. — *Addukt aus Squalen* u. VII. Schwachgrüner viscoser Syrup. Gemisch von Squalenchlorthioacetaten 74% Addition. — *Addukte aus Gummi* u. VII. Die Addition wird in bz. Lsg. vorgenommen. Die Reaktionsbedingungen variieren in der Einwirkungszeit u. Bestrahlungsart. Die Fällung der Addukte wird mit A. oder durch Entfernen des Bzl. mit W.-Dampf vorgenommen. Verschied. Katalysatoren, wie Askaridol, Benzylperoxyd, tert. Butylhydroperoxyd, werden geprüft in Hinblick auf die Widerstandsfähigkeit der entstandenen Addukte gegenüber Petroläther u. Flugmotorenöl (mit 35% aromat. KW-stoffen). — *Dichlorthiolessigsäure*, $C_2H_2OCl_2S$, VIII aus Dichloracetylchlorid u. H_2S bei 0° in Ggw. von $AlCl_3$ über 7 Std., schwachgrüne Fl. Kp.₁₀ 56°. In Cyclohexan λ_{\max} 2365 Å ($\epsilon = 2550$). — *Cyclohexyldichlorthioacetat*, $C_8H_{12}OCl_2S$, aus Cyclohexen u. VIII Kp.₁₂ 148°. In Cyclohexan λ_{\max} 2495 Å ($\epsilon = 3950$). Bei der Verseifung konnte Cyclohexanthiol nicht isoliert werden. — *Dihydromyrcendichlorthioacetat*, $C_{12}H_{20}OCl_2S$, aus Dihydromyrcen u. VIII, Kp._{0,1} 118°. In Dioxan λ_{\max} 2505 Å ($\epsilon = 3900$) neben einem Gemisch des Mono- u. Di-Adduktes. — *Addukt aus Squalen* u. VIII schwach grün gefärbtes Prod. von gummiähnlicher Konsistenz. 75% Addition. — *Addukte aus Gummi* u. VIII mit 71% Addition im Dunkeln über 10 Tage in Ggw. von Askaridol. — *Trichlorthiolessigsäure*, C_2HOCl_3S , IX farblose Fl., Kp.₁₁ 57°. In Cyclohexan λ_{\max} 2375 Å ($\epsilon = 2700$). — *Cyclohexyltrichlorthioacetat*, $C_8H_{11}OCl_3S$, Kp.₁₂ 151°. In Cyclohexan λ_{\max} 2540 Å ($\epsilon = 3900$). — *2-Methylcyclohexyltrichlorthioacetat*, $C_9H_{12}OCl_3S$, Kp._{0,1} 96°. Verseifung führt zum Thiol, das mit Jodbenzol reagiert unter Bldg. von *2-Methylcyclohexylphenylsulfid*, $C_{13}H_{18}S$, Kp._{0,05} 105°. *Sulfon*, F. 108°. — *Dihydromyrcen-trichlorthioacetat*, $C_{12}H_{19}OCl_3S$, Kp._{0,05} 119°. In Dioxan λ_{\max} 2550 Å ($\epsilon = 3900$) neben einem Gemisch des Mono- u. Di-Adduktes. — *Addukte aus Gummi* u. IX, in bz. Lsg. in Ggw. von Askaridol bei n.

Temp. Additionen von 42,5—87,6%. (J. chem. Soc. [London] 1947. 134—41. Febr. Welwyn Garden City, Herts, British Rubber Producers' Res. Assoc.)

PÖHLS. 1890

Herbert H. Ungnade, *1.2-Di-(4-ketocyclohexan)-äthan. 1.2-Di-(4-oxycyclohexan)-äthan*, Isomerengemisch, C₁₄H₂₆O₂, F. 123,5—124,5° nach Adsorption an Al₂O₃ aus Bzl. u. Elution mit Bzl., 144—145° nach Umkrist. aus Bzl., durch Hydrierung von p,p'-Dioxy-stilben in Methanol bei 200° u. 330 at. mit RANEY-Ni. — *1.2-Di-(4-ketocyclohexan)-äthan*, C₁₄H₂₂O₂, F. 94,5—96° (aus Skellysolve C), durch Oxydation des Isomerengemisches in Bzl.-Eisessig-Mischung mit Na₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ bei Zimmertemp., Ausbeute 65%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3523—24. Okt. 1948. Columbia, Mo., Univ. of Missouri, Chem. Dep.)

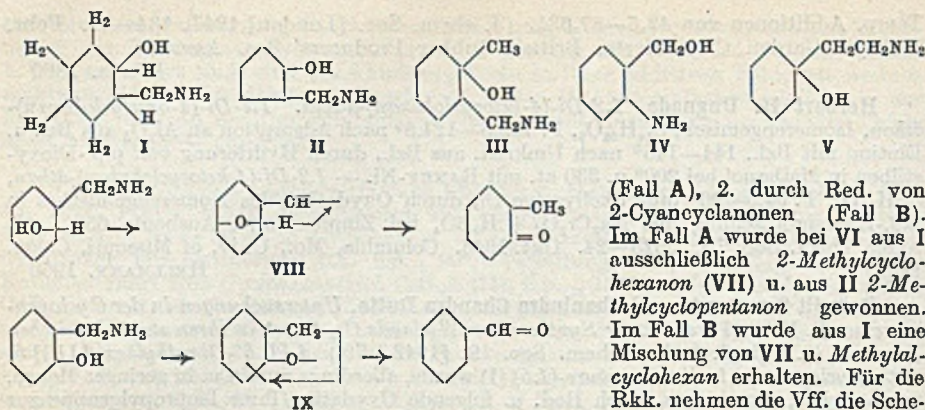
HELLMANN. 1960

Ranajit Sen-Gupta und Phanindra Chandra Dutta, *Untersuchungen in der Cyclopentanreihe*. 3. Mitt. *Versuche zur Synthese von Wielands C₁₃-Säure in ihren stereochemischen Formen*. (2. vgl. J. Indian chem. Soc. 19. [1942.] 79.) *4-[1'.5'-Dimethylhexyl-(1')]-5-methylcyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.5)* (I) wurde, allerdings unrein u. in geringer Menge, synthetisiert, um daraus durch Red. u. folgende Oxydation ihrer Isopropylgruppe zur C₁₃-Säure zu gelangen.

Versuche: *Lacton* von α -Methyl- β -oxy- β -methyladipinsäuremonoäthylester (II), C₁₀H₁₆O₄, Kp. 136°, durch 2std. Kochen von 15 g Lävulinsäureäthylester in Bzl. mit 20 g Zn-Wolle, 18 cm³ CH₂BrCOOC₂H₅ u. 1 Jodkristall, Zers. mit Eis + HCl, 14 g (Ausbeute). — *2.3-Dimethylcyclopenten-(4)-oncarbonsäure-(2)-äthylester*, C₁₀H₁₄O₃, Kp. 90—95°, aus 15 g II u. P₂O₅ im Ölbad bei hohem Vakuum, 0,5 g, 6 g II unverändert zurück; *Semicarbazon*, F. 212—215° (Zers.), aus verd. A. gelbliche Kristalle. — *2.3-Dimethylcyclopentanon* Kp. 140—150°, aus 0,7 g vorst. Verb. u. H₂ (Pt, 1 Std.), 0,6 g leichtfl., nach Campher riechender *Ester* (Kp. 90—95°), mit sd. konz. HCl in 8 Std. decarboxyliert, 0,2 g; *Semicarbazon*, C₈H₁₂ON₃, F. 179—180°, aus A. sandige Kristalle. — *Isohexylacetessigsäure-äthylester*, C₁₂H₂₂O₃, Kp. 120°, aus C₂H₅ONa in A., 32 g Acetessigest. u. 50 g Isohexyljodid durch 8std. Kochen, 46 g. — *Methylisohexylacetessigsäureäthylester*, C₁₃H₂₄O₃, Kp. 118°, aus 45 g vorst. Verb. u. Na in Bzl. mit viel CH₃J, 31 g. — δ -*Isohexyl- γ -keto-hexansäure*, Kp. 160—165°, F. 47—48°, durch 6std. Kochen von 22 g 3-Keto-4-isohehexyl-pentantricarbonsäure-(1.1.4)-triäthylester mit alkoh.-wss. KOH, Eindampfen, Ansäuern u. Ausäthern, dibas. Säure decarboxyliert (1/4 Std., 190°), 14 g; *Äthylester* (III), C₁₄H₂₆O₃, Kp. 130—132°, aus 12 g Säure mit sd. A. u. H₂SO₄ (12 Std.), 12 g. — *Lacton* von γ -*Isohexyl- γ -oxy- δ -carbäthoxyhexansäure* (IV), Kp. 174°, aus 24 g III analog II (1std. Nacherhitzen), nach Abkühlen noch 10 g Zn-Wolle u. 10 cm³ CH₂BrCOOC₂H₅ zugegeben u. 1 Std. gekocht; sehr viscos u. hellgrün werdend; 14 g. — *2-Methyl-3-[1'.5'-dimethylhexyl-(1')]-cyclopenten-(4)-oncarbonsäure-(2)-äthylester*, C₁₇H₂₈O₃, Kp. 145°, 10 g IV u. 5 g P₂O₅ 10 Min. im Vakuum auf 130—140° erhitzt, mit Eis zers., ausgeäthert u. Ae. mit Sodalg. gewaschen, 1,6 g roh u. 5 g IV zurück, hiermit Rk. wiederholt, zusammen 1,5 g. Es ließ sich kein Semicarbazon herstellen. — *2-Methyl-3-[1'.5'-dimethylhexyl-(1')]-cyclopentanoncarbonsäure-(2)-äthylester* (V), C₁₇H₃₀O₃, Kp. 150—155°, aus vorst. Verb. in CH₃COOH (H₂, PtO₂, 2 Std.) etwa 100%. — *2-Methyl-3-[1'.5'-dimethylhexyl-(1')]-cyclopentanon*, Kp. 115—125°, aus 1,5 g V u. konz. HCl im Druckrohr (130—140°, 36 Std.), 0,2 g; *Semicarbazon*, C₁₅H₂₆ON₃, aus verd. A., F. 178—179°, daneben Öl. — *5-Methyl-5-carbäthoxy-4-[1'.5'-dimethylhexyl-(1')]-cyclopenten-(1)-lycyanid*, C₁₈H₂₈O₃N, Kp. 145—150°, aus 2,5 g V, fl. HCN u. 1 Tropfen KCN-Lsg. bei —10° u. Stehen über Nacht in Eis, Ansäuern, Absaugen des HCN u. Ausäthern, Pyridinlg. des Eindampfückstandes in Eis-NaCl mit SOCl₂ versetzt, 1 Std. in Eis belassen, 2 Std. im Wasserbad erhitzt, mit Eis zers. u. ausgeäthert, Eindampfückstand in Bzl. mit gefälltem Cu entschwefelt, etwas gelblich, 1,3 g. — *4-[1'.5'-Dimethylhexyl-(1')]-5-methylcyclopenten-(1)-dicarbonsäure-1.5* (I), aus vorst. Verb. u. konz. HCl im Druckrohr (je 12 Std. bei 130—140° u. 150°), ausgeäthert (viel Harz) u. Ae. mit NaHCO₃-Lsg. ausgezogen, durch HCl dickes Öl, ausgeäthert, Eindampfückstand in verd. A. mit Kohle entfärbt, blaßgelbes viscoses Öl, nicht krist. erhalten, frei von N. (J. Indian chem. Soc. 25. 213—19. Mai 1948. Calcutta, Univ. Coll. of Sci. and Technol.)

LEHMSTEDT. 2020

Max Mousseron, Jean Jullien und Francois Winternitz, *Nitrose Desaminierung von einigen (Aminomethyl)-2-cyclohexanolen*. 1-Methyl-2-(aminomethyl)-cyclohexanol (III), 2-Amino-1-methylcyclohexanol (IV) u. 2-Aminomethyl-cyclohexanol geben bei der nitrosen Desaminierung (VI) nur Glykole. Bei IV von 2-Aminomethyl-cyclohexanol (I) u. 2-Aminomethyl-cyclopentanol (II) werden dagegen Carbonylverb. erhalten. Die 2-Aminocyclohexanole wurden durch Red. die 2-Cyancyclohexanole mit alkoh. Na hingestellt, die auf verschied. Weise gewonnen wurden: 1. durch Einw. von KCN auf 2-Chlorcyclohexanole



(Fall A), 2. durch Red. von 2-Cyanocyclohexanon (Fall B). Im Fall A wurde bei VI aus I ausschließlich 2-Methylcyclohexanon (VII) u. aus II 2-Methylcyclopentanon gewonnen. Im Fall B wurde aus I eine Mischung von VII u. Methylcyclohexanon erhalten. Für die Rkk. nehmen die Vff. die Schemen VIII u. IX an.

Versuche: *trans*-1-Cyancyclohexanol (X), F. 46°. — 1,2-Epoxy-1-cyancyclopentan, aus KCN u. 2-Chlorcyclopentanon, Kp.₁₆ 119°, n_D^{25} 1,4576, D.₂₀²⁵ 1,026, gibt kein Semicarbazon u. keine Färbung mit FeCl₃, gibt mit Na-Methylat, Al-Isopropylat u. Na Cyclopentanon. — 2-Methylcyclohexanol, erhalten bei der nitrosen Desaminierung von *trans*-I, gibt ein *Di-p*-nitrobenzoat, F. 105°. Dasselbe Prod. liefert das Glykol, das durch Red. des Methylesters der Cyclohexanol-2-carbonsäure, die durch Verseifung von X gebildet wird, erhältlich ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1909—11. 7/6. 1948.)

FÖRSTER. 2120

Ng. Ph. Buu-Hoï, Ng. Hoán, J. Lecoq und M. de Clercq, *Neue substituierte α,β -Triaryläthene*. Zur Prüfung auf ihre physiol., insbesondere östrogene, Wirksamkeit wurde eine Reihe von α,β -Triarylacrylonitrilen durch Kondensation des Na-Deriv. des Phenylacetonnitrils (I) mit Diarylketonen dargestellt. In einigen Fällen ließen sich die beiden zu erwartenden Stereoisomeren isolieren. Die Rk. gelang nicht mit 2-Benzoylthiophen, 2-Benzoylfuran u. 3-Benzoyl-2,5-thioxen; obgleich sich diese 3 Verbb. offensichtlich mit Na-I umsetzen, wurden sie nach Zugabe von W. unverändert zurückerhalten, wahrscheinlich findet ein Metallaustausch zwischen den heterocycl. Ketonen u. Na-I statt, die Na-Verbb. werden dann bei der W.-Zugabe wieder hydrolysiert. — Nach bekannten Methoden wurden ferner einige α,β -Triaryläthene u. α -Brom- α,β -triaryläthene mit polycycl. u. heterocycl. Substituenten dargestellt.

Versuche: 2,4-Dimethylbenzophenon, Kp.₁₂ 178—180°, aus 36 g Benzoylchlorid u. 25 g m-Xylol in CS₂ in Ggw. von AlCl₃ in der Kälte; 30 g (Ausbeute). — α,β -Diphenyl- β -[2,4-dimethylphenyl]-acrylonitril, C₂₃H₁₉N, F. 134°, durch Überführung von 12 g I mit NaNH₂ in Ae. in die Na-Verb., Zugabe von 15 g vorst. Verb. in Ae., 3std. Erwärmen auf dem W.-Bad, Gießen in Eis + CH₃COOH, Dest. des Rückstands der Ae.-Schicht bei 250—260°/12 mm u. Aufnahmen des Destillats in warmer CH₃COOH; aus CH₃COOH schwach gelbliche Nadeln; 5 g. — 2,5-Dimethylbenzophenon, Kp.₁₅ 184—185°, analog vorst. Verb. aus 25 g p-Xylol u. 36 g C₆H₅COCl; 10 g. — α,β -Diphenyl- β -[2,5-dimethylphenyl]-acrylonitril, C₂₃H₁₉N, F. 133°, aus 8 g vorst. Ketons u. 7 g I; 2,5 g fast farblose Prismen. — α,β -Diphenyl- β -[2,5-dimethylphenyl]-acrylamid, C₂₂H₂₁ON, F. ~ 203—204°, durch Hydrolyse vorst. Verb. mit KOH in W. u. Amylalkohol (6 Std. Rückfluß); aus verd. CH₃COOH feine Nadeln. — α,β -Diphenyl- β -[trimethylphenyl]-acrylonitril, C₂₄H₂₁N, aus 10 g Benzoylpseudocumol (Kp.₁₀ 185°, wegen der bei der Darst. nach FRIEDEL-CRAFTS möglichen Wanderung ist die Stellung der Methylgruppen nicht sicher) u. 8,5 g I; aus A. Prismen ohne definierten F.; 0,5 g. — 4-Benzoyldibenzyl, C₂₁H₁₅O, Kp.₁₅ 260—280°, aus 25 g Dibenzyl u. 21 g C₆H₅COCl in CS₂ in Ggw. von AlCl₃ in der Kälte; 10 g blaßgelbes Öl. — α,β -Diphenyl- β -[dibenzyl-(4)]-acrylonitril, C₂₉H₂₃N, Kp.₁₂ 295—320°, aus 8 g vorst. Ketons u. 6,3 g I; 5,4 g sehr viscoses, blaßgelbes Öl. — 4-Propyloxybenzophenon, F. 71° (A.), aus Phenyl-n-propyläther u. C₆H₅COCl. — α,β -Diphenyl- β -[4-n-propyloxyphenyl]-acrylonitril, C₂₄H₂₁ON, aus 8 g vorst. Ketons u. 6,2 g I; durch fraktionierte Kristallisation aus CH₃COOH 1 g höherschm. Isomeres, F. 129—130°, kleine Nadeln, u. 0,2 g niedrigerschm. Isomeres, F. 105°, aus A. Nadeln. — 4-n-Butyloxybenzophenon, F. 39—40°, Kp.₁₂ 240°, aus Phenyl-n-butyläther u. C₆H₅COCl. — α,β -Diphenyl- β -[4-n-butyloxyphenyl]-acrylonitril, C₂₅H₂₃ON, F. 114°, aus 8 g vorst. Ketons u. 5,8 g I; aus CH₃COOH 1 g feine Nadeln. — α,β -Diphenyl- β -[2-methyl-4-methoxyphenyl]-acrylonitril, C₂₃H₁₉ON, F. 134—135°, aus 14 g 2-Methyl-4-methoxybenzophenon u. 10 g I; Kp.₁₄ ~ 255—265°, aus CH₃COOH 1 g Nadeln. — α,β -Diphenyl- β -[naphthyl-(1)]-acrylonitril, C₂₅H₁₇N, aus 1-Benzoylnaphthalin

u. I; *höherschm. Form*, F. 176—178°; *niedrigerschm. Form*, F. 129—130° (nach vorherigem Sintern). — α - β -Diphenyl- β -[4-methoxynaphthyl-(1)]-acrylonitril, C₂₆H₁₉ON, F. 166 bis 167°, in geringer Ausbeute aus 1-Benzoyl-4-methoxynaphthalin u. I. — β -Benzoylnaphthalin, F. 82°, aus β -Naphthonitril u. C₆H₅MgBr. — α - β -Diphenyl- β -[naphthyl-(2)]-acrylonitril, C₂₅H₁₇N, F. 180—181°, aus vorst. Keton u. I; aus CH₃COOH gelbliche Nadeln. — α -[p-Methoxyphenyl]- β -phenyl- β -[naphthyl-(2)]-acrylonitril, C₂₇H₁₉ON, F. 202°, aus vorst. Keton u. p-Methoxyphenylacetoneitril (II); aus CH₃COOH feine gelbe Nadeln. α - β -Diphenyl- β -[6-methoxynaphthyl-(2)]-acrylonitril, C₂₇H₂₁ON, aus 2-Benzoyl-6-äthoxynaphthalin (F. 88—89°) u. I; *höherschm. (cis ?) Form*, F. 160°, aus CH₃COOH blaßgelbe Nadeln; *niedrigerschm. Form*, F. 146°, aus CH₃COOH gelbliche Nadeln. — α -[p-Methoxyphenyl]- β -phenyl- β -[6-äthoxynaphthyl-(2)]-acrylonitril, C₂₈H₂₃O₂N, F. 185°, analog vorst. Verb. mit II; aus CH₃COOH seidige grünlich-gelbe Nadeln. — β -Benzoyltetralin, Kp.₁₂ 221°, aus Tetralin u. C₆H₅COCl; 60%. — α - β -Diphenyl- β -[5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(2)]-acrylonitril, C₂₅H₂₁N, aus 10 g vorst. Ketons u. 8 g I; *niedrigerschm. Form*, F. 128—130°, aus CH₃COOH 1 g kleine Prismen; *höherschm. Form*, F. 140—141°, aus A. 1 g feine Nadeln. — β -[p-Anisoyl]-tetralin, C₁₈H₁₈O₂, F. 86°, aus 25 g Tetralin u. 36 g p-Anisoylchlorid; Kp.₁₅ 275—280°, aus Ae. kleine Prismen; 16 g. — α -Phenyl- β -[p-methoxyphenyl]- β -[5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(2)]-acrylonitril, C₂₆H₂₃ON, aus 10 g vorst. Ketons u. 7 g I; *höherschm. Form*, F. 184°, aus CH₃COOH 2 g schwachgelbe Prismen; *niedrigerschm. Form*, F. 171°, aus A. 2 g gelbliches mikrokristallines Pulver. — α - β -Diphenyl- β -[acenaphthyl-(5)]-acrylonitril, C₂₇H₁₉N, aus 14 g 5-Benzoylacenaphthen u. 10 g I; *höherschm. Isomeres*, F. 232°, aus CH₃COOH feine gelbe Nadeln; 1,5 g; *niedrigerschm. Isomeres*, F. 194°, aus CH₃COOH feine gelbe Nadeln. — 5-[p-Anisoyl]-acenaphthen (IV), C₂₀H₁₆O₂, F. 81°, aus Acenaphthen (III) u. p-Anisoylchlorid; Kp.₁₁ 295—305°, aus A. oder Ae. feine Nadeln; 63%. — 5-[o-Chlorbenzoyl]-acenaphthen, C₁₇H₁₃OCl, F. 146°, aus 36 g o-Chlorbenzoylchlorid u. 30 g III; Kp.₁₂ 275—276°, aus A. Plättchen; 23 g. — 4-Benzoyldiphenyl, F. 102°, aus Diphenyl u. C₆H₅COCl; Kp.₂₀ 280—285°, 60%. — α - β -Diphenyl- β -[xenyl-(4)]-acrylonitril, C₂₇H₁₉N, aus 14 g vorst. Ketons u. 10 g I; *höherschm. Isomeres*, F. 210°, aus CH₃COOH kleine gelbliche Nadeln; 2 g (gibt durch Verseifung mit KOH u. Amylalkohol α - β -Diphenyl- β -[xenyl-(4)]-acrylamid, C₂₇H₂₁ON, F. 243°, aus CH₃COOH feine prismat. Nadeln); *niedrigerschm. Isomeres*, F. 184°, aus CH₃COOH feine blaßgelbe Nadeln mit grünlichem Reflex; 1 g. — 4-[o-Chlorbenzoyl]-diphenyl, C₁₆H₁₃OCl, F. 94°, aus Diphenyl u. o-Chlorbenzoylchlorid; aus A. feine Plättchen; 57%. — α -Phenyl- β -[o-chlorphenyl]- β -[xenyl-(4)]-acrylonitril, C₂₅H₁₈NCl, F. 177°, aus vorst. Verb. u. I; aus CH₃COOH seidige Nadeln. — α -Phenyl- β -[p-methoxyphenyl]- β -[naphthyl-(1)]-äthen, C₂₅H₂₀O, F. 102—103°, aus 4-Phenacetylanisol u. α -Naphthyl-MgBr in Ae., Zers. mit verd. H₂SO₄ u. Dehydratation des Carbinols durch Erwärmen mit 98%ig. HCOOH; Kp.₁₂ 295—310°, aus A. Aceton kleine Prismen; 70%. — α -Brom- α -phenyl- β -[p-methoxyphenyl]- β -[naphthyl-(1)]-äthen, durch Bromierung vorst. Verb. in CH₃COOH; gelbliche Nadeln, die sich bei ~80° in ein Harz umwandeln. α -Phenyl- β -[p-methoxyphenyl]- β -[acenaphthyl-(5)]-äthen, C₂₇H₂₂O, F. 118—119°, aus IV u. C₆H₅CH₂MgCl; Kp.₁₃ 325°, aus A. + Aceton grünlich-gelbe Prismen; 70%. — α -Brom- α -phenyl- β -[p-methoxyphenyl]- β -[acenaphthyl-(5)]-äthen, durch Bromierung vorst. Verb. in CH₃COOH; aus CH₃COOH schwach gelbliche Nadeln, die oberhalb 102° in ein Harz übergehen. — 4-[p-Anisoyl]-diphenyl, F. 165—166°, aus 25 g Diphenyl u. 30 g p-Anisoylchlorid; Kp.₁₅ 300—310°; 8 g. — α -Phenyl- β -[p-methoxyphenyl]- β -[xenyl-(4)]-äthen, C₂₇H₂₂O, F. 102°, aus 20 g vorst. Ketons u. C₆H₅CH₂MgCl; aus A. oder CH₃COOH feine Nadeln; 10 g. — α -Brom- α -phenyl- β -[p-methoxyphenyl]- β -[xenyl-(4)]-äthen, C₂₇H₂₁OBr, F. 138—140°, durch Bromierung vorst. Verb. in CH₃COOH; aus A. oder CH₃COOH schwach gelbliche Nadeln. — 4-[α -Furoyl]-diphenyl, C₁₇H₁₂O₂, F. 76°, aus 39 g Diphenyl u. 29,8 g α -Furoylchlorid; Kp.₁₃ 250—252°, aus A. feine glänzende Plättchen; 23 g. — α -Phenyl- β -[furyl-(2)]- β -[xenyl-(4)]-äthen, C₂₄H₁₈O, F. 87°, aus 12 g vorst. Ketons u. C₆H₅CH₂MgCl; Kp.₁₃ 285—300°, aus A. schwach gelbliche Nadeln; 8 g. — 4-[2.5-Dimethylpyrrolo]-benzophenon, C₁₉H₁₇ON, F. 133°, durch 24std. Kochen von p-Aminobenzophenon u. Acetonlacton in Ggw. von etwas CH₃COOH; Kp.₁₅ 239—240°, aus A. verlängerte Prismen; ~100%. — α - β -Diphenyl- β -[p-(2.5-dimethylpyrrolo)-phenyl]-äthen, C₂₆H₂₂N, F. 150—152°, aus vorst. Keton u. C₆H₅CH₂MgCl; Kp.₁₃ >270°, aus A. feine Nadeln. — α - β -Diphenyl- β -[thionaphthenyl-(3)]-äthen, C₂₂H₁₆S, Kp.₁₃ 267—270°, aus 3-Benzoylthionaphthen u. C₆H₅CH₂MgCl; 90%. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 795 bis 812. Nov. 1948. Paris, Univ., Inst. du Radium, Labor. de Chim. organ.)

SPAETH. 2410

Hugh Felkin, Beitrag zur Untersuchung des Mechanismus der Desaminierung von α -Aminoalkoholen durch salpetrige Säure, Einfluß des Reaktionsmilieus. 2. Mitt. Desaminierung im wasserfreien Medium. (1. vgl. C. 1948. II. 1296.) Vf. setzt 2-Amino-1.1-diphenyläthanol (I), 2-Amino-2-phenyl-1.1-dibenzyläthanol (II) u. 2-Amino-1.1.2-triphenyl-

H. Mühlemann, *Über Anthrachinone und Anthrachinonglykoside*. I. Mitt. *Über eine verbesserte Synthese von Chrysophanol und die Synthese eines Isomeren*. Eine Nachprüfung der von EDER u. WIDMER (Helv. chim. Acta 6. [1923.] 421) beschriebenen Synth. von Chrysophanol (I) ergab, daß die Red. der 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoesäure in die entsprechende Aminosäure mit FeSO₄ u. NH₃ sehr umständlich ist u. bei größerem Ansatz bis zu 20 l W. u. NH₃ benötigt. Vf. vereinfachte den Arbeitsgang durch Red. mit Palladiumtierkohle u. H in NH₃-Lsg. mit dem Ergebnis fast theoret. Ausbeute in sehr kurzer Zeit u. genügender Reinheit. Für die Überführung der 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-aminobenzoesäure in das 1-Oxy-3-methyl-8-aminoanthrachinon sowie schließlich, nach PIRIA sowie EDER u. WIDMER, in I wird nicht prinzipiell neu, aber in etwas abgeänderter, verbesserter Meth. ausführlich beschrieben. Bei dem Vers., direkt α -Oxyphthalsäure (II) bzw. den Acetylcster des II-Anhydrides u. m-Kresol mit AlCl₃ als Kondensationsmittel u. Nitrobenzol als Lösungsm. zu Benzoylbenzoesäure zu kondensieren, entstanden schon bei Temp. von 120° merkliche Mengen von Anthrachinon, bei 140° aber in tief violetter Schmelze neben geringen Mengen I als Hauptprod. ein bisher nicht beschriebenes, in kalter Na₂CO₃-Lsg. leicht lösl., durch CO₂ wieder vollständig ausfällbares Dioxymethylanthrachinon, das Vf. als 1.7-Dioxy-5-methylanthrachinon von gelber Farbe mit F. 279—281° bestimmte. (Pharmac. Acta Helvetiae 23. 257—64. 28/8. 1948. Bern, Pharm. Inst. d. Universität). DANN. 2800

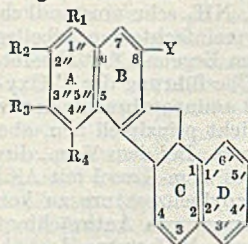
Everette L. May, *2.3-Dimethoxy-6-chlor-9-phenanthrencarbonsäure*. α -(*p*-Chlorphenyl)-2-nitro-4.5-dimethoxyzimtsäure, C₁₇H₁₄O₆NCl, aus *p*-chlorphenyllessigsäurem Kalium, 6-Nitroveratrumaldehyd u. Essigsäureanhydrid über 15 Stunden. Aus Eisessig u. A. gelbe Prismen, F. 202—203,5°. — α -(*p*-Chlorphenyl)-2-amino-4.5-dimethoxyzimtsäure, C₁₇H₁₆O₄NCl, aus der entsprechenden Nitrosäure durch Red. mit Ferrosulfat. Aus A. schwachgelbe Blättchen, F. 208—211°. — 2.3-Dimethoxy-6-chlor-9-phenanthrencarbonsäure, C₁₇H₁₃O₄Cl, aus der Aminozimtsäure durch Diazotieren in 5*n*-Schwefelsäure bei 0° und Verrühren des Diazoniumsalzes mit A. in Ggw. von Cu-Pulver bei 37°. Aus Dioxan mit anschließender Hochvakuum-Sublimation, kurze, prismat. Kristalle, F. 268—269°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 717. März 1947. Bethesda, Md., National Inst. of Health.) PÖHLS. 2850

William A. Bonner und Anne Mosher, *Die Identität von „ α -Benzylphenanthren“*. „ α -Benzylphenanthren“ (I) von GOLDSCHMIEDT (Mh. Chem. 2. [1881.] 444 erwies sich als 9-Benzylphenanthren (II)).

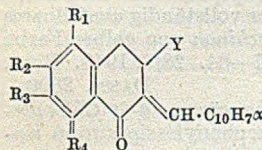
Versuche: 9-Benzylphenanthren (II), F. 155—156° aus Bzl., nach BACHMANN (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 1363) durch Kochen von Benzylchlorid (III) mit Phenanthryl-(9)-MgBr in Bzl.-Äe., 52% (Ausbeute) roh. — „ α -Benzylphenanthren“ (I), F. 155 bis 156° aus Bzl., durch 1 $\frac{1}{2}$ std. Wasserbaderhitzen von 32 g Phenanthren (IV), 44 g III u. 10 g Zn-Staub, Zugabe von Bzl. u. Filtrieren; Nd. mit A. ausgekocht, Rückstand aus Bzl. umkrist. 0,36 g I; Eindampfdruckstand vom Bzl. bei 3,5 mm dest.: neben IV als Vorlauf 29,6 g, Kp._{3,5} 160—305° (Bad 214—335°); aus Bzl. 1 g, F. 147—151°. Die UV-Spektren von I u. II sind prakt. identisch. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4249—50. Dez. 1948. Stanford, Cal., Stanford Univ.) LEHMSTEDT. 2850

Paul Cagniant, *Neue Untersuchungen auf dem Gebiet des 1.2.5.6-Dibenzofluorens*. Verss. von A. LACASSAGNE u. Mitarbeitern (vgl. C. 1944. II. 852) haben das Hemmvermögen von 1.2.5.6-Dibenzofluoren (I) auf die biol. Wrkg. cancerogener KW-stoffe gezeigt. Man weiß auch, daß Substitution durch CH₃-Gruppen in bestimmten Stellungen die cancerogene Aktivität dieser Verb. zu steigern vermag. Von I ausgehend, wurde eine Reihe von solchen Verb. hergestellt u. beschrieben. 3'-Methyl-I (II), C₂₂H₁₆, F. 180°, farblose Kristalle aus Bzl., Pikrat F_{inst} 147°, rotviolette Nadeln aus A., 8-Methyl-I (III), C₂₂H₁₆, F. 136°, farblose Kristalle aus A., Pikrat F_{inst} 181,5°, ziegelrote Kristalle aus A., 1'.4'-Dimethyl-I (IV), C₂₃H₁₈, F. 184°, farblose Nadeln aus A., Pikrat F_{inst} 199°, rotviolette Nadeln aus A., 2'.4'-Dimethyl-I (V), C₂₃H₁₈, F. 187°, farblose Nadeln aus Bzl., Pikrat F_{inst} 197°, rotviolette Kristalle aus Bzl., 2'.3'-Dimethyl-I (VI), C₂₃H₁₈, F. 205°, farblose Nadeln aus Bzl., Pikrat F_{inst} 174°, ziegelrote Kristalle aus Bzl. — Die Herst. dieser Verb. erfolgte nach der Meth. von RAPSON u. SHUTTLEWORTH (C. 1941. I. 3366) durch Ringldg. der methylierten 2-Naphthyliden- α -tetralone (VIII—XI) mittels P₂O₅ in sd. Xylol. Zur Darst. von (1.2':5.6)-Thiophen-1.2-benzofluoren (VII) wurde das 5-Naphthyliden-Deriv. (XIV) des 4-Keto-4.5.6.7-tetrahydrothionaphthens (XIII) (vgl. PESER u. KENNELLY, C. 1936. I. 547) cyclisiert, Ringschluß am Chlorid der γ -(2-Thienyl)-buttersäure (XV) führt zu XIII. Ringschluß des XV-chlorids in Bzl. in Ggw. von AlCl₃ liefert ein Gemisch von XIII u. einem Keton der wahrscheinlichen Struktur XVI. — Alle KW-stoffe zeigen in A. schwache blauviolette Fluorescenz. VII, C₁₉H₁₂S, sublimierbar ohne zu schm. gegen 200°, Pikrat F_{inst} 179°, aus A. granatrote Kristalle. — VIII, C₂₂H₁₈O, F. 136°, perlmutterartig glänzende Blättchen aus A. IX, C₂₂H₁₈O, F. 102°,

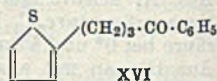
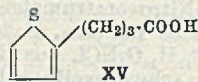
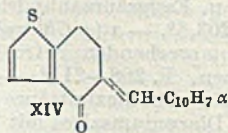
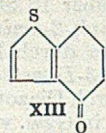
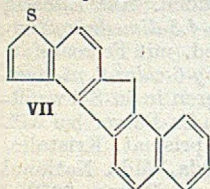
schwach gefärbte Kristalle aus A. X, C₂₃H₂₀O, F. 79°, hellgelbe Kristalle aus A. XI, C₂₃H₂₀O, F. 116°, kaum gefärbte Kristalle aus A., XII, C₂₃H₂₀O, F. 140°, kleine citronengelbe Nadeln aus A. XIV, C₁₉H₁₄OS, F. 118°, kleine farblose Kristalle aus A., Pikrat F_{inst.} 108°, kleine gelbe Kristalle aus Alkohol. — *Thienyläthyl-β.2-äthylmalonat*, C₁₃H₁₈O₄S,



- I R₁=R₂=R₃=R₄=Y=H
 II R₁=R₂=R₄=Y=H, R₃=CH₃
 III R₁=R₂=R₃=R₄=H, Y=CH₃
 IV R₂=R₃=Y=H, R₁=R₄=CH₃
 V R₁=R₃=Y=H, R₂=R₄=CH₃
 (hier offenbar Druckfehler; für R₁ steht im Orig. R₂)
 VI R₁=R₄=Y=H, R₂=R₃=CH₃



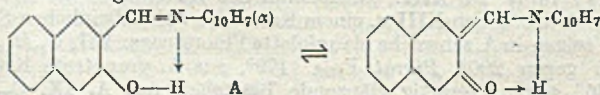
- VIII R₁=R₂=R₄=Y=H, R₃=CH₃
 IX R₁=R₂=R₃=R₄=H, Y=CH₃
 X R₂=R₃=Y=H, R₁=R₄=CH₃
 XI R₁=R₄=Y=H, R₂=R₃=CH₃

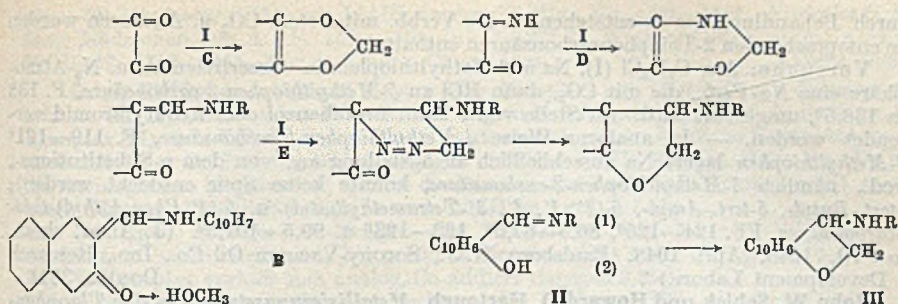


Kp.₁₀ 175°, farblose Fl.; die entsprechende Säure C₉H₁₀O₄S, F. 124,5°, farblose, ohne Zers. schm. Kristalle. XVI, F. 85°, farblose Kristalle aus A., *Semicarbazone*, C₁₅H₁₇ON₃S, F_{inst.} 197°, farblose Nadeln aus Alkohol. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1376—78. 26/4. 1948.) FREYTAG. 2950

A. J. Haagen-Smit, *Azulene*. Monographie über die Entw. der Azulenchemie, in der neben der Isolierung, Reinigung, den physikal. u. chem. Eig., der Strukturbest., der Nomenklatur, bes. auf die Synthesen der Azulene u. auf ihre Absorptionsspektren eingegangen wird. Zusammenhänge zwischen Isopren, Sesquiterpenen u. Azulenen werden beleuchtet (ca. 90 Literaturstellen). (Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 5. 40—71. 1948. Pasadena, Calif.) NEZEL. 2950

Alexander Schönberg, und Ahmed Mustafa (unter Mitarbeit von Mustafa Kamal Hilmy), *Versuche mit Diazomethan und seinen Derivaten*. 13. Mitt. *Einwirkung von Diazomethan auf Oxyanile*. (14. vgl. C. 1949. I. 597.) Schiffsche Basen von o-Oxyaldehyden sind in äther. Lsg. beständig gegen Diazomethan (I), dagegen findet in methanol. Lsg. Umsetzung u. Bldg. von *Cumaranen* statt. In äther. Lsg. besteht das Ringsystem A, das nicht mit I reagiert; in methanol. Lsg. ist der 6-gliedrige Ring geöffnet u. die Ketonform ist reaktionsfähig (B). Die erwähnten Anile haben daher in methanol. Lsg. die Eig. von o-Chinonen u. o-Chinoniminen, die mit I unter Bldg. 5gliedriger heterocycl. Verb. reagieren (C, D), so daß die Rk. von I mit Oxyanilen wahrscheinlich nach Schema E verläuft. So entsteht aus 2-Oxy-1-naphthylmethyl-α-naphthylamin (II, R=C₁₀H₇, α) mit I 3-(α-Naphthylamino)-4.5-benzocumaran (III, R=C₁₀H₇, α). Im Gegensatz zu II ist III farblos, spaltet bei 250° α-Naphthylamin ab unter Bldg. eines Polymerisationsprod. des Benzocumarans, eine Rk., die nur durch die Formel III erklärt werden kann. III reagiert weder mit C₆H₅MgBr noch mit I, u. ist vollkommen verschieden von dem gelben 2-Methoxynaphthylmethyl-α-naphthylamin (o-Methyläther von II), erhalten durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Na-Salz von II, oder durch Kondensation von 2-Methoxy-1-naphthaldehyd mit α-Naphthylamin. 3-(p-2-Xylyldino)-cumaran wird als Hydrochlorid isoliert. 4-Oxynaphthylmethyl-α-naphthylamin u. das entsprechende β-Naphthylderiv. reagieren mit I auch in äther. Lsg. unter Bldg. der 4-Methoxyverbindungen.





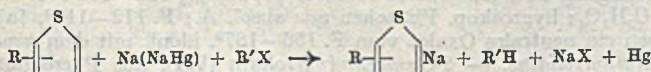
Versuche: Äther. Diazomethan-Lsg., aus Nitrosomethylurethan u. Kalilauge mit anschließender Destillation (Org. Synth. 15, 3). — *p*-Methoxybenzyliden- α -u. β -naphthylamin, C₁₈H₁₅ON, aus den entsprechenden *p*-Oxy-Verbb. mit äther. Diazomethanlsg. — 2-Oxy-1-naphthylmethylen-*o*-3-xylidin (II, R = C₆H₃(CH₃)₂-2,3-), C₁₉H₁₇ON, durch Kondensation von 2-Oxy-1-naphthaldehyd u. *o*-3-Xylidin, gelbe Nadeln, F. 153°. Keine Rk. mit äther. Diazomethanlsg. — 3-(α -Naphthylamino)-4,5-benzcumaran (III, R = C₁₀H₇, α), C₂₂H₁₇ON, aus 2-Oxy-1-naphthylmethylen- α -naphthylamin (II, R = C₁₀H₇, α) in Methanol mit äther. Diazomethanlsg., aus Bzl.-Petrol.-Äe., farblose Kristalle, F. 169°. Aus sd. Eisessig umkrist., entsteht die Acetylverb., C₂₄H₂₁O₃N, farblose Kristalle, F. 225°. Mit heißem NH₃ behandelt, bildet sich III zurück. 2st. Behandeln mit C₆H₅MgBr in sd. Äe.-Bzl. führt zu keiner Einwirkung. Beim Erhitzen auf 250° im CO₂-Strom über 1/2 Std. dest. α -Naphthylamin ab. — In gleicher Weise 3-(β -Naphthylamino)-4,5-benzcumaran (III, R = C₁₀H₇, β), C₂₂H₁₇ON, farblose Kristalle, F. 190°. Lösl. in sd. Bzl. u. Äthylalkohol. Gelbgrüne Färbung mit konz. H₂SO₄. — 3-(*o*-3-Xylidino)-4,5-benzcumaran (III, R = C₆H₃(CH₃)₂-2,3-) C₂₀H₁₉ON, aus II (R = C₆H₃(CH₃)₂-2,3-) aus Bzl. farblose Kristalle, F. 173°. Lösl. in Äe. u. sd. A. wenig lösl. in Petrol.-Äther. — 3-(*m*-4-Xylidino)-4,5-benzcumaran (III, R = C₆H₃(CH₃)₂-2,4-) C₂₀H₁₉ON, aus II, (R = C₆H₃(CH₃)₂-2,4-), farblose Kristalle, F. 200°. Lösl. in Bzl. oder Methanol, wenig lösl. in Äe. u. sd. Benzol. — 3-(*p*-Xylidino)-4,5-benzcumaran (III, R = C₆H₃(CH₃)₂-2,5-), aus Bzl.-Petrol.-Äe. farblose Kristalle, F. 162—163°, leichtlösl. in Äe. u. Bzl., wenig lösl. in Petrol.-Äther. — 3-(*p*-Xylidino)-4,5-cumaran-hydrochlorid, C₁₆H₁₃ONCl, aus Salicyliden-*p*-xylidin, farblose Kristalle, F. 183°, wenig lösl. in Bzl. u. kaltem A., lösl. in sd. Wasser. — 2-Methoxy-1-naphthylmethylen- α -naphthylamin, C₂₂H₁₇ON, aus 2-Methoxy-1-naphthaldehyd u. α -Naphthylamin in sd. A., aus A. braun-gelbe Kristalle, F. 143—144°. — 2-Methoxy-1-naphthylmethylen- β -naphthylamin, aus A. gelbe Kristalle, F. 123°; oder aus II (R = C₁₀H₇- β -) mit Dimethylsulfat in sd. Methanol u. methylalkohol. Kalilauge. Aus A., F. 123°. — 2-Methoxy-1-naphthylmethylen-*o*-3-xylidin, C₂₀H₁₉ON, aus A. gelbe Kristalle, F. 120°, lösl. in sd. A. u. Benzol. — 2-Methoxy-1-naphthylmethylen-*m*-4-xylidin, aus Methanol, gelbe Kristalle, F. 71°, leichtlösl. in Benzol. — 2-Methoxy-1-naphthylmethylen-*p*-xylidin, aus Methanol gelbe Kristalle, F. 117°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1045—48. August. Kairo, Univ.)

PÖHLS. 3061

Marius Picon, Über die Bildung von Thiophen und seinen Homologen bei der thermischen Zersetzung bituminöser Kalke. Vf. beschreibt die Ergebnisse der therm. Zers. verschied. bituminöser Kalke, wobei Öle frei werden, die oft mehr als 50% Thiophen-homologe (I) enthalten. Auf Grund des Verlaufs der Zers. wird die Bldg. der I als Depolymerisationsvorgang aufgefaßt. Es wird die Möglichkeit diskutiert, daß die I in den Kalcken als Verb. enthalten sind, die durch Ersatz der NH-Gruppe in den Pyrrolkernen von Chlorophyll u. Porphyrinen durch S entstanden sind. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 227. 1381—82. 20/12. 1948.)

GERHARD GÜNTHER. 3071

John W. Schick und Howard D. Hartough, Metallisierungstudien in der Thiophenreihe. 2. Mitt. Ummetallisierung der Alkylthiophene. (1. vgl. SCHICK u. HARTOUGH, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 286.) Alkylthiophene lassen sich mit Na nicht direkt metallisieren. Die Einführung von Na wurde daher durch Umsetzung von Alkylthiophen, nämlich 2-Methyl-, 3-Methyl-, 2-tert.-Butyl-, 2-tert.-Amyl-, 2-(1'.1'.3'.3'-Tetramethylbutyl)- u. 2-(1'-Phenyläthyl)-thiophen, mit metall. Na oder Na-Amalgam u. einem Alkyl- oder Arylhalogenid in einem neutralen Lösungsm. (Äe.) vorgenommen:



Durch Behandlung der so entstehenden Na-Verbb. mit festem CO₂ u. Ansäuern wurden die entsprechenden 2-Thiophencarbonsäuren enthalten.

Versuche: Aus C₂H₅Cl (I), Na u. 2-Methylthiophen in wasserfreiem Ä. u. N₂-Atmosphäre eine Na-Verb., die mit CO₂, dann HCl zu 5-Methylthiophen-2-carbonsäure, F. 138 bis 138,5°, umgesetzt wird. An Stelle von I kann Brombenzol oder n-Butylbromid verwendet werden. — In analoger Weise 4-Methylthiophen-2-carbonsäure, F. 119—121° (3-Methylthiophen lagert Na ausschließlich in 5-Stellung an; von dem n-Substitutions-, prod., nämlich 3-Methylthiophen-2-carbonsäure, konnte keine Spur entdeckt werden); 5-tert.-Butyl-, 5-tert.-Amyl-, 5-(1', 1', 3', 3'-Tetramethylbutyl)- u. 5-(1'-Phenyläthyl)-thio-2-carbonsäure, FF. 124—125°, 86,5—87,5°, 122—123° u. 99,5—101,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1645. April 1948. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum Oil Co., Inc., Research & Development Laborr.) DONLE. 3071

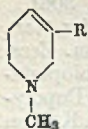
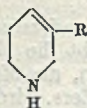
John W. Schick und Howard D. Hartough, *Metallisierungsstudien in der Thiophenreihe*. 3. Mitt. Kondensation von Thieryl- und substituierten Thieryl-Na-Verbindungen mit Äthylenoxyd. (2. vgl. vorst. Ref.) 2-Thieryl-Na-Verbb. wurden mit Äthylenoxyd (I) zu Thieryläthanolen umgesetzt u. aus diesen durch Behandlung mit geschmolzenem KOH bei 45—50 Torr 2-Vinylthiophene hergestellt. Leicht polymerisierbare, für die Kunststoff- u. Kautschukindustrie brauchbare Produkte.

Versuche: Eine Mischung von 118 g 2-Chlorthiophen u. 500 cm³ Bzl. wird mit Na-Amalgam (aus 50 g Na u. 20 g Hg) unter Rückfluß in N₂-Atmosphäre 3 Std. gerührt, auf 0—10° gekühlt, innerhalb 20 Min. mit 44 g I u. 100 cm³ Bzl. versetzt u. gerührt, bis die Temp. von 50° auf 25° gefallen ist. Dann fügt man 125 cm³ konz. HCl u. 325 cm³ W. zu, filtriert, trennt die Bzl.-Schicht ab, verjagt das Bzl., dest. den Rückstand bei vermindertem Druck. 2-(2'-Thieryl)-äthanol, Kp.₇ 99—100°, Phenylurethan, F. 52—53°. — Aus 2-Chlorthiophen 5-Chlor-2-thieryl-Na, dann 2-(5'-Chlor-2'-thieryl)-äthanol (II), Kp.₁₋₂ 98,5—100°; Phenylurethan, F. 57—58°. — Umsetzung des Rk.-Gemisches aus C₂H₅Cl, Na-Amalgam u. 3-Methylthiophen mit I ergibt 2-(4'-Methyl-2'-thieryl)-äthanol, Kp.₂ 87—89°, Phenylurethan, F. 68—69°. — 2-(5'-tert.-Butyl-2'-thieryl)-äthanol, Kp.₃ 115—116°, Phenylurethan, F. 73—74° aus 2-tert. Butylthiophen. — 2-Vinylthiophen, Kp.₄₈ 65,5 bis 66,5°. — 4-Methyl-2-vinylthiophen, Kp.₄₅ 86,5—87,5°. — 5-tert.-Butyl-2-vinylthiophen. Kp.₂₄ 104—105°. — Aus II ist W. nur schwer abspaltbar; die geringe Menge an Vinylverb. hat nicht den theoret. Cl-Gehalt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1646—47. April 1948.)

DONLE. 3071

P. Karrer und P. Portmann, *Reduktion von Aminocarbonsäureestern zu Aminoalkoholen. Konfigurationsbeweis für L(-)-Prolin*. (Vgl. auch C. 1949. II. 1285.) Durch Red. mit LiAlH₄ wurde aus Arecolin (I) das 1-Methyl-3-oxymethyltetrahydropyridin (II), aus Guvacinäthylester (III) das 3-Oxymethyltetrahydropyridin (IV) gewonnen. Die Red. von l-Glutaminsäurediäthylester (V) mit LiAlH₄ ergab l-2-Aminopentandiol-(1.5) (VI) u. als Nebenprod. l-2-Oxymethylpyrrolidin (VII). Um zu beweisen, daß VII aus dem intermediär gebildeten l-Pyrrolidoncarbonsäurediäthylester (VIII) entsteht, wurde reiner VIII der Red. mit LiAlH₄ unterworfen. Dabei entsteht ebenfalls VII, das auch aus l-Prolin-äthylester (IX) durch Red. entsteht. Durch die Red. von VIII zu VII ist gezeigt, daß auch Lactame von LiAlH₄ red. werden können. Durch die Red. des VIII u. des l(-)-Prolinesters IX zum gleichen l(+)-2-Oxymethylpyrrolidin VII ist für Prolin aus Eiweiß u. l(+)-

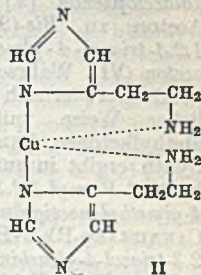
Glutaminsäure erstmalig die gleiche Konfiguration streng bewiesen. Damit ist auch für die natürlichen Formen des l-Nicotins, l-Stachydrins u. der l-Hygrinsäure der sichere Anschluß an die l-Reihe hergestellt.

I R = COOCH₃II R = CH₂OHIII R = COOC₂H₅IV R = CH₂OH

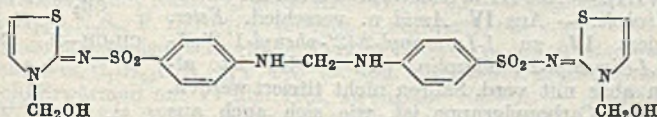
Versuche: Arecolin (I), aus Arecaidin mit CH₃OH-HCl-Gas, Kp.₁₂ 94—98°. — 1-Methyl-3-oxymethyltetrahydropyridin (II), C₇H₁₃ON, aus I mit LiAlH₄ in Ae., 15 Min., Kp.₁₀ 120°, 80% (Ausbeute). Neutrales Oxalat, (C₇H₁₃ON)₂·C₂H₂O₄; hygroskop. Kristalle aus A.-Ae., F. 165° (Zers.). — Guvacinäthylester (III), aus Guvacinhydrochlorid mit HCl-Gas-A., Kp.₁₀ 116—118°. — 3-Oxymethyltetrahydropyridin (IV), C₆H₁₁ON, aus III mit LiAlH₄ in Ae., 15 Min., viskoses Öl, Kp.₁₂ 135°, 60%. Neutrales Oxalat, (C₆H₁₁ON)₂·C₂H₂O₄; hygroskop. Kristalle aus A.-Ae., F. 167—169° (Zers.). — l-Glutaminsäure-diäthylester (V), aus l-Glutaminsäure mit A.-HCl-Gas, Kp._{0,025} 100—105°. — l-2-Aminopentandiol-(1.5) (VI), C₅H₁₃O₂N, aus V mit LiAlH₄ in Ae., 15 Min., Kp._{0,1} 130—140°; 58%, nach Reinigung über das Oxalat viskoses Öl; Kp._{0,05} 125—135°. Neutrales Oxalat, (C₅H₁₃O₂N)₂·C₂H₂O₄; hygroskop. Plättchen aus absol. A.; F. 112—114°, [α]_D¹⁸ +10,34° in W., daneben ein neutrales Oxalat vom F. 156—157°, ident. mit dem neutralen Oxalat des 2-Oxymethylpyrrolidins. — 2-Oxymethylpyrrolidin (VII), aus Pyrrolidon-(2)-carbon-

säure-(5)-äthylester (VIII) mit LiAlH_4 in Ae., 15 Min., Kp.₁₀ 90—140°. *Neutrales Oxalat*, feine Nadelchen aus A., F. 158—159°, $[\alpha]_D^{18} + 22^\circ$ in Wasser. (Helv. chim. Acta 31. 2088—92. 1/12. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) OFFE. 3081

Oskar Eichler und Gerhard Meyer, *Über Komplexe von Histamin mit Schwermetallsalzen*. Cu(II)-Salze bilden in neutraler Lsg. mit *Histamin* (I) einen dunkelblau lösl. Komplex (II), dem Vff. die angegebene Struktur zuschreiben. Ähnliche Komplexe werden auch mit Ni- u. Co-Salzen gebildet, dagegen nicht mit Fe(II), Fe(III), Mn u. Zn. Da in II die Aminogruppe blockiert ist, spricht die Diazork. auf I nicht an; Verss. der Vff. zeigten aber, daß bei allmählicher Zugabe von Cu(II) zu verd. I-Lsgg. nur bei Ggw. geringer Cu-Mengen der Farbnachw. von I stöchiometr. verhindert wird, bei größeren Mengen nicht mehr. Der Ni-Komplex verhält sich analog, Co addiert dagegen 2 Moll. I fast bis zur vollkommenen Auslöschung der Färbung. Vff. diskutieren die Gründe, die zu diesem Verh. führen können. Vollkommene Dissoziation von II bzw. Red. von Cu(II) zu Cu(I) im Komplex können ausgeschlossen werden; wahrscheinlicher ist eine stufenweise Dissoziation von II; unter dieser Annahme errechnet sich für die 1. Komplexkonstante ein Wert von $\sim 10^{-6}$. In saurer Lsg. ist der Komplex völlig dissoziiert. Die biolog. Wrkg. der Komponenten (Cu beim Froschherz, I am Darm von Meerschweinchen) bleibt im Komplex erhalten, im 2. Fall jedoch nur, falls keine Eiweißkörper gleichzeitig gegeben werden, der Grund hierfür ist noch ungeklärt. (Naturwissenschaften 35. 93—94. 1948. Heidelberg, Chirurg. Klinik u. Tutzing, Kloster der Missionsbenediktinerinnen.) KRESZE. 3122



Jean Druey, *Über ein Formaldehydderivat des Sulfathiazols*. Bei Unterss. über Sulfanilamide mit Depotwrkg. fand Vf. ein Umsetzungsprod. des *Sulfathiazols* (I) mit Formaldehyd (II), das unter dem markengeschützten Namen *Formo-Cibazol* in den Handel kommt u. das sowohl in vitro auf Wunden oder parenteral als Depot appliziert wie auch als Darmdesinfiziens interessante Eig. zeigt. Das Prod. ist im Gegensatz zu I in Säuren u. bei kurzer Einwrkg. auch in Alkalien unlöslich. Die Summenformel $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_4$ läßt folgern, daß sich 2 Moll. I mit 3 Moll. II umsetzen. Vf. hält folgende Konst. für wahrscheinlich:



Das gleiche Rk.-Prod. wird erhalten beim Umsatz von I mit Hexamethylentetramin. NaOH löst das Präp. in der Kälte erst nach längerem Schütteln, rascher dagegen in der Hitze. Dabei tritt Aufspaltung ein u. freies I kann regeneriert werden. Eine ähnliche Spaltung wird in vivo angenommen. Deshalb wurde die Einwrkg. verschied. aufspaltender Reagenzien in vitro orientierend geprüft. Als Maß diente die Bestimmung der frei werdenden Aminogruppen an Hand eines colorimetr. Testes (vgl. DRUEY u. OESTERHELD, C. 1943. II. 51).

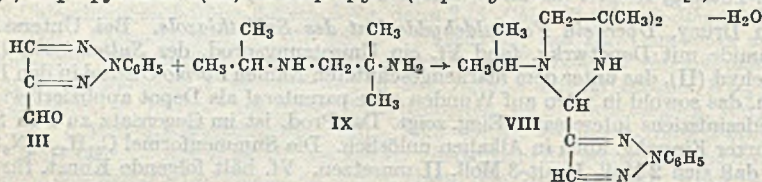
Versuche: *Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_4$, a)* zu Sulfathiazol (I) in verd. HCl tropft man langsam 40%ig. Formaldehyd-Lösung. Das Rk.-Gemisch wird mit NaOH neutralisiert u. dann abgesaugt. Feines Pulver, F. 265—270°; b) zu Hexamethylentetramin in heißem A. gibt man I u. kocht kurz auf. Die Rk.-Lsg. wird in W. gegossen u. nach mehreren Std. abgesaugt. — *Spaltung mit NaOH*: Sulfathiazol-Formaldehyd-Kondensationsprod. wird in ln-NaOH suspendiert u. auf 80° erwärmt (14 Std.) u. mit Eisessig lackmussauer gemacht. Nach längerem Stehen wird abgesaugt → Sulfathiazol, F. 200—201°. (Helv. chim. Acta 31. 179—83. 2/2. 1948. CIBA A. G., Basel, Forsch.-Labor., pharmaz. Abt.) MOHR. 3142

H. J. den Hertog und E. Farenhorst, *Notiz über die Synthese von Pyridin-Derivaten aus Glutarimid nach W. W. Crouch und H. L. Lochte*. Nach der Meth. von CROUCH u. LOCHE (vgl. C. 1945. I. 1367) erhielten Vff. aus Glutarimid u. PBr_5 bei 80—90° 2,3,6-Tribrompyridin, Kristalle aus A., F. 82,5—83,5°, das auch durch Bromierung von 3-Brompyridin bei 500° (vgl. H. J. DEN HERTOEG u. J. P. WILBAUT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51. [1932.] 940) dargestellt wurde, u. 2,3,5,6-Tetrabrompyridin, Kristalle aus A., F. 103—104°, ident. mit einer durch Bromierung von 3,5-Dibrompyridin bei 500° erhaltenen Probe. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 380. Juli/Aug. 1948. Amsterdam, Univ., Labor. Org. Chem.) LINDENBERG. 3231

J. L. Riebsomer und Gene Sumrell, *2-Phenyl-1.2.3-triazol-4-aldehyd* und *Derivate*. Phenyl-d-glucosazon (I) gibt bei Behandlung mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in der Hitze *Phenyl-d-glucosotriazol* (II), das mit NaJO_4 zu *2-Phenyl-1.2.3-triazol-4-aldehyd* (III) oder mit KMnO_4 zu *2-Phenyl-1.2.3-triazol-4-carbonsäure* (IV) oxydiert werden kann. Aus III entsteht mit KMnO_4 ebenfalls IV. Die Ausbeute an III kann bis zu 60% gesteigert werden. III bildet

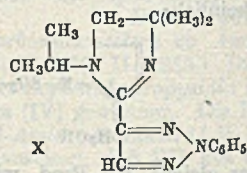
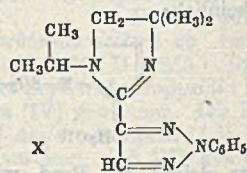
typ. Aldehydderiv., reagiert mit Acetophenon zu *2-Phenyl-1.2.3-triazol-4-carboxalacetophenon* (V) u. mit Aceton zu *Bis-(2-phenyl-1.2.3-triazol-4-ylmethyl)-acetone* (VI). Wahrscheinlich kondensiert er sich in ähnlicher Weise mit allen Methylketonen. PERKINSsche Synth. ergibt in guter Ausbeute *2-Phenyl-1.2.3-triazol-4-ylmethylensigsäure* (XI); CANNIZZARO-Rk. *2-Phenyl-1.2.3-triazol-4-ylcarbinol* (VII) u. IV. — Beim Erhitzen von

III mit 1.2-Diaminen unter W. absaltenden Bedingungen entstehen bei verhältnismäßig niedrigen Temp. *Imidazolidine*. Z. B. bildet sich aus äquimol. Mengen III u. N-(2-Aminoisobutyl)-isopropylamin (IX) *1-Isopropyl-2-(2'-phenyl-1'.2'.3'-triazol-4'-yl)-4.4-dimethyl-*



imidazolidin (VIII). — Aus III u. GRIGNARD-Verbb. die erwarteten *sek. Alkohole*. — Aus IV *Amid* u. verschied. *Ester*. Mit IX reagiert IV zu *1-Isopropyl-2-(2'-phenyl-1'.2'.3'-triazol-4'-yl)-4.4-dimethyl-2-imidazolin* (X). — III ist alkalilösl., kann aber mit verd. Säuren nicht titriert werden. Das H-Atom der Carbonylgruppe ist, wie sich auch aus elektronentheoret. Überlegungen ergibt, labil. — In der *pharmakolog. Prüfung* zeigten sich die Verb. als unwirksam gegenüber Tetanus, Streptococcus haemolyticus, verschied. Viren; auch wurde keine Antihistamin-, Antimalaria-, Antituberkulose-, spasmolyt., lokalanästhet., fungicide Wirkg. usw. beobachtet.

Versuche: Aus 260 g I u. 364 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bei 2std. Erhitzen in 15 Liter W. am Rückfluß 112 g II, F. 195—196°. 225 g II werden mit 607 g NaJO_4 in 12 Liter W. 24 Std. verrührt. Quantitative Ausbeute an III. — Oxydation von II oder III mit KMnO_4 in der Hitze bei Ggw. von KOH zu IV, F. 190—192°. — III-2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. 198 bis 200°. *Semicarbazon*, F. 225—226°. — Aus III mit Formaldehyd in Ggw. von NaOH VII, F. 64—65°, u. IV. — *Rk.-Prod.* von III mit Acetophenon hat F. 131—132°. — Eine Lsg. von 0,05 Mol. III in 135 cm³ A. u. 0,025 Mol. Aceton werden tropfenweise mit einer Lsg. von 2,5 g KOH in 25 cm³ W. unter Eiskühlung versetzt. VI, F. 194—195°. — XI, F. 179—181°. *Äthylester*, F. 64—66°. — Ein Vers., *2-Phenyl-1.2.3-triazol-4-yl-oxyessigsäure* aus III u. KCN mit NaHSO_3 herzustellen, mißlang. Das *Cyanhydrin* fiel als halbfeste M. an u. gab beim Erhitzen mit konz. HCl nur eine klebrige Substanz. — VIII wird unter azotrop. Dest. des Rk.-W. mit Bzl. synthetisiert. F. 197—198°, Kp.₃ 181—182°. — *1-n-Butyl-2-(2'-phenyl-1'.2'.3'-triazol-4'-yl)-4.4-dimethylimidazolidin*, aus III u. N-(2-Aminoisobutyl)-n-butylamin (XII). Kp.₁ 184°. — *1-Phenyl-2-(2'-phenyl-1'.2'.3'-triazol-4'-yl)-4.4-dimethylimidazolidin*, aus III u. N-(2-Aminoisobutyl)-anilin; dicker Sirup. — *1-(p-Tolyl)-2-(2'-phenyl-1'.2'.3'-triazol-4'-yl)-4.4-dimethylimidazolidin*, aus III u. N-(2-Aminoisobutyl)-p-toluidin; F. 109—110°. — *2-Phenyl-1.2.3-triazol-4-(α-oxyäthan)*, aus III u. CH_3MgJ ; Kp.₃ 144°. — *2-Phenyl-1.2.3-triazol-4-(α-oxypropan)*, aus III u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$; Kp.₃ 156°. — *2-Phenyl-1.2.3-triazol-4-phenylcarbinol*, aus III u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$; Kp.₃ 214°. — Aus IV mit PCl_5 das *Säurechlorid*. Hieraus IV-Methylester, F. 85—86°; *Phenolester*, F. 111—112°; *Amid*, F. 142—143°; *Anilid*, F. 154—155°; *Diäthylaminoäthylesterhydro-*



chlorid, F. 189—190°. — Aus IV mit konz. H₂SO₄ u. konz. HNO₃ ein *Mononitroderiv.* C₉H₆O₄N₂, F. 236—238°. — X, unter azetrop. Bedingungen mit Bzl. hergestellt, hat Kp.₄ 190°. — *1-n.-Butyl-2-(2'-phenyl-1'.2'.3'-triazol-4'-yl)-4,4-dimethyl-2-imidazolol.* aus IV u. XII, Kp.₄ 196°. *Pikrat*, F. 141—143°. *Hydrochlorid*, F. 220—222°. (J. org. Chemistry 13. 807—14. Nov. 1948. Albuquerque, New Mexico, Univ., Dept. of Chem.)

DONLE. 3153

W. M. Fedossowa und O. Ju. Magidsson, *Sulfanilamidderivate des Cumarins*. RUBZOW u. FEDOSSOWA (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 14. [1944.] 857) haben festgestellt, daß der Ersatz der Sulfamido- gegen die Sulfanilamidogruppe in Cumarinderiv. zu Verb. mit deutlicher Wrkg. gegen Staphylokokken u. hämolyt. Streptokokken führt. Im Anschluß hieran werden eine Reihe weiterer *Sulfanilamidoverbb. des Cumarins* über die entsprechenden Aminocumarine dargestellt. Die Chlor-sulfonierung von 3-Acetylamino-cumarin erfolgt, wie durch Abbau bewiesen wurde, in 6-Stellung. Die Darst. der *6-Nitrocumarin-3-carbonsäure* erfolgt durch Kondensation von 5-Nitrosalicylaldehyd mit Malonsäure in Eisessig. Die erhaltenen Sulfanilamidverb. zeigen nur sehr schwache therapeut. Wirksamkeit gegen Dysenteriebacillen u. sind gegen Kokken u. auch gegen Würmer wirkungslos.

Versuche: 3-[*p*-Acetylamino-benzolsulfonamido]-cumarin, C₁₇H₁₄O₆N₂S, F. 220° (A.), aus 3-Aminocumarin u. *p*-Acetylamino-benzolsulfochlorid in Pyridin bei 60—65°; Nadeln, lösl. in A. u. Eisessig, unlösl. in W., Ae. u. Bzl., in Alkalien mit intensiver Orangefärbung lösl.; 68% (Ausbeute). — 3-Sulfanilamidocumarin, C₁₅H₁₂O₄N₂S, F. 211—212° (A.), aus vorst. Verb. beim Kochen mit alkoh. HCl u. Ausfällen des Rk.-Prod. mit NaHCO₃, hellgelbe Kristallplättchen, leicht lösl. in Alkalien, lösl. in W., A., unlösl. in Bzl., CHCl₃, Ae.; 74%. — 6-[Cumaryl-(6)-sulfonamido]-cumarin, C₁₈H₁₁O₆N₂S, F. 218—219° (CH₃OH), aus 6-Aminocumarin u. Cumarin-6-sulfochlorid in Pyridin bei 60—65°; 45%. — 3-Acetylamino-cumarin-6-sulfochlorid. C₁₁H₈O₅NCIS, F. 213—214° (Zers.; Dichloräthan), aus 3-Acetylamino-cumarin u. Chlorsulfonsäure beim 3¹/₂std. Erwärmen auf 60—65°, Gießen auf Eis u. Filtrieren; 50%. Verseifen mit wss. K₂CO₃ u. Oxydation mit KMnO₄ gibt 5-Sulfosalicylsäure, F. 120°. — 6-Sulfamido-3-acetylamino-cumarin, C₁₁H₁₀O₅N₂S, F. 274° (50%ig. Essigsäure), aus Sulfochlorid durch 2¹/₂std. Erwärmen mit 20%ig. NH₃ auf 55° u. Ansäuern mit Essigsäure, Kristallpulver; 82%. — 3-Amino-6-sulfamido-cumarin, C₉H₈O₄N₂S, F. 267° (20%ig. Essigsäure), aus vorst. Verb. durch 20 Min. Kochen in alkoh. HCl u. Neutralisieren mit NaHCO₃, gelbe Kristalle; 57%. — 3-Sulfanilamido-6-sulfamido-cumarin, C₁₅H₁₃O₆N₂S₂, F. 260—262° (30%ig. Essigsäure), aus vorst. Verb. durch Einw. von *p*-Acetylamino-benzolsulfochlorid in Pyridin über 3-[*p*-Acetylamino-benzolsulfamido]-6-sulfamido-cumarin, C₁₇H₁₆O₇N₂S₂, F. 275° (50%ig. Essigsäure), u. Abspaltung der Acetylgruppe durch Erwärmen mit 17%ig. HCl, strohgelbe Nadeln. — 3,6-Diamino-cumarin, C₉H₈O₄N₂, F. 183—184° (W.), aus der entsprechenden Dinitroverb. (CLAYTON, J. chem. Soc. [London] 97. [1910.] 1350) durch Red. mit Fe/HCl, hellgelbe Nadeln; 25%. Aus dem wss. Filtrat erhält man durch Extraktion mit Bzl. u. Einengen 3-(6)-Amino-6-(3)-nitrocumarin, C₉H₈O₄N₂, F. 165° (W.). — 3,6-Bis-[*p*-acetylamino-benzolsulfonamido]-cumarin, C₂₂H₂₂O₈N₄S₂, F. 291° (Zers., Dioxan), aus vorst. Verb. durch Rk. mit *p*-Acetylamino-benzolsulfochlorid in Pyridin bei 65° u. Gießen in Wasser. — 3,6-Disulfanilamido-cumarin, C₂₁H₁₈O₆N₄S₂, F. 270—271° (Zers., Aceton + PAe.), aus vorst. Verb. durch 3std. Erhitzen mit 17%ig. alkoh. HCl auf 105° u. Neutralisieren mit NaHCO₃; das zuerst harzartige Prod. wird aus 30%ig. Essigsäure umkristallisiert u. durch Lösen in 5%ig. Sodalg. u. Ausfällen mit Essigsäure gereinigt, amorphes Pulver. — 6 Nitrocumarin-3-carbonsäure C₁₀H₅O₆N, F. 250° (W.), durch 6std. Kochen von 3,34 g 5-Nitrosalicylaldehyd mit 2,53 g Malonsäure in Eisessig; 65%. Aus der Lsg. in wss. NaHCO₃ fällt beim Erkalten das *Na-Salz* aus. — 6-Aminocumarin-3-carbonsäure, C₁₀H₇O₄N, F. 229—230° (W.), aus vorst. Verb. durch Red. mit Fe/HCl bei 60—90°. Orangefarbige Plättchen, 55%. — Äthylester, C₁₂H₁₁O₄N, F. 159° (A.), aus vorst. Verb. durch 3std. Erwärmen mit absol. A. u. konz. H₂SO₄, orangefarbige Nadeln; 57%. — 6-[*p*-Acetylamino-benzolsulfonamido]-cumarin-3-carbonsäure, C₁₈H₁₄O₇N₂S, F. 258° (Zers.; 75%ig. Essigsäure), aus 6-Amino-cumarin-3-carbonsäure in 2,5%ig. Sodalg., u. *p*-Acetylamino-benzolsulfochlorid durch 5std. Erwärmen auf 40°, grünlichgelbes Kristallpulver. — 6-Sulfanilamidocumarin-3-carbonsäure, C₁₇H₁₂O₆N₂S, F. 198—199° (W.), aus vorst. Verb. durch 3std. Kochen mit alkoh. 12%ig. HCl, gelbe Nadeln; 55%. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1459—66. Aug. 1948. Moskau, Allunionswiss. Chem.-pharmaz.-Ordshonikidse-Forschungsinst.)

HELD. 3211

H. J. den Hertog, A. W. M. Falter und A. van der Linde, *Die Reaktionsfähigkeit von Brom-Atomen in bromierten Pyridinen*. Die Darstellung von 3-Acetylamino-5-äthoxy-pyridin aus 3,5-Dibrompyridin. 3-Brom-5-äthoxypyridin, C₇H₈ONBr, erhielten Vff. am besten durch 18std. Erhitzen von gleichen Mengen 3,5-Dibrompyridin u. NaOH in A.

im Autoklaven bei 105° in 45—50%ig. Ausbeute als ein Öl, Kp.₅₋₆ 86—88°, Kp.₂₀ 119—210° Kp.₇₅ 239—240°, F. 7—8°, n_D²⁰ 1,5545, das sich außerdem reinigen ließ über das Pikrat, aus A., F. 153—154°, u. das im geschlossenen Rohr mit wss. NH₃ (D. 0,9) u. Kupfersulfat 48 Std. auf 200° erhitzt in 25—30%ig. Ausbeute 3-Amino-5-äthoxy-pyridin lieferte, dickes Öl, Kp.₁₈ 159—162°, dessen Pikrat, C₇H₁₀ON₂·C₆H₅O₂N₃, aus A., F. 189—190°. — Acetylierung der 3-Aminoverb. mit Essigsäureanhydrid in Bzl. führte zu 3-Acetyl-amino-5-äthoxy-pyridin, Nadeln aus A., F. 143—143,5°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 377 bis 379. Juli/Aug. 1948. Amsterdam, Univ., Labor. Org. Chem.) LINDENBERG. 3231

H. J. den Hertog, *Die Reaktionsfähigkeit von Brom-Atomen in bromierten Pyridinen. Die Einwirkung von Natriummethylat auf 2.4.6-Tribrompyridin.* In 2.4.6-Tribrompyridin (I) wurden in der Reihenfolge 4, 6, 2 die Br-Atome leicht durch Methoxygruppen ersetzt. Durch kurzes Kochen von I mit sehr verd. Lsg. von NaOH in Methanol wurde 2.6-Dibrom-4-methoxy-pyridin, C₇H₅ONBr₂, krist. aus Ligroin, F. 136—137° (korr.), erhalten. Struktur-beweis: Beim Erhitzen mit Br₂ im Einschlußrohr bei 160° bildete sich 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxypyridin, C₅HONBr₄, krist. aus A., F. 258—259° (korr.), das auch aus 4-Amino-2.6-dibrompyridin über 2.6-Dibrom-4-oxypyridin u. dessen Bromierung erhalten wurde. — 2-Brom-4.6-dimethoxy-pyridin, C₇H₅O₂NBr, aus I durch kurzes Kochen mit 3%ig. methanol. NaOH, krist. aus Ligroin u. wss. A., F. 82,5—83,5° (korr.). Struktur-beweis wurde geführt durch Umwandlung in 2.4-Dimethoxy-pyridin mittels H₂ in schwach alkal. A. in Ggw. von Pd-Norit-Katalysator bei 20° u. 1,08 at, identifiziert als Pikrolonat, C₇H₅O₂N·C₁₀H₈O₅N₄, krist. aus A., F. 152—153° (korr.). 2.4-Dimethoxy-pyridin wurde außerdem mittels PBr₃ u. POBr₃ in 2.3.4-Tribrompyridin (vgl. DEN HERTOG, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. [1945.] 99) übergeführt. — 2.4.6-Trimethoxy-pyridin, C₈H₁₁O₃N, aus I u. Na-methylat im Einschlußrohr bei 120°, krist. aus A., F. 48,5—49,5° (korr.). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 381—84. Juli/Aug. 1948. Amsterdam, Univ., Labor. Org. Chem.) LINDENBERG. 3231

H. J. den Hertog und A. P. de Jonge, *Die Reaktionsfähigkeit von Brom-Atomen in bromierten Pyridinen. Die Einwirkung von Natriumphenolat auf 2.4.6-Tribrompyridin.* Die Rkk. wurden im Einschlußrohr bei 150° (für Mono-Substitution) u. 195° (für mehrfache Substitution) in Phenol u. in W. als Lösungsm. mit den berechneten Mengen C₆H₅ONa u. 2.4.6-Tribrompyridin (I) durchgeführt. Während in Phenol die Substitution der Br-Atome durch die Phenoxy-Gruppe in 2- u. 6-Stellung zuerst eintrat, überwog in W. die in 4-Stellung ein klein wenig. Struktur-beweis der gebildeten Verb. wurde durch ihre Red. mit H₂ in Ggw. von PdCl₂ in NaOH-haltigem A. zu Phenoxypyridinen geführt, deren Konst. ihrerseits durch Synth. aus Mono- u. Dibrompyridinen bewiesen wurde.

Versuche: 2.4-Dibrom-6-phenoxy-pyridin (II), C₁₁H₇ONBr₂, bei 150° in Phenol neben etwas IV, Kp.₁ 153—161°, krist. aus PAe., F. 41,5—42,5° (korr.), identifiziert durch Red. zu 2-Phenoxy-pyridin, das auch aus 2-Brompyridin u. Phenol im Einschlußrohr bei 195° in 65—70%ig. Ausbeute erhalten wurde, krist. aus PAe., F. 42—44° (korr.) (vgl. TSCHITSCHBALIN, C. 1923. III. 1021; u. RENSCHAW u. CONN, C. 1938. I. 1122), dessen Pikrat, C₁₁H₅ON·C₆H₅O₂N₃, krist. aus Butylalkohol, F. 104,5 bis 105,5° (korr.). — 2.6-Dibrom-4-phenoxy-pyridin (III), C₁₁H₇ONBr₂, bei 150° in W. neben ca. gleichviel II, Kp._{1,5} 140—165°, krist. aus OAe., F. 84,5—85,5° (korr.), identifiziert durch Red. zu 4-Phenoxy-pyridin, das auch nach KÖNIGS u. GREINER aus C₆H₅OK u. 4-Pyridylpyridiniumchlorid dargestellt wurde, F. 45,5—46,5° (korr.), dessen Pikrat, C₁₁H₅ON·C₆H₅O₇N₇, krist. aus A. u. dann Butylalkohol, F. 171,5—172° (korr.). — 4-Brom-2.6-diphenoxypyridin, C₁₇H₁₂O₂NBr, bei 195° in Phenol, 60%ig. Ausbeute, krist. aus PAe. F. 93—94° (korr.); Red. zu 2.6-Diphenoxypyridin, C₁₇H₁₃O₂N, sublimiert im Vakuum, krist. aus PAe., F. 60—61° (korr.), das sich auch herstellen ließ aus 2.6-Dibrompyridin über 2-Brom-6-phenoxy-pyridin, C₁₁H₇ONBr, krist. aus wss. A. u. dann aus PAe., F. 86,5 bis 87,5° (korr.). — 2.4.6-Triphenoxy-pyridin, C₂₃H₁₇O₃N, aus I mit einem Überschuß von C₆H₅ONa in Phenol bei 195°, lange Nadeln aus PAe., F. 79—79,5° (korr.). — 2-Brom-4.6-diphenoxypyridin, C₁₇H₁₂O₂NBr, aus III u. C₆H₅ONa in Phenol bei 195°, krist. aus PAe., F. 87—88° (korr.), Red. zu nachfolgendem, isoliert als dessen Pikrat (F. 141—152°); 2.4-Diphenoxypyridin, C₁₇H₁₃O₂N, aus 2.4-Dibrompyridin u. C₆H₅ONa in Phenol in 95 bis 100%ig. Ausbeute, krist. aus PAe., F. 87,5—88,5° (korr.), dessen Pikrat, Nd. aus Butylalkohol, F. 140—141° (korr.). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 385—92. Juli/Aug. 1948. Amsterdam, Univ., Labor. Org. Chem.) LINDENBERG. 3231

Robert R. Burtner und John M. Brown, *Antispasmodica.* 3. Mitt. *Diarylessigester einiger Pyridyl- und Piperidylalkanole.* (2. vgl. J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1582). Eine Reihe von 20 Pyridyl- u. N-Methylpiperidylalkanolestern der Diphenylessigsäure u. Fluoren-9-carbonsäure wurde dargestellt u. ihre spasmolyt. Wrkg. in vitro geprüft. Die Diphenylessigester scheinen im allg. wirksamer zu sein als die entsprechenden Ester der Fluoren-9-carbonsäure (bes. bei durch Acetylcholin u. BaCl₂ hervorgerufenen

Spasmen), die jedoch weniger tox. sind. Red. u. N-Methylierung des Pyridinringes erhöht gewöhnlich sowohl die Wirksamkeit als auch die Toxizität. Die beste spasmolyt. Wrkg. dieser Reihe besitzt das *1-(α-Pyridyl)-2-äthyl-diphenyllessigesterhydrochlorid*. Die Piperidylalkanele werden durch Hydrierung der entsprechenden Pyridinverb. in Ggw. von Platinosyd erhalten, N-Methylierung erfolgt durch Erhitzen mit einem Gemisch aus Ameisensäure u. Formaldehyd unter Druck (Hess, u. a. Ber. dtsh. chem. Ges. 50. [1917.] 349). Die Säuren geben mit Thionylchlorid in CCl₄ die Säurechloride, Diphenyllessigsäurechlorid wird durch Vakuum-Dest. gereinigt, Fluoren-9-carbonsäurechlorid als Roh-Prod. nach Abdest. des Lösungsm. u. des überschüssigen Thionylchlorids benutzt. Die Alkanole reagieren mit den Säurechloriden in Bzl. bei 90° unter Bldg. der Ester.

Versuche: *1-(α-Piperidyl)-3-propanol* (I), C₈H₁₇ON, durch Hydrierung von *1-(α-Pyridyl)-3-propanol* in Eisessig in Ggw. von Pt-Oxyd bei 50 lb. Druck, Kp._{0,6} 93 bis 95°; Ausbeute 89%; *Hydrochlorid*, C₈H₁₅ONCl, aus dem bas. Ester in wasserfreiem Ae. oder i-Propanol mit alkoh. HCl, F. 130°. — *1-(α-N-Methylpiperidyl)-3-propanol*, C₉H₁₉ON, aus I, 37%ig. Formaldehyd u. 90%ig. Ameisensäure bei 140° über 5 Std., Kp._{2,3} 106—107°; Ausbeute 82%; *Hydrochlorid*, C₉H₂₀ONCl, F. 138°. — In gleicher Weise: *1-(α-Piperidyl)-2-äthanol*, C₇H₁₅ON, Kp._{1,5} 84—86°; Ausbeute 82%. (LADENBURG, Ber. dtsh. chem. Ges. 24. [1917.] 349); *N-Methylverb.*, C₈H₁₇ON, Kp._{0,7} 77 bis 79°. — *1-(γ-Piperidyl)-2-äthanol* (III), C₇H₁₅ON, Kp._{0,6} 125°, F. 46—47°; Ausbeute 59%; *Hydrochlorid*, C₇H₁₆ONCl, hygrosk.; *N-Methylverb.* (II), C₈H₁₇ON, Kp._{1,5} 105°; Ausbeute 83%; *Hydrochlorid*, C₈H₁₈ONCl, Hygrosk. — *1-(γ-Piperidyl)-3-propanol*, C₈H₁₇ON, Kp._{1,5} 130—131°; F. 65°; Ausbeute 83%; *Hydrochlorid*, C₈H₁₈ONCl, F. 155°; *N-Methylverb.*, C₉H₁₉ON, Kp._{0,4} 93—95°; Ausbeute 85%; *Hydrochlorid*, C₉H₂₀ONCl, F. 137°. — *Diphenyllessigsäure-1-(γ-N-methylpiperidyl)-äthylesterhydrochlorid*, C₂₂H₂₈O₂NCl, aus Diphenyllessigsäurechlorid u. II in sd. Bzl. über 5 Std., Ausröhren der Reaktionslg. mit verd. NaOH, Abtrennen, Trocknen u. Einengen der bz. Lsg., Rohester in Ae. mit alkoh. HCl, aus Isopropanol u. Äthylacetat, F. 171—172°; Ausbeute 48%; in gleicher Weise: die Hydrochloride folgender Ester *1-(α-Pyridyl)-2-äthylester*, C₂₁H₂₀O₂NCl, aus Isopropanol u. Äthylacetat, F. 83—85°; *1-(α-Pyridyl)-2-propylester*, C₂₂H₂₂O₂NCl, aus Methyläthylketon, F. 114°; *1-(α-Pyridyl)-3-propylester*, C₂₂H₂₂O₂NCl, aus Isopropanol u. Äthylacetat, F. 96—98°; *1-(γ-Pyridyl)-3-propylester*, C₂₂H₂₂O₂NCl, F. 153—155°; *1-(α-N-Methylpiperidyl)-2-äthylester*, C₂₂H₂₅O₂NCl, aus Isopropanol u. Äthylacetat, F. 152—153°; *1-(α-N-Methylpiperidyl)-2-propylester*, C₂₃H₂₅O₂NCl, *1-(α-N-Methylpiperidyl)-3-propylester*, C₂₃H₂₅O₂NCl, aus Isopropanol u. Äthylacetat, F. 103—105°; *1-(γ-N-Methylpiperidyl)-3-propylester*, C₂₃H₂₅O₂NCl, aus Isopropanol u. Äthylacetat, F. 110—111°. — *Diphenyllessigsäure-1-(γ-pyridyl)-2-äthylesterhydrochlorid*, C₂₁H₂₀O₂NCl, aus Diphenyllessigsäurechlorid u. III in sd. Bzl. über 5 Std. in Ggw. von N-Äthylmorpholin, hygrosk.; Ausbeute 17%. — *Fluoren-9-carbonsäure-1-(α-pyridyl)-2-propylesterhydrochlorid*, C₂₂H₂₀O₂NCl, aus Fluoren-9-carbonsäurechlorid u. *1-(α-Pyridyl)-2-propanol* in sd. Bzl., hygrosk.; Ausbeute 40%; in gleicher Weise die Hydrochloride folgender Ester: *1-(α-Pyridyl)-2-äthylester*, C₂₁H₁₈O₂NCl; *1-(α-Pyridyl)-3-propylester*, C₂₂H₂₀O₂NCl; *1-(γ-Pyridyl)-2-äthylester*, C₂₁H₁₈O₂NCl; *1-(γ-Pyridyl)-3-propylester*, C₂₂H₂₀O₂NCl, aus Isopropanol u. Äthylacetat, F. 150—152°; *1-(α-N-Methylpiperidyl)-2-äthylester*, C₂₂H₂₆O₂NCl; *1-(α-N-Methylpiperidyl)-2-propylester*, C₂₃H₂₈O₂NCl; *1-(α-N-Methylpiperidyl)-3-propylester*, C₂₃H₂₈O₂NCl; *1-(α-N-Methylpiperidyl)-2-äthylester*, C₂₂H₂₆O₂NCl; *1-(γ-N-Methylpiperidyl)-3-propylester*, C₂₃H₂₈O₂NCl. (J. Amer. chem. Soc. 69. 630—33. März 1947. Chicago, Ill.) PÖHLIS. 3231

Ja. L. Goldfarb und Je. N. Karaulowa, *Über Aminoderivate des Melaninocotins*. Durch Einw. von Acetanhydrid auf α-Aminocotin (I) (4:1 Mol) in Bzl. u. anschließende Verseifung des Reaktionsprod. wurde α-Aminometanicotin (II) erhalten. Daneben wurden 60% unverändertes I zurückgewonnen. Wird die Rk. ohne Lösungsm. durchgeführt, so entsteht neben II auch ein *Acetylderiv.* von II, vermutlich 3-[2'-Methylacetylaminobuten-(1')-yl-(1')]-2-aminopyridin (III). Für die angenommene Konst. spricht die schwere Verseifbarkeit von III (im Gegensatz zu Acetyl-α- oder α'-aminocotin). II bildet ein *Methyljodid*, das durch Lauge in *Trimethylamin* u. 1-[2'-Aminopyridyl-(3')-butadien-(1,3)] (IV) zerlegt wird u. dementsprechend die Konst. des *Trimethyl-4-[2'-Aminopyridyl-(3')-buten-(3)-yl-(1)]-ammoniumjodids* zukommt. Beim Hydrieren von II über Pt-PtO₂ nach ADAMS wird 1 Mol H₂ aufgenommen unter Bldg. von α-Aminodihydrometicotin (V). II lagert beim Einleiten von CO₂ in die acet. Lsg. 1 Mol CO₂ unter Bldg. einer krist. Verb. (Carbamat?) an u. kann so aus dem Gemisch mit III abgetrennt werden.

Versuche: α-Aminometanicotin (II), C₁₀H₁₅N₃, F. 81,5—82° (Bzn.), Kp.₅ 160°, aus 15 g I u. 26 g Acetanhydrid durch 24std. Kochen in 50 ml Bzl., Zugabe von 23 ml absol. A., Abdampfen des Äthylacetats, mehrfaches Eindampfen mit konz. HCl, Lösen in heißem

W., Versetzen mit 40%ig. KOH (Nd. von I) Sättigen des Filtrats mit CO₂, Eindampfen u. Dest.; Nadeln; 6,8 g roh (Ausbeute). *Dipikrat*, C₂₂H₂₁O₁₄N₉, F. 191,5—192,5° (Zers., W.). Bei einem analog Vorst. durchgeführten Vers. ohne Lösungsm. (8 Std. bei Wasserbadtemp., 15 Min. über freier Flamme) wurden neben II 4,1 g 3-[4'-*Methylacetylaminobuten*-(1')-yl-(1')]-2-aminopyridin (?) (III), C₁₂H₁₅ON₃, F. 136—137° (Bzl.) erhalten. II u. III wurden getrennt, indem in eine Lsg. in trockenem Aceton CO₂ eingeleitet wurde. Es fallen Kristalle von II-Carbamat, die bei vorsichtigem Erhitzen II zurückbilden aus, während III in der Lsg. verbleibt. III ist auch durch Acetylierung von II mit Acetanhydrid in Bzl. erhältlich. III-*Dipikrat*, C₂₄H₂₃O₁₅N₉, F. 198°, aus A.-Aceton-W.-Gemisch Nadeln. II-*Methyljodid*, Öl, das nicht krist. werden konnte. — Bei der Zerlegung von II-Methyljodid in W. mit konz. KOH wurde 1-[2'-*Aminopyridyl*-(3')]-butadien-(1,3) (IV), F. 72,5—73,5°, u. *Trimethylamin*, identifiziert als *Pikrat*, F. 215—215,5°, erhalten. — α -*Aminodihydrometanicotin*, C₁₀H₁₁N₃, F. 85—85,5° (Bzl.), aus 5,0 g II durch Hydrieren mit H₂ über Pt-PtO₂ nach ADAMS in alkoh. Lsg. + konz. HCl, Rhomboeder; 3 g. *Pikrat*, F. 204,5—205° (A.-Aceton-W.-Gemisch). (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 117—23. Jan. 1948. Moskau, Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

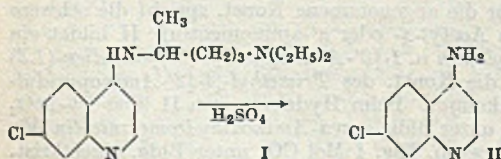
A. P. Terentjew und A. N. Kosst, *Synthesen mit Hilfe von Acrylonitril*. 8. Mitt. 1-Piperidin-3-aminopropan und seine Urethanderivate. (7. vgl. C. 1948. E. 1219.) Vff. synthetisieren aus Piperidin (I) u. Acrylonitril (II) sowie aus I u. Äthylencyanhydrin (III) β -Piperidinopropionitril (IV), aus dem durch Red. (K-Na in Butylalkohol) 1-Piperidino-3-aminopropan (VI) erhalten wird. Durch Einw. von Chlorkohlensäure(V)-estern auf VI wird eine Reihe von N-substituierten Estern der Carbaminsäure dargestellt.

Versuche: β -Piperidinopropionitril (IV), Kp.₁₈ 114—115°, 17,0 g I u. 11,1 g II werden unter Kühlung in einer Ampulle gemischt. Nach 15—20 Min. wird die Ampulle zugeschmolzen u. auf dem Wasserbad 4 Std. erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen, der II-Überschuß abgetrieben u. der Rückstand im Vakuum dest.; farblose Fl.; 27,0—27,3 g (Ausbeute). *Jodmethylat*, F. 153°, durch 2—3std. Rk. äquimol. Mengen IV u. CH₃J; aus CH₃OH Nadeln. *Jodäthylat*, C₁₀H₁₃N₂J, F. 160—161°, analog durch 12std. Erhitzen im Rohr; aus CH₃OH farblose Nadeln. — 1-Piperidino-3-aminopropan (VI), Kp.₉ 79—81°, 27,6 g IV u. 450 cm³ n-Butanol werden schnell zu 30 g Na (enthaltend 2% K) gegeben u. auf 150° bis zur völligen Lsg. des Metalls erhitzt. Nach Abkühlung zers. man mit 100 cm³ W. u. neutralisiert mit konz. HCl. Nach Wasserdampfdest. u. Einengen des Rückstandes wird das Reaktionsprod. mit einem Überschuß fester NaOH behandelt, die VI-Hydrat-Schicht wird abgetrennt u. der Rückstand 5—6mal mit Ae. extrahiert; n_D²⁰ 1,4729; 16 g. — Die *Urethanderivv.* wurden nach der früher (vgl. C. 1948. II. 44) beschriebenen Meth. erhalten; farblose dicke Fll. mit schwachem Geruch, lösl. in A. u. Ae., schlecht lösl. in W., beim Ansäuern erfolgt Lösung. — N-[1-Piperidinopropyl-(3)]-äthylurethan, C₁₁H₂₂O₂N₂, Kp.₉ 150—153°, aus 5,4 g V-Äthylester u. 7,1 g VI; D.₄²⁰ 1,0070; n_D²⁰ 1,4742; 78%. — N-[1-Piperidinopropyl-(3)]-propyl-(1')-urethan, C₁₂H₂₃O₂N₂, Kp.₁₃ 187—188°, aus 3,7 g V-Propylester u. 4,3 g VI, D.₄²⁰ 0,9935; n_D²⁰ 1,4735; 70%. — N-[1-Piperidinopropyl-(3)]-propyl-(2')-urethan, C₁₂H₂₃O₂N₂, Kp.₈ 155—158°, analog vorst.; D.₄²⁰ 0,9878; n_D²⁰ 1,4706; 63%. — N-[1-Piperidinopropyl-(3)]-butyl-(1')-urethan, C₁₃H₂₅O₂N₂, Kp.₃ 146°, Kp.₅ 167—168°; D.₄²⁰ 0,9788; n_D²⁰ 1,4730, 63%. — N-[1-Piperidinopropyl-(3)]-2'-methylpropyl-(1')-urethan, C₁₃H₂₅O₂N₂, Kp.₂ 136,5—137°; D.₄²⁰ 0,9813; n_D²⁰ 1,4710; 53,5%. — N-[1-Piperidinopropyl-(3)]-3'-methylbutyl-(1')-urethan, C₁₄H₂₇O₂N₂, Kp.₂ 159,5°; D.₄²⁰ 0,9749; n_D²⁰ 1,4712; 66%. — N-[1-Piperidinopropyl-(3)]-octyl-(1')-urethan, C₁₇H₃₄O₂N₂, Kp.₉ 212—213°, D.₄²⁰ 0,9550; n_D²⁰ 1,4720; 64%. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 510—14. März 1948.)

H. v. PEZOLD. 3231

Robert H. Baker, R. M. Dodson und Byron Riegel, *Die Entalkylierung von 4-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-7-chlorchinolin*, SN 7618. Bei einem Versuch, 4-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-7-chlorchinolin (I) zu sulfonieren, wurde gefunden, daß konz. H₂SO₄ bei 200° die Seitenkette entfernt unter Bldg. des 4-Amino-7-chlorchinolins (II). Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus 3-Brom-4-[4-diäthyl-amino-1-methylbutylamino]-chinolin 3-Brom-4-aminochinolin vom F. 202°.

Versuche: 4-Amino-7-chlorchinolin, C₉H₇N₂Cl (II), aus I in konz. H₂SO₄ bei 180—200° über 20 Min. unter Entw. von SO₂. Aus Bzl.-Petrol.-Ae. F. 148—149,5°.



Ausbeute 41%. — In gleicher Weise 3-Brom-4-aminochinolin, F. 202°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 704. März 1947. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) PÖHLS. 3231

Alice G. Renfrew, *Untersuchungen in der Chinolin-Reihe*. 7. Mitt. 2-Dioxystryl-*chinoline*. (6. vgl. RAMSEY u. Mitarbeiter, C. 1948. 1. 71) 2-[3.4-Methylenedioxystryl]-4-*oxy-6-methoxychinolin*, durch Kondensation von 2-Methyl-4-*oxy-6-methoxychinolin* mit Piperonal in sd. Essigsäureanhydrid über 24 Stunden. Durch Extraktion mit Ae. u. verd. Alkali werden nicht reagierende Mengen Ausgangsstoffe entfernt, aus Pyridin, F. 306°. In konz. HCl orangegefärbtes Hydrochlorid. — 2-[3.4-Dichlormethylenedioxystryl]-4-chlor-6-methoxychinolinhydrochlorid, C₁₉H₁₂O₃NCl₃HCl, aus der 4-Oxyverb. in sd. Phosphorochlorid. — 2-[3.4-Dioxystryl]-4-chlor-6-methoxychinolin, C₁₈H₁₄O₃NCl, aus der Trichlorverb. mit wss. Sodalsg., aus A. F. 173°. — 2-[3.4-Dioxystryl]-4-amino-6-methoxychinolin, C₁₈H₁₆O₃N₂, aus der 4-Chlorverb. mit NH₃ in Phenol in üblicher Weise, aus A. F. 205°. — 2-[3.4-Dioxystryl]-4-thiokresyl-6-methoxychinolin, C₂₂H₂₁O₃NS, aus der 4-Chlorverb. mit Thiokresol in sd. Chlf., aus Chlf. u. Ae., F. 150°. — 2-[3.4-Methylenedioxystryl]-4-acetyl-amino-6-methoxychinolin, C₂₁H₁₈O₃N₂, durch Kondensation von Piperonal mit 2-Methyl-4-amino-6-methoxychinolin in Ggw. von Essigsäureanhydrid, F. 234°, schwer lösl. in Ae., leicht in Chlf., mäßig in Alkohol. (J. Amer. chem. Soc. 69. 711—12. März 1947. Pittsburgh, Pennsylvania Dep. of Res. in pure Chemistry.) PÖHLS. 3231

R. Ss. Liwshitz, Ju. M. Agulnik und N. A. Preobrashenski, *Untersuchungen über Isochinolinverbindungen. Synthese quartärer Abkömmlinge des Hydrocotarnins*. Zur Unters. ihrer bactericiden Eig. wurde eine Reihe von Abkömmlingen des *Cotarnins* synthetisiert. Über das Ergebnis der bactericiden Prüfung wird nicht berichtet.

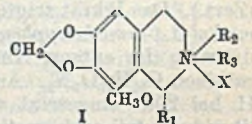
Versuche: Folgende *Deriv.* von I wurden dargestellt:

I; X = J, R₁ = *n*-Butoxy, R₂ = R₃ = CH₃, C₁₇H₂₉O₄NJ, F. 154—155°, beim 3tägigen Stehen eines Gemisches von

je 1 Mol Cotarnin u. CH₃J u. 10 Mol *n*-Butanol; aus wenig A. mit abs. Ae., gelbe Kristalle; 36% (Ausbeute). — I; X = J, R₁ = *n*-Butoxy, R₂ = CH₃, R₃ = C₂H₅, C₁₈H₂₈O₄NJ, F. 188—190°, analog vorst. Verb., braune Kristalle. — I, X = J, R₁ = *isoamyl*oxy, R₂ = R₃ = CH₃, C₁₈H₂₈O₄NJ, F. 157—158°, analog vorst. Verb. unter Verwendung von *isoamyl*alkohol, gelbe Kristalle. — I, X = J, R₁ = *n*-Decyloxy, R₂ = CH₃, R₃ = C₂H₅, C₂₂H₄₀O₄NJ, F. 153—155°, wie vorst. beschrieben unter Verwendung von Decylalkohol. Nach 7tägigem Stehen hellbraune Kristalle. — I, X = J, R₁ = OC₂H₅, R₂ = CH₃, R₃ = C₁₀H₂₁, C₂₂H₄₀O₄NJ, F. 153—155°, beim 7tägigen Erwärmen von 1 Mol Cotarnin, 1 Mol Decyljodid u. 10 Mol abs. A. auf 50°, gelbe Kristalle. — *N*-Methyl-1-*isoamyl*-6.7-methylenedioxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin, C₁₇H₂₅O₃N, F. 36°, durch Umsetzung von Cotarnin mit *isoamyl*bromid nach GRIGNARD; 73%. Rein durch Überführen in das Hydrobromid, F. 149—150°. *p*-Toluolmethylsulfonat (X = CH₃C₆H₄SO₃-, R₁ = *isoamyl*, R₂ = R₃ = CH₃), C₂₅H₃₅O₆NS, F. 84—85°, aus vorst. Verb. mit *p*-Toluolsulfonsäuremethylester in Toluol bei 100°; 86%. — *N*-Methyl-1-*isobutyl*-6.7-methylenedioxy-8-methoxytetrahydroisochinolin, F. 46°, aus Cotarnin u. *isobutyl*bromid nach GRIGNARD, gelbe Kristalle; 52%. Hydrobromid, F. 205—206° (A.). *p*-Toluolmethylsulfonat, C₂₄H₃₃O₆NS, F. 142—143°, aus vorst. Verb. beim Erwärmen mit *p*-Toluolsulfonsäuremethylester in Toluol auf 100°. *p*-Toluoläthylsulfonat, C₂₅H₃₅O₆NS, F. 74—75°, analog Vorst. mit *p*-Toluolsulfonsäureäthylester; 46,5%. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1550—53. Aug. 1948. Moskau, Lomonossow-Inst. für feinchem. Technologie.) HELD. 3231

John L. Bills und C. R. Noller, *Einige Dihydroisochinolininderivate und ihre Absorptionsspektren*. Vff. stellen vergleichende Betrachtungen über die UV-Spektren von 1-Methyl-, 1-Benzyl- u. 1-(α -Picolyl)-3.4-dihydro-6.7-methylenedioxyisochinolin mit Styrol, Stilben u. α -Stibazol in 95%ig. A. an. Weiterhin ergab das UV-Spekt. von 1-Benzal-1.2.3.4-tetrahydro-2-methyl-6.7-methylenedioxyisochinolin, daß diese Verb. in 95%ig. A. infolge der Addition von W. als quaternäres Ammoniumhydroxyd vorliegt.

Versuche: β -[3.4-Methylenedioxyphenyl]-äthylamin (Homopiperonylamin) (I), C₉H₁₁O₂N. Piperonal wurde mit RANEY-Ni zum Alkohol red. u. über das Chlorid u. Cyanid mit 85%ig. Ausbeute zum Amin umgesetzt. Außerdem konnte es aus 3.4-Methylenedioxy- ω -nitrostyrol durch katal. Red. mit 79% Ausbeute gewonnen werden. — Pyridyl-2-essigsäuremethylester (II), C₈H₉O₃N. α -Picolyl-Li wurde mit Essigsäure unter Zusatz von Cu-Vitriol umgesetzt u. der Nd. abgetrennt. In eine Suspension des Cu-Pyridylacetat-Nd. in Methanol wurde trockenes HCl-Gas eingeleitet, das Cu mit H₂S gefällt, abfiltriert, Filtrat weiter mit HCl gesättigt, nach 3-tägigem Stehen mit NaHCO₃ neutralisiert u. mit Bzl. extrahiert. Kp.₁₅ 126—127°. — *N*-Acetylhomopiperonylamin (III), C₁₁H₁₃O₃N aus I u. Essigsäureanhydrid mit 93% Ausbeute. Umkrist. aus Ae. ergab



F. 108—109°. — *N*-Phenylacetylhomopiperonylamin (IV), C₁₇H₁₇O₂N aus I u. Phenylacetylchlorid in 10%ig. KOH; umkrist. aus A.-W.; 92%, F. 96—97°. — *N*-(α -Pyridylacetyl)- β -phenyläthylamin, C₁₅H₁₆ON₂ aus β -Phenyläthylamin u. II bei 200°. Umkrist. aus Bzl. u. Ae.; 55%, F. 75—76°. — *N*-(α -Pyridylacetyl)-homopiperonylamin, C₁₆H₁₆O₃N₂. I u. II in Tetralin auf 200° erhitzt; 92%, F. 90—91°. — *1*-Methyl-3,4-dihydro-6,7-methylenedioxyisochinolinhydrochlorid, C₁₁H₁₂O₂NCl. III u. POCl₃ in abs. Toluol am Rückfluß erhitzt, ergab das Phosphat, nach Umkrist. aus A.-Ae. schwach gelbe Krist., die bei 239—240° unter Zers. schmolzen. Nach Extraktion mit Ae. wurde das Hydrochlorid mit einer Lsg. von trockenem HCl in abs. Ae. gefällt; umkrist. aus abs. A.; 79%, F. 245° 247° (Zers.). — *1*-Benzyl-3,4-dihydro-6,7-methylenedioxyisochinolinhydrochlorid, C₁₇H₁₈O₂NCl. IV u. POCl₃ in abs. Toluol am Rückfluß erhitzt, Lsg. in PAe. gegossen, nach Umkrist. aus A. mit Ae. extrahiert u. das Hydrochlorid wie oben gefällt; 70%, schwach gelbe Krist. mit F. 215—216° (Zers.). Pikrat F. 202—206°. — *1*-(α -Picolyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6,7-methylenedioxyisochinolin, C₉H₁₀O₂N₂ mit 62% Ausbeute nach CLEMO, McILWAIN u. MORGAN (C. 1936. II. 2373); F. 102—103°. Das Dihydrochlorid zers. sich bei 208—209°. Dehydrierungsverss. des freienamins zum Isochinolinderiv. waren erfolglos. — *1*-Benzyl-2-methyl-3,4-dihydro-6,7-methylenedioxyisochinoliniumchlorid, C₁₈H₁₈O₂NCl, entsprechend der Meth. von HAMILTON u. ROBINSON (J. chem. Soc. [London] 109. [1916.] 1029) aus *1*-Benzyl-3,4-dihydro-6,7-methylenedioxyisochinolin u. Dimethylsulfat. Aus A.-Ae. umkrist.; 77%. — *Aminomethylphenylcarbinolhydrochlorid* (V), C₉H₁₂ONCl, aus ω -Aminoacetophenonhydrochlorid durch Red. mit Pt.-schwarz; 97%, F. 176—177° (Zers.). Das Pikrat zeigte F. 153—154°, das Benzoylder. F. 148,5—149,5°. — *Aminomethyl-3,4-dimethoxyphenylcarbinolhydrochlorid* (VI), C₉H₁₂O₃NCl, analog durch Hydrierung des entspr. Ketons; F. 168—170°. — *N*-(α -Pyridylacetyl)-aminomethylphenylcarbinol, C₁₅H₁₆O₂N₂. Aus V wurde mit verd. NaOH das freie Amin erhalten, das mit II bei 200° umgesetzt wurde. 48%; F. 114—115°. Pikrat F. 131° bis 132°. — *N*-(α -Pyridylacetyl)-aminomethyl-(3,4-dimethoxyphenyl)-carbinol, C₁₆H₁₆O₄N₂. VI wurde in A. mit Na-äthylat neutralisiert u. nach Entfernung des NaCl mit II umgesetzt bei 200°. Hydrochlorid F. 105—110°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 957—62. März 1948. California, Stanford Univ., Dep. of Chem.)

BECKER. 3231

Monique de Clercq und Buu Hoi, Sterische Hinderung bei der Reaktion von Pfitzinger mit von Kresoläthern abgeleiteten Ketonen. 5. Mitt. (4. vgl. Buu-Hoi u. NGUYEN-HOÂN, C. 1949. II. 757.) Die Unters. über die bei der PFITZINGER-Rk. möglicherweise auftretende ster. Hinderung werden fortgesetzt u. die Ergebnisse der Einw. von Isatin (I) bzw. 5-Bromisatin (II) auf Ketone von o-, m- u. p-Kresoläthern mitgeteilt.

Versuche: 1.) Einw. von I bzw. II auf Ketone von o-Kresoläthern. 2-[3-Methyl-4-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₁₈H₁₆O₃N, aus 3-Methyl-4-methoxyacetophenon (III) u. I in verd. Alkohol. KOH auf dem W.-Bad (48 Std.), F. 224°. — Hieraus durch Decarboxylierung 2-[3-Methyl-4-methoxyphenyl]-chinolin, C₁₇H₁₅ON, F. 113°. — In analoger Weise wurden dargestellt: 6-Brom-2-[3-methyl-4-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₁₈H₁₄O₃NBr, aus III u. II, F. 254°. — 6-Brom-2-[3-methyl-4-methoxyphenyl]-chinolin, C₁₇H₁₃ONBr, F. 171°. — 3-Methyl-2-[3-methyl-4-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₁₉H₁₇O₃N, aus 3-Methyl-4-methoxypropionphenon (IV) u. I, F. 284°. — 3-Methyl-2-[3-methyl-4-methoxyphenyl]-chinolin, C₁₈H₁₅ON, F. 117°. — 3-Methyl-6-Brom-2-[3-methyl-4-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₁₉H₁₅O₃NBr, aus IV u. II, F. 308°. — 3-Methyl-6-Brom-2-[3-methyl-4-methoxyphenyl]-chinolin, C₁₈H₁₃ONBr, F. 172°. — 3-Methyl-4-methoxybutyrophenon (V), C₁₂H₁₆O₂, Kp.₁₃ 168—171°, Semicarbazon, C₁₃H₁₉O₂N₃, F. 168°. — 3-Äthyl-2-[3-methyl-4-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₀H₁₈O₃N, aus V u. I, F. 297°. — 3-Äthyl-2-[3-methyl-4-methoxyphenyl]-chinolin, C₁₉H₁₇ON, F. 88°. — 3-Methyl-4-methoxyphenacetophenon (VI), C₁₆H₁₆O₂, Kp.₄₅ 270°, Semicarbazon, C₁₇H₁₉O₂N₃, F. 191°. — 3-Phenyl-2-[3-methyl-4-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₄H₁₉O₃N, aus VI u. I, F. 303°. — 3-Phenyl-2-[3-methyl-4-methoxyphenyl]-chinolin, C₂₃H₁₉ON, F. 113°. — 3-Phenyl-6-Brom-2-[3-methyl-4-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₄H₁₇O₃NBr, aus VI u. II, F. 294°. — 3-Phenyl-6-brom-2-[3-methyl-4-methoxyphenyl]-chinolin, C₂₃H₁₇ONBr, F. 135°. — 3-Methyl-4-äthoxyacetophenon (VII), C₁₁H₁₄O₂, Kp.₁₅ 154°, Semicarbazon, C₁₂H₁₇O₂N₃, F. 215°. — 2-[3-Methyl-4-äthoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₁₉H₁₇O₃N, aus VII u. I, F. 222°. — 2-[3-Methyl-4-äthoxyphenyl]-chinolin, C₁₈H₁₇ON, F. 126°. — 6-Brom-2-[3-methyl-4-äthoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₁₉H₁₅O₃NBr, aus VII u. II, F. 263°. — 6-Brom-2-[3-methyl-4-äthoxyphenyl]-chinolin, C₁₈H₁₅ONBr, F. 175°. — 3-Methyl-4-äthoxypropionphenon (VIII), C₁₂H₁₆O₂, Kp.₁₅ 176°, Semicarbazon, C₁₃H₁₉O₂N₃, F. 168°. — 3-Methyl-2-[3-methyl-4-äthoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₀H₁₉O₃N, aus VIII u. I, F. 278°. — 3-Methyl-2-[3-methyl-4-äthoxyphenyl]-chinolin, C₁₉H₁₉ON, F. 86°. — 3-Methyl-4-äthoxybutyrophenon (IX), C₁₃H₁₈O₂, Kp.₇₆₀ 284—286°, Semicarbazon, C₁₄H₂₁O₂N₃, F. 174°. — 3-Äthyl-2-[3-methyl-4-äthoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₁H₂₁O₃N, aus IX u. I, F. 273°. — 3-Methyl-4-äthoxyphenacetophenon (X), C₁₇H₁₈O₂,

Kp.₁₅ 244°, F. 100°. — 3-Phenyl-2-[3-methyl-4-äthoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₅H₂₁O₃N, aus X u. I, F. 287°. — 3-Methyl-4-butoxyacetophenon (XI), C₁₃H₁₅O₂, Kp.₁₃ 170—175°, Semicarbazon, C₁₄H₂₁O₂N₃, F. 192°. — 2-[3-Methyl-4-butoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₁H₂₃O₃N, aus XI u. I, F. 190°. — 2-[3-Methyl-4-butoxyphenyl]-chinolin, C₂₀H₂₁ON, F. 113°. — 3-Methyl-4-butoxypropenon (XII), C₁₄H₂₀O₂, Kp.₁₃ 186—188°, Semicarbazon, C₁₅H₂₃O₂N₃, F. 165°. — 3-Methyl-2-[3-methyl-4-butoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₂H₂₅O₃N, aus XII u. I, F. 265°. — 3-Methyl-4-butoxybutyrophenon (XIII), C₁₅H₂₂O₂, Kp.₁₅ 200°, Semicarbazon, C₁₆H₂₅O₂N₃, F. 160°. — 3-Äthyl-2-[3-methyl-4-butoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₃H₂₅O₃N, aus XIII u. I, F. 244°. — 3-Methyl-4-butoxyphenacetophenon, C₁₉H₂₂O₂, Kp.₁₃ 245°, Semicarbazon, C₂₀H₂₅O₂N₃, F. 186°. — 3-Methyl-4-isoamyloxyacetophenon (XIV), C₁₄H₂₀O₂, Kp.₁₃ 174—177°. — 2-[3-Methyl-4-isoamyloxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₂H₂₃O₃N, aus XIV u. I, F. 220°. — 2-[3-Methyl-4-isoamyloxyphenyl]-chinolin, C₂₁H₂₃ON, F. 139°. — Folgende Ketone reagieren nicht infolge ster. Hinderung: 3-Methyl-4-isoamyloxypropiofenon, C₁₅H₂₂O₂, Kp.₁₃ 187°. — 3-Methyl-4-isoamyloxybutyrophenon, C₁₆H₂₄O₂, Kp.₁₃ 197°, Semicarbazon, C₁₇H₂₇O₂N₃, F. 139°. — 3-Methyl-4-isoamyloxyphenacetophenon, C₂₀H₂₄O₂, Kp.₁₅ 255—260°. — 2.) Rk. mit von Kresoläthern abgeleiteten Ketonen: 2-[2-Methyl-4-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₁₆H₁₅O₃N, aus 2-Methyl-4-methoxyacetophenon (XV) u. I, F. 215°. — 6-Brom-2-[2-methyl-4-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₁₈H₁₄B₃NBr, aus XV u. II, F. 225°. — 6-Brom-2-[2-methyl-4-methoxyphenyl]-chinolin, C₁₇H₁₄ONBr, F. 126°. — 3-Methyl-2-[2-methyl-4-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₁₉H₁₇O₃N, aus 2-Methyl-4-methoxypropiofenon (XVI) u. I, F. >322°. — 3-Methyl-6-brom-2-[2-methyl-4-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₁₉H₁₆O₃NBr, aus XVI u. II, F. >322°. — 3-Methyl-6-brom-2-[2-methyl-4-methoxyphenyl]-chinolin, C₁₈H₁₇ON, F. 115°. — 2-Methyl-4-methoxyphenacetophenon (XVII), C₁₆H₁₉O₂, Kp.₁₅ 220—225°, F. 76°, Semicarbazon, C₁₇H₁₉O₂N₃, F. 146°. — 3-Phenyl-2-[2-methyl-4-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₄H₁₉O₃N, aus XVII u. I, F. 309°. — 3-Phenyl-6-brom-2-[2-methyl-4-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₄H₁₈O₃NBr, aus XVII u. II, F. >322°. — 2-Methyl-4-propoxyacetophenon (XVIII), C₁₂H₁₆O₂, Kp.₁₈ 180—184°, Semicarbazon, C₁₃H₁₉O₂N₃, F. 173°. — 2-[2-Methyl-4-propoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₀H₁₉O₃N, aus XVIII u. I, F. 190°. — 2-Methyl-4-propoxypropiofenon (XIX), C₁₃H₁₈O₂, Kp.₁₃ 187°. — 3-Methyl-2-[2-methyl-4-propoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₁H₂₁O₃N, aus XIX u. I, F. 272°. — 2-Methyl-4-propoxyphenacetophenon (XX), C₁₈H₂₀O₂, Kp.₂₀ 254—260°. — 3-Phenyl-2-[2-methyl-4-propoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₆H₂₃O₃N, aus XX u. I, F. 290°. — 2-Methyl-4-isobutoxyacetophenon (XXI), C₁₃H₁₈O₂, Kp.₁₃ 155—165°. — 2-[2-Methyl-4-isobutoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₂H₂₁O₃N, aus XXI u. I, F. 195°. — 2-Methyl-4-butoxyacetophenon, C₁₃H₁₈O₂, Kp.₁₅ 172—178°, Semicarbazon, C₁₄N₂₁O₂N₃, F. 168°. — Folgende Ketone reagieren nicht infolge ster. Hinderung: 2-Methyl-4-butoxypropiofenon, C₁₄H₂₀O₂, Kp.₁₅ 190—193°. — 2-Methyl-4-methoxybutyrophenon, C₁₂H₁₆O₂, Kp.₇₆₀ 270°. — 2-Methyl-4-propoxybutyrophenon, C₁₄H₂₀O₂, Kp.₁₃ 197—199°. — 2-Methyl-4-butoxybutyrophenon, C₁₅H₂₂O₂, Kp.₁₃ 205°. — 2-Methyl-4-isobutoxyphenacetophenon, C₁₉H₂₂O₂, Kp.₁₃ 246—256°. — 2-Methyl-4-butoxyphenacetophenon, C₁₉H₂₂O₂, Kp.₂₅ 280—285°. — 3.) Mit Ketonen von p-Kresoläthern: 3-Methyl-2-[5-Methyl-2-methoxyphenyl]-cinchoninsäure, C₁₅H₁₇O₃N, aus 5-Methyl-2-methoxypropiofenon u. I, F. 212°. — 5-Methyl-2-isoamyloxyacetophenon (XXII), C₁₄H₂₀O₂, Kp.₆₀ 170—175°. — 2-[5-Methyl-2-isoamyloxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₂H₂₃O₃N, aus XXII u. I, F. 278°. — 5-Methyl-2-isoamyloxypropiofenon (XXIII), C₁₅H₂₂O₂, Kp.₆₀ 180—185°. — 3-Methyl-2-[5-methyl-2-isoamyloxyphenyl]-cinchoninsäure, C₂₃H₂₅O₃N, aus XXIII u. I, F. >312°. — Nicht reagieren tat infolge ster. Hinderung: 5-Methyl-2-isoamyloxybutyrophenon, C₁₆H₂₄O₂, Kp.₁₃ 150°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1251—52. 8/12. 1948.)

GRALHEER. 3231

Charles D. Hurd und Otis E. Fancher, 2-Arylamino-4-chlorbenzoesäuren und 9-Chloracridine. 2-Anilino-4-chlorbenzoesäure, C₁₃H₁₀O₂NCl, aus 2,4-Dichlorbenzoesäure, frisch dest. Anilin, wasserfreiem K₂CO₃ u. Cu-Bronze in sd. Pentylalkohol über 5 Stunden. Aus A u. Bzl. Nadeln: F. 201°. Ausbeute 53%. — 2-o-Toluidino-4-chlorbenzoesäure C₁₄H₁₂O₂NCl, aus A. F. 208°. — 3,9-Dichlor-5-methylacridin, C₁₄H₉NCl₂, aus 2-o-Toluidino-4-chlorbenzoesäure in sd. POCl₃ über 2 Stunden. Aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 146—147° Ausbeute 81%. — 3,9-Dichloracridin, in gleicher Weise aus 2-Anilino-4-chlorbenzoesäure. Aus Bzl. hellgelbe Nadeln, F. 168—170°. Ausbeute 69%. — Entsprechend mit Ausbeuten von 65—76% 9-Chloracridin u. 9-Chlor-4-methoxyacridin. (J. Amer. chem. Soc. 69. 716—17. März 1947. Evanston, Ill., Northwestern Univ.)

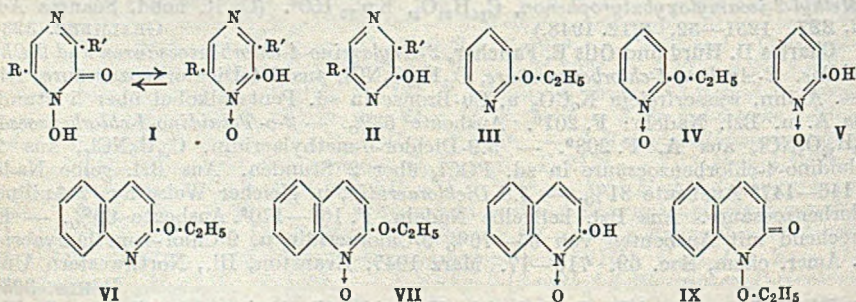
PÖHLS. 3231

W. H. Linnell und M. J. H. Smith, N-Acrydyl-(5)-alanine als antibakterielle Wirkstoffe. Wegen des Vork. von d-Aminosäuren in antibiot. Polypeptiden wurde der Äthyl-ester des d,l-N-Acrydyl-(5)-alanins (I) dargestellt, in die d- u. l-Form mit Weinsäure gespalten u. in Form seiner Tartrate an Staphylococcus aureus u. Stryptococcus pyogenes

auf Wachstums-Hemmwrkg. geprüft. d.l-Alanin, in Phenol mit 5-Chloracridin kondensiert, ergibt d.l-N-Acrydyl-(5)-alanin (II), gelbes Pulver, F. 214°, (Ausbeute) 96%. Das Monohydrat, Acetat, Hydrochlorid u. Na-Salz wurden dargestellt, konnten aber wegen der leichten Hydrolysisierbarkeit zur unlösl. II nicht getestet werden. — I, aus II mit A.-HCl-Gas, gelbe Prismen aus wss. A., F. 75%, 80%; gibt gut krist. Verb. mit Pikrinsäure u. Pikrolonsäure u. im W. beständiges Diacetat u. Monohydrochlorid. II wird von (+)-Weinsäure in heißem absol. A. in (+) Bitartrat des I (III) verwandelt, tiefgelbes Pulver, F. 165°, $[\alpha]_D^{20} + 18^\circ$ (c 4,0 in W.), 87%. — $+\oplus$ -N-Acrydyl-(5)-alaninäthylester-(+)-tartrat (IV), aus III durch fraktionierte Krist. aus 80%ig. A., lange gelbe Nadeln, F. 118°, $[\alpha]_D^{20} + 54,5^\circ$ (c 4,0 in W.). — (—)-N-Acrydyl-(5)-alaninäthylester-(+)-tartrat (V), aus den Mutterlauge von IV, aus absol. A. gelbes Pulver, $[\alpha]_D^{20} - 19,5^\circ$ (c 4,0 in W.). — Die hemmenden Konz. für S. aureus u. S. pyogenes von III, IV u. V liegen zwischen 1:2000 u. 1:6000, IV ist wirksamer als III. — (+)-N-Acrydyl-(5)-alaninäthylester, aus IV u. wss. NH₃ durch Bzl.-Extraktion, gelbes viskoses Öl, $[\alpha]_D^{20} + 128^\circ$ (c 2 in A.). — (—)-N-Acrydyl-(5)-alaninäthylester, aus V analog vorst., gelbes viskoses Öl, $[\alpha]_D^{20} - 122^\circ$ (c 2 in A.). (Nature [London] 162. 735. 6/11. 1948. London, College of the Pharmaceut. Soc., Chem. Dep.)

OFFE. 3231

G. T. Newbold und F. S. Spring, *Hydroxamsäuren*. 1. Mitt. *Cyclische Hydroxamsäuren, die sich vom Pyridin und Chinolin ableiten*. Die in vitro gegen einige gram-negative u. gram-positive Organismen sowie gegen M. tuberculosis stark wirksame *Aspergillussäure* ist wegen ihrer Giftigkeit bei der Behandlung von Infektionen nicht verwertbar. Sie wird aufgefaßt als eine sich von Pyrazin ableitende Hydroxamsäure, der, abgesehen von einigen Unsicherheiten hinsichtlich der Natur der Seitenketten R u. R', die Struktur I zukommt. Bei vorsichtiger Red. wird *Aspergillussäure* in *Desoxyaspergillussäure* (II) (DUTCHER, C. 1949. E. 1231 u. 1232; NEWBOLD u. SPRING, C. 1948. II. 609) übergeführt, die relativ wenig wirksam als Antibacterieticum ist. Nach einem Überblick über die in der Literatur bisher beschriebenen cycl. Hydroxamsäuren berichten Vff. über Verss. zur Darst. einer mit Chinoxalin verwandten cycl. Hydroxamsäure. Es wurde gefunden, daß 2-Oxychinoxalin sich zu 2,3-Dioxychinoxalinoxydieren läßt u. daß bei der Oxydation von 2-Äthoxychinoxalin 3-Äthoxychinoxalin-1-oxyd u. nicht 2-Äthoxychinoxalin-1-oxyd entsteht (NEWBOLD u. SPRING, C. 1948. II. 610). In ähnlicher Weise lassen sich 2-Äthoxy- u. 2-Chlorpyrazinderiv. zu den entsprechenden 4-Oxyden u. nicht den erwarteten 1-Oxyden oxydieren. Bei der Einw. von H₂O₂ auf 2-Äthoxyypyridin (III) in Essigsäure erhält man 2-Äthoxyypyridin-1-oxyd (IV) u. daraus durch Hydrolyse mit verd. HCl 2-Oxyypyridin-1-oxyd (V). Letztgenannte Verb. hat die erwarteten Eigg. einer cycl. Hydroxamsäure: Rotfärbung mit FeCl₃-Lsg., CO₂-Entw. aus NaHCO₃-Lsg. u. Bldg. eines in Dioxan lösl. Cu-Salzes. V liefert bei der Red. mit Sn + HCl Pyridon-(2). Durch Oxydation von 2-Äthoxychinolin (VI) mit H₂O₂ erhält man 2-Äthoxychinolin-1-oxyd (VII) u. daraus durch Hydrolyse 3-Oxychinolin-1-oxyd (Ozycarbostyryl) (VIII), ident. mit dem von FRIEDLÄNDER u. OSTERMAIER (Ber. dtsh. chem. Ges. 14. [1881.] 1916; 15. [1882.] 332) beschriebenen Produkt. Bei der Einw. von C₂H₅J auf VIII in alkal. Lsg. bildet sich ein bei 71—72° schmelzendes Äthylderiv. (vgl. FRIEDLÄNDER u. OSTERMAIER, l. c.). Trotz des mit VII gleichen F. ist es von letzterem deutlich verschied. u. wahrscheinlich als 2-Oxo-1-äthoxy-1,2-dihydrochinolin (IX) aufzufassen. Es wird im Gegensatz zu VII beim Erhitzen mit HCl unverändert zurück-erhalten. Über die bactericide Wrkg. von V, VIII u. 4-Oxy-2-methylchinazolin-(3)-oxyd vgl. die Zusammenstellung im Original.



Versuche: 2-Äthoxychinolin-1-oxyd (VII), C₁₁H₁₁O₂N, bei der Oxydation von 2-Äthoxychinolin mit H₂O₂ in Eisessig bei 56°, Nadeln + 1 H₂O aus Ac., F. 71—73°, lösl. in W., Alkoholen, Chlf. u. Bzl.; *Pikrat*, C₁₁H₁₁O₂N · C₆H₅O₇N₃, gelbe Nadeln, F. 124°

bis 125°. — *2-Oxychinolin-1-oxyd* (VIII), C₈H₆O₂N, aus VII beim Kochen mit A. + 3nHCl, Plättchen aus W., F. 189—190°; löst sich in kalter NaHCO₃-Lsg. unter CO₂-Entw. u. gibt mit FeCl₃ in wss.-alkohl. Lsg. eine tiefrote Färbung. — *2-Oxo-1-äthoxy-1,2-dihydrochinolin* (IX), C₁₁H₁₁O₂N, aus VIII beim Kochen mit C₂H₅J in wss.-alkohl. KOH, Nadeln aus PAe. (Kp. 60—80°), F. 71—72°. Bleibt beim Kochen mit 5nHCl unverändert. — *2-Äthoxy-pyridin-1-oxyd* (IV), C₇H₆O₂N, beim Kochen von 2-Brompyridin mit alkohol. Na-Äthylat-Lsg., oder bei der Oxydation von 2-Äthoxy-pyridin (III) mit H₂O₂ in Eisessig bei 56°, hygroskop. Nadeln + 1 H₂O aus Dioxan + Ae., F. 49—52°, Kp.₇₅₅ 150° bis 170°; *Pikrat*, C₇H₅O₂N · C₆H₃O₇N₃, gelbe Nadeln aus A., F. 131—133°. Gibt mit LiOH 2-Äthoxy-pyridin (Kp.₁₁ 51°). — *2-Oxy-pyridin-1-oxyd* (V), C₅H₄O₂N, aus IV beim Kochen mit 3nHCl, Blättchen aus Dioxan + Bzl., F. 141—159°; sublimiert unter 0,001mm bei 100°; leicht lösl. in heißem W. u. A., unlösl. in Bzl., Chlf. u. Ae.; gibt mit FeCl₃-Lsg. eine tief kirschrote Färbung; löst sich in heißer NaHCO₃-Lsg. unter CO₂-Entw., Cu(C₂H₃O₂)₂, blaue Nadeln aus Dioxan, F. 292—294°, Zers. — *Pyridon*-(2), aus V bei der Red. mit Sn + HCl (D 1,19) auf dem Wasserbad, Nadeln aus Bzl. + PAe. (Kp. 40° bis 60°), F. 105—107°; HgCl₂-Verb. F. 196—197°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1864 bis 1866. Nov. Glasgow, Royal Techn. Coll.) HILLGER. 3272

Norman H. Cromwell, *Kondensation von Oxy- und Methoxy-N-methylbenzylaminen mit heterocyklischen Chloriden. o-Oxy-N-methylbenzylamin* hat eine schwache Wrkg. gegenüber Vogelmalaria (vgl. CROMWELL u. HOEKSEMA, C. 1947. 333). Um die Wrkg. zu verstärken, wurde eine Kombination solcher Benzylaminogruppen mit pharmakolog. wichtigen Gruppen, nämlich 2-Aminopyrimidyl-(4) u. 7-Chlorchinolyl-(4), angestrebt. p- u. o-Methoxy-N-methylbenzylamin reagierten mit 2-Amino-4-chlorpyrimidin unter Bldg. guter Ausbeuten an *2-Amino-4-[N'-methyl-p-* (I) bzw. *-o-methoxybenzylamino]-pyrimidin* (II), FF. 145 bzw. 150°, während p- u. o-Oxy-N-methylbenzylamin nur geringe Mengen an *2-Amino-4-[N'-methyl-p-* (III) bzw. *-o-oxybenzylamino]-pyrimidin* (IV), FF. 213 bzw. 208°, lieferten. Mit p-Oxybenzylamin entstand nur ein harzartiges Produkt. — p-Oxybenzyl-, p- u. o-Oxy-N-methylbenzylamin spalten bei kurzem Erhitzen mit verd. HCl NH₃ bzw. CH₃NH₂ ab, die als Hydrochloride isoliert werden können. — Aus 4,7-Dichlorchinolin (I) wurden mit p-Methoxy-N-methylbenzylamin u. mit p-Oxybenzylamin nur kleine Mengen an 7-Chlor-4-[N'-methyl-p-methoxybenzylamino]- bzw. 7-Chlor-4-[p-oxybenzylamino]-chinolin, FF. 105—107 bzw. 253—255° gewonnen. p-Oxy-N-methylbenzylamin gibt mit I nur Harze. — Die aus o- u. p-Oxybenzylaminen entstehenden Spaltprodd. sind wahrscheinlich Substanzen vom Phenol-Formaldehydtyp, wenn Selbstkondensation auftritt. Durch die in o- oder p-Stellung stehende OH-Gruppe wird anscheinend die Benzyl-N-Bindung über einen Mesomerieeffekt gelockert, der längs der Kette durch Induktionswrkg. weitergeleitet wird. Die erhöhte Stabilität der o-Oxyverb. ist wohl einem ortho-Effekt (Chelatbildg.) zuzuschreiben. — Nach vorläufiger Prüfung sind die Verb. I, II, III u. IV fast ohne Wrkg. gegen Vogelmalaria. (J. org. Chemistry 13. 843—47. Nov. 1948. Lincoln, Nebr., Univ. of Nebraska, Avery Labor. of Chem.) DONLE. 3272

Henry Gilman und H. Smith Broadbent, *Synthese einiger substituierter 2-Thiouracile*. Einige neue *Deriv.* des 2-Thiouracils (I) wurden zur Prüfung ihrer antithyroiden Wrkg. (Mitt. erfolgt an anderer Stelle) synthetisiert. *1-Diäthylamino-4-carbäthoxyheptanon*-(5) (II) u. *1-(γ-Diäthylaminopropylmercapto)-3-carbäthoxypentanon*-(4) (III) wurden hergestellt u. die Synth. ihrer Ausgangsprodd. verbessert, von denen physikal. Daten mitgeteilt werden. Bei der katalyt. Red. von *2-(p-Nitrobenzylmercapto)-4-oxy-6-methylpyrimidin* (IV) u. seinem nächst höheren Homologen trat Bldg. polymerer Substanzen ein.

Versuche: (Alle FF. wurden im BERL-KULLMAN-Block gemessen.) In die sd. Lsg. von 0,35 Mol. Na-Acetessigsäureäthylester (V) in 110 cm³ absol. A. wurden erst 60% u. nach 2std. Kochen der Rest von 0,32 Mol. frisch dest. γ-Diäthylaminopropylchlorid (VI) gegossen. Nach 20std. Kochen gab man das Filtrat nach Abdest. des A. in W. u. ätherte aus: 63% *1-Diäthylamino-4-carbäthoxyheptanon*-(5) (II), C₁₃H₂₀O₂N, farblos, Kp._{0,4} 100—107° (Hauptmenge bei 104—105°), n_D²⁰ 1,4509. Bei allmählichem Eintragen von VI erhielt man nur 36,5% II neben wasserlösl. Harz. — Aus je 1 Mol. β-Oxyäthanthiol u. VI wurden nach GILMAN u. Mitarbeiter (C. 1947. 200) 86% γ-Diäthylaminopropyl-β-oxyäthylsulfid gewonnen. Kp._{1,1} 105°, n_D²⁰ 1,4957, D.²⁰ 0,9830, M_D (Mol.-Refr.) 56,8 (berechnet 57,3). — Dies gab mit SOCl₂ γ-Diäthylaminopropyl-β-chloräthylsulfid (VII) (57%), Kp._{p,3-0,4} 84—95° (Bad 112—132°), n_D²⁰ 1,4890, D.²⁰ 1,000, M_D²⁰ 60,5 (ber. 60,7). VII wurde am besten als HCl-Salz aufbewahrt. — 22,6 g VII wurden in 5 Std. in die sd. Lsg. von 0,12 Mol. V in absol. A. eingetropt: 33,5% *1-(γ-Diäthylaminopropylmercapto)-3-carbäthoxypentanon*-(4) (III), C₁₅H₂₀O₂NS, Kp._{0,4} 147—150°, n_D²⁰ 1,4811, D.₄²⁰ 1,005, M_D²⁰ 86 (ber. 85,2 (Keto), 86,3 (Enol)). — 13,8 g Na-Pulver in 550 cm³ Bzl. wurden mit 27,6 g absol. A. umgesetzt u. dann ein Gemisch von 60,4 g Picolinäthylester

u. 70,4 g Essigsäureäthylester in die sd. Suspension gegossen. Den filtrierten Nd. löste man in W., säuerte an u. ätherte aus: 24,4 g *Picolinoylelessigsäureäthylester* (VIII), $Kp_{0,4}$ 115—120°, n_D^{20} 1,5181, u. 29,9 g (zusammen 70%), $Kp_{0,5}$ 122—124°, n_D^{20} 1,5184, D_4^{20} 1,1659, M_D 50,3% (ber. 50,37); beide Fraktionen waren zuerst rot, wurden aber bald strohfarben. — Aus Nicotinsäure, A. u. konz. H_2SO_4 72% *Nicotinsäureäthylester*, Kp_{16} 107—108°. — Hieraus wurde ähnlich VIII *Nicotinoylelessigsäureäthylester* (67%) gewonnen, gelbstichig, $Kp_{0,4}$ 121—123°. — Aus techn. γ -Picolin durch Oxydation mit $KMnO_4$ 59% *Isonicotinsäure*. Sie wurde mit A. u. HCl -Gas in den *Äthylester* (61,4%) übergeführt, Kp_{16-17} 105—108°. Hieraus (wie VIII) 69% *Isonicotinoylelessigsäureäthylester*, $Kp_{0,4}$ 118—120°, F. 53—55°. — Durch 5std. Kochen eines Gemisches von NaN_3 , p-Methoxy-acetophenon u. Äthylcarbonat in Ae., 155—158°; ging mit NH_4OH - HCl in A. über in 3-(p-Methoxyphenyl)-isoxazonol-(5), F. 140—141°. — 2-Acethionon wurde in Ggw. von $NaNH_2$ nach LEVINE u. HAUSER (C. 1945. II. 636) carbäthoxyliert: 84% β -(2-Thienyl)- β -oxopropionsäureäthylester, $Kp_{0,4-0,5}$ 121—123°. — Meth. A: Je 0,05 Mol. Thioharnstoff (IX) u. VIII wurden in die Lsg. von 0,1 Mol. Na-Äthylat in A. eingetragen. Nach Kochen über Nacht Vakuumdest. des A. Lösen in W. u. Fällen mit Essigsäure: 29% β -(α -Pyridyl)-I, $C_9H_7ON_2S$, Kristalle aus, Eisessig (X), F. 291—294° (Zers.). — Meth. B: Je 0,05 Mol. IX u. Na-Äthylat wurden in 50 cm³ A. 2 Std. gekocht, mit 0,05 Mol. VI in 25 cm³ A. versetzt u. nach 6std. Rückflußerhitzen filtriert u. eingedampft: 82,4% 2-(γ -Diäthylaminopropylmercapto)-4-oxy-6-methylpyrimidin, $C_{12}H_{17}ON_2S$, sehr viskoses Öl, $Kp_{0,4}$ 183—188°. — 6-(β -Pyridyl)-I, $C_9H_7ON_2S$, (Meth. A), 38%, F. 296—298° (Zers., aus X). — 6-(γ -Pyridyl)-I, $C_9H_7ON_2S$ (A, 50%), unlösl. in organ. Fl.; die alkal. Lsg. wurde mit X gefällt, F. 355—358° (Zers.). — 6-(p-Methoxyphenyl)-I, $C_{11}H_{10}O_2N_2S$ (A, 31%), F. 285—288° (Zers., aus X), Lit. F. 226—227°. — 6-(α -Thienyl)-I, $C_8H_6ON_2S_2$ (A, 30,5), F. 293—296° (Zers., aus X). — 2-(p-Nitrobenzylmercapto)-4-oxy-6-methylpyrimidin-(IV), $C_{12}H_{11}O_3N_2S$ (B, 89), F. 221—222° (aus Dioxan-W.). — 2-(p-Nitrophenylmercapto)-4-oxy-6-methylpyrimidin (XI), $C_{13}H_{13}O_3N_2S$ (B, 62), F. 224—226° (Zers., aus Dioxan-Propanol). — Bei der Hydrierung von IV (RANEY-Ni, 4 at) hörte die H_2 -Aufnahme nach Verbrauch von 3 H_2 auf: rote, über 110° erweichende *glasige Masse* mit 10,83% S statt 12,69% für $C_{12}H_{13}ON_2S$. Aus XI entstand ein ähnlich zusammengesetztes orange Harz, F. 55—70°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2755—58. Aug. 1948. Ames, Iowa, Iowa State Coll.)

LEHMSTEDT. 3272

W. G. M. Jones, *Eine Synthese des Pteridins*. 2-Chlor-4-amino-5-nitropyrimidin, F. 232° (statt 217° vgl. ISAY, Ber. dtsh. chem. Ges. 39. [1906.] 250) wurde in CH_3OH mit H_2 u. einem Ni-Katalysator zu 2-Chlor-4,5-diaminopyrimidin, $C_4H_6N_4Cl$, F. 232° reduziert. Durch katalyt. Dehalogenierung mit Pd auf Tierkohle in Ggw. von BaO wurde daraus 4,5-Diaminopyrimidin, $C_4H_6N_4$, F. 204° gewonnen; dessen Nitrat zers. sich oberhalb 260° ohne zu schmelzen. Durch Kondensation des Diamins mit Glyoxalbisulfid entstand Pteridin, $C_6H_4N_4$, aus A. hellgelbe Platten, F. 140°, lösl. in A. u. W., leicht sublimierbar. Das UV-Spekt. (in W. bei p_H 5,8) zeigt ein scharfes Maximum bei 299 $m\mu$, mit ϵ 7,890. Fluoresciert im UV. in neutraler oder alkal. wss. Lsg. violettblau. Pikrat Kristalle mit 2 H_2O , F. 117,5°. Oxalat, Kristalle mit 2 H_2O , zers. sich oberhalb 128° ohne zu schmelzen. (Nature [London] 162. 524—25. 2/10. 1948. Manchester, Imp. Chem. Industries Ltd.)

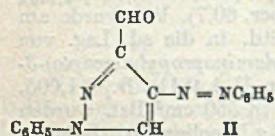
OHLE. 3272

W. W. Binkley und M. L. Wolfrom, *Die Einheitlichkeit des Phenylsazonen aus D-Fructose*. Da 1-Desoxy-D-psicose mit Phenylhydrazin ein 2,3-Phenylsazon gibt (vgl. C. 1947. 203), prüfen Vf. die Frage, ob das aus D-Fructose bereitete Phenylsazon (I) einheitliches Phenylglucosazin darstellt, oder daneben noch 2,3-Isomeres (III) enthält, durch Umwandlung dieses Osazonen I in das Phenylsotriazol (II) nach HANN u. HUDSON u. Oxydation derselben mit Pb-Tetraacetat sowie mit $NaJO_4$. II erwies sich in allen Vers. als ident. mit dem Phenylsotriazol aus Glucosephenylsazon. Für eine Beimengung von III in I ergaben sich keine Anhaltspunkte. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3507—08. Okt. 1948. Columbus, Ohio, Univ.)

OHLE. 3400

Boris Magasanik und Erwin Chargaff, *Die Einwirkung von Perjodsäure auf ein Cyclohexoseosazon*. Die Spaltung mit Perjodsäure von Osazonen des mit Acetobacter suboxydans oxydierten d- u. l-Inositen führt zu 1-Phenyl-4-phenylazo-3-formylpyrazol (I). Die Struktur wird durch Oxydation zu 1-Phenyl-4-phenylazo-3-pyrazolcarbonsäure (II) u. durch das Semicarbazon von II bewiesen. Die UV-Absorptionsspektren von I u. dem Na-Salz von II sind fast gleich. Es bildet sich eine schwache R-Bande bei 425—435 $m\mu$ u. eine intensive K-Bande, die charakterist. ist für die Phenylazokomponente.

Versuche: 1-Phenyl-4-phenylazo-3-formylpyrazol (I), $C_{16}H_{12}ON_4$. Aus Inosit in absol. A. u. 3 Mol Paraperjodsäure in einer 1%ig. wss. $NaOHC_3$ -Lsg. 1 Std., orangegelbe



Hydrolyse mit Essigsäure u. Ausäthern 26,8%, *p*-Anisoylessigsäureäthylester, Kp._{0,6-0,7} Nadeln aus wss. A., Ausbeute 78%. F. 131°, unlösl. in W., Alkali u. Säuren, lösl. in organ. Lösungsmitteln. Ohne Zusatz von Bicarbonat, Ausbeute 18%. Semicarbazon von I, C₁₇H₁₅ON₇, gelbe Nadeln aus A.-Bzn. u. A., F. 188—189°. — *1-Phenyl-4-phenylazopyrazol-carbonsäure*-(3), C₁₆H₁₂O₂N₄, aus I durch Oxydation mit Silberoxyd. Rohausbeute 64%₀, orange Nadeln aus abs. A. F. 196—197°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1928—29. Mai 1948. Department of Biochemistry, College of Physicians and Surgeons, Columbia University.)

MATSCHKE. 3400

A. Meyrat und T. Reichstein, *Glykoside und Aglykone*. 33. Mitt. *Evonosid*, ein herzwirksames Glykosid aus dem Samen des Pfaffenhütchens, *Evonymus europaea* (L.) (32. vgl. DOEBEL, SCHLITTLER u. REICHSTEIN, C. 1949. II. 1199.) Aus den Samen konnten 0,01% schwach herzwirksames krist. Glykosid (I) über das gut kristallisierende II erhalten werden, neben einer kleineren Menge des krist. Acetats eines Nebenprod. I ist wahrscheinlich ein Triglykosid mit einem Aglykon C₂₃H₃₁O₅ (III) u. enthält 1 Mol. Rhamnose, neben wahrscheinlich 2 Moll. Glucose. Letztere ließen sich mit Strophantobiase abspalten, dabei resultierte krist. *Evomonosid* (IV), ein Mono-*l*-rhamnosid. Spaltung von IV mit Aceton-HCl nach MANNICH-SIEWERT lieferte krist. *l*-Rhamnose, an Stelle von III drei krist. Substanzen von (C, D u. E) z. T. höherem C-Geh., als der Formel C₂₃H₃₁O₅ entspricht, evtl. Acetonverb. von Anhydrisierungsprod. des III, welche nach Farb-Rkk. mit H₂SO₄ dem Gitoxigenin u. Digoxigenin verwandt sein können.

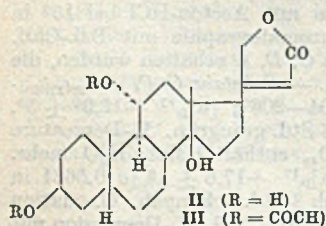
Versuche: (Alle FF. auf KOFLERblock bestimmt u. korr., Fehlergrenze ± 2°). Grob gemahlene Droge wurde mit Pae. entfettet, mit Methanol (Me.) erschöpft, im Vakuum eingedampft, in W. gelöst u. mit Ae. sowie nach Verdünnen mit Me. mit frisch vorbereitetem Pb(OH)₂ geschüttelt. Das schwach schwefelsaure Filtrat wurde eingengt u. mit Chlf. sowie Chlf.-A. (2:1) ausgeschüttelt. Letztere Auszüge lieferten das rohe Glykosidgemisch. *Evonosidacetat* (II). — Das Glykosidgemisch wurde in absol. Pyridin gelöst u. 3 Tage bei 20° mit Acetanhydrid stehen gelassen, nach Eindampfen im Vakuum in Chlf. gelöst, mit HCl, Soda u. W. gewaschen, getrocknet u. in Bzl.-Lsg. chromatographiert. Das rohe II wurde in Aceton gelöst, filtriert u. aus Me. mit Ae. zur Kristallisation gebracht, F. 203—206°. Dieses vorgereinigte Material wurde aus Aceton umgelöst u. aus wenig kaltem Me. umkristallisiert, F. 151—152°; [α]_D¹⁷ —37,1° ± 2° (c 1,0521 in Chlf.). II ließ sich durch CrO₃ in Eisessig nicht oxydieren. — *Substanz B*, C₂₇H₃₁E₉ (Nebenprod.). Aus Aceton-Ä. Nadeln, F. 163—165°; [α]_D¹⁶ —32,6° ± 3° (c 0,8298 in Chlf.). LEGAL-Probe negativ, Geschmack kaum bitter. Mit konz. H₂SO₄ erst rote, dann grüne, nach 60 Min. violette Färbung. — *Evonosid* (I), C₄₁H₆₄O₁₀·4H₂O, wurde aus II in Me. durch Verseifen mit KHCO₃-Lsg. bei 18° in 11 Tagen, einengen bei 20° u. Ausschütteln mit Chlf.-A. (2:1), gewonnen u. aus feuchtem Aceton kristallisiert. Bei 0° Abscheidung von Nadeln bzw. Rosetten. Nach Umkristallisieren F. 202—208°; [α]_D¹⁷ —35,1° ± 3° (c 0,6830 in Me.). — Sehr leicht lösl. in W., Me., A., sehr schwer lösl. in Aceton, unlösl. in Bzl., Chlf., Äther. Sehr stark bitter. LEGAL-Rk. in Pyridin positiv rot, KELLER-KILIANI-Rk. negativ. Mit konz. H₂SO₄ orangebraune, dann grüne gelbe Färbung, die nach 1 Std. vom Rande her violett wurde. — Zur Hydrolyse wurde I aus Me. auf Glasperlen niedergeschlagen u. mit Aceton-HCl 17 Tage bei 18° geschüttelt. Bei der Aufarbeitung des Rk.-Prod. wurde ein „Stoff ε“ neben Zuckerlsg. erhalten, aus der sich mit Phenylhydrazin leicht lösl., dunkelgelbe Nadeln, (F. 185—200° u. das Glucosazon C₁₈H₂₂O₄N₄, F. 210—211° erhalten ließen. — *Evomonosid* (IV), C₂₃H₃₁O₅, wurde durch Spaltung von I-Tetrahydrat mit Strophantobiase neben Glucose erhalten. Rohes IV, Nadeln oder Körner aus Me.-Ae., hatte doppelten F. (160—165°; dann 215—220°), nach zweimaliger Umkristallisation aus absol. A. Prismen, F. 241—242°. [α]_D¹⁷ —30,9° ± 2° (c 1,208 in Me.). In W. wenig, in wss. A. leicht lösl., stark bitter. LEGAL-Rk. positiv rot, KELLER-KILIANI-Rk. negativ. Mit konz. H₂SO₄ grüne, später gelbe, dann orange, nach 1 Std. rote Lsg., nach 1½ Std. violett. Hydrolyse mit Aceton-HCl bei 15° in 20 Tagen lieferte ein Geringemisch, aus dem durch Chromatographie mit Bzl.-Chlf. (3:1—1:3); Chlf.; u. Chlf.-Me. (49:1—1:1) die *Substanzen C, D, E* erhalten wurden, die mit dem Prodd. der MANNICHspaltung von I ident. waren. — *Substanz C* (V), C₂₆(27)(23)-H₂₄(36)(33)O₆, kurze Prismen oder flache Rhomben; F. 204—206°; [α]_D¹⁷ —12,9° ± 3°. In konz. H₂SO₄ citronengelb, nach 1 Std. ockergelb, nach 3 Std. graugrün. F.-Depresture mit Periplogenin. — *Substanz D*, C₂₆(27)(23)-H₂₆(36)(33)(40)O₆, enthält 1 Mol. H₂O mehr. V. Aus Me.-Ä. sechseckige Blättchen, F. 256—260°; [α]_D¹⁷ +17,6 ± 4° (c 0,5681 in Me.). In konz. H₂SO₄ citronengelb, nach 30 Min. gelb, nach 3 Std. ockergelb. Oxydation mit CrO₃ in Eisessig lieferte kurze Prismen, aus Aceton, F. 270—275°. F.-Depression mit Sarmetogenin, Gitoxigenin, Digitoxigenin u. Digoxigenin. — *Substanz E*, Nadeln aus Me. u. Me.-Ä., F. 254—258°, in konz. H₂SO₄ hellgelb, nach 30 Min. ockerfarbig, nach 1 Std. hellbraun, nach 3 Std. hellviolett. F.-Depression wie bei Substanz D. Aus dem

Zuckeranteil der Spaltung von IV wurde *l*-Rhamnose isoliert, F. 74—78°; $[\alpha]_D^{17} + 5,8 \pm 3^0$ (c 1,0419 in W. nach 1 Std.). (Pharmac. Acta Helvetiae 23. 135—52. 30/4. 1948. Basel, Univ., Pharmazcut. Anst.) v. GIZYCKI. 3450

F. Šantavý und T. Reichstein, *Glykoside und Aglykone*. 35. Mitt. *Isolierung von Cymarin aus Adonis amurensis* (L). (34. vgl. von EUW u. REICHSTEIN., C. 1948. E. 1318; 33. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten von K. K. CHEN hergestellte Rohextrakte (I) der aus Japan stammenden Wurzeln sowie die daraus isolierten Substanzen A (aliphat.) u. B (Kohlenhydratabkömmling). I wurde in Ae.-lösl., Chlf.-lösl., Chlf.-A.-lösl. u. wasserlösl. Anteile zerlegt. Die herzwirksamen Glykoside fanden sich vor allem im Chlf.-Extrakt u. enthielten außer *Cumarin* (II) noch mindestens ein weiteres Glykosid.

Versuche: (Alle FF. auf KOFLERblock bestimmt u. korr., Fehlergrenze $\pm 2^0$.) *Substanz A*, C₅₄H₁₀₈O₂, aus Chlf., dann aus Äthylacetat glänzende Blättchen, F. 81,5—82°. Unlös. in W., schwer lös. in Acetanhydrid, gut lös. in heißem Chlf. u. Äthylacetat. Keine Färbung beim LIBBERMANN-BURCHARD- sowie beim LEGAL-Test. Methoxylfrei. Kochen mit Ba(OH)₂ in Methanol (Me.) lieferte eine Säure, C₃₂H₆₄O₂ + 73—74°, u. einen Alkohol C₂₂H₄₆O, F. 74°. — *Substanz B*, C₂H₁₂O₅, F. 102°, war bei 0,01 mm u. 150° unzers. sublimierbar, war frei von Methoxyl, verbrauchte Perjodsäure u. konnte durch Misch-F. als *Adonit* identifiziert werden. *Benzoat*, aus PAe.-Ae., F. 99—102°. Das *Acetat* krist. nicht. — *Trennung des Rohextraktes I*. 107,9 g I wurden in 750 cm³ Me u. 250 cm³ W. gelöst u. mit frisch gefälltem Pb(OH)₂ 10 Min. geschüttelt, filtriert u. mit 75%ig. Me nachgewaschen. Das Filtrat wurde schwach schwefelsauer gemacht, bei 40° im Vakuum. auf 300 cm³ eingengt u. 6mal mit je 200 cm³ Ae. ausgeschüttelt. Die Auszüge hinterließen nach der üblichen Reinigung 9 g hellgelben, schaumigen nicht bitteren Trockenrückstand, aus dem bei der Aufarbeitung nur Spuren von Kristallen erhalten wurden. Die wss. Phase wurde 5mal mit je 500 cm Chlf. ausgeschüttelt. Die Auszüge hinterließen nach der üblichen Reinigung 10 g eines hellbraunen, stark bitteren, schäumigen Rückstands. Dieser (4 g) wurde mit 400 cm³ heißem Bzl. geschüttelt u. die Lsg. auf 120 g Al₂O₃ chromatographiert. Die Eluierung erfolgte in 29 Fraktionen (Fr. 1—29) mit je 400 cm³ Bzl., Ae., Ae.-Chlf. (2:1—1:1) Chlf., Chlf.-Me. (99:1—4:6). Fraktionen 7—10 geben aus Me-Ae. ca. 110,0 mg krist. *Cymarin* (II), C₃₀H₁₄O₉, F. 140—145°, Misch-F. mit authent. II, Farb.-Rk. mit H₂SO₄ sowie Darst. des *Acetats* (C₃₂H₄₆O₁₀, aus Aceton-A., Nadeln mit Doppel-F. 170—180°/195—208°; $[\alpha]_D^{20} + 49,3 \pm 2^0$ [c 1,0131 in Chlf.]) bewiesen die Identität. Beim Chromatographieren des rohen Acetats an Al₂O₃ wurde mit absol. Ae. u. Ae.-Chlf. (1:1) reines II-Acetat. Die erst mit Chlf. u. Chlf.-Me. eluierbaren Anteile schmolzen zunächst unscharf bei ca. 170—240° (ohne Umwandlung. 3maliges Umkristallisieren aus Aceton-Ae. gab Nadeln, F. 220—250°; $[\alpha]_D^{20} + 38,3^0 \pm 3^0$ (c 0,861 Chlf.) die zum Unterschied von II-Acetat relativ schwer lös. waren. Fraktionen 23—26 geben N- u. S-freie, acetylierbare *Substanz C*, C₄₈H₇₈O₂₀, hellbraunes Rohkristallinat, F. 210—212°. Leichtlös. in Me., A., Chlf. u. kaltem W., prakt. unlös. in Ae. Sie hat bitteren Geschmack u. starke Herzwirksamkeit. Das *Acetat* konnte nicht krist. erhalten werden. — Die mit Ae. u. Chlf. ausgeschüttelte wss. Lsg. wurde eingengt u. mit Chlf.-A. (2:1) ausgezogen. Der so erhaltene Extrakt wurde in W. gelöst u. mit Chlf., sodann Chlf.-A. (9:1) ausgezogen. Aus Chlf.-A. wurde „Teil N“ erhalten, aus der letzten wss. Phase „Teil Z“. „N“ wurde in Chlf. gelöst u. chromatographiert; aus keiner der Eluatfraktionen wurden Kristalle oder kristallisierbares Acetat erhalten. „Z“ wurde in III gelöst mit Chlf. versetzt u. ebenfalls ohne Erfolg chromatographiert. Auch eine direkte Acetylierung des Chlf.-A.-Auszuges lieferte keine krist. Acetate, obwohl der stark bittere Geschmack u. die stark positive LEGAL-Rk. auf das Vorliegen akt. Glykosidacetate deuteten. (Pharmac. Acta Helvetiae 23. 153—66. 29/5. 1948.) v. GIZYCKI. 3450

A. Katz, *Glykoside und Aglykone*. 36. Mitt. *Konstitution des Sarmetogenins*. (35. vgl. vorst. Ref.) Das aus Samen *Strophanthi hispidi* isolierte



Sarmetogenin erwies sich als ein 3,β, 11α, 14, 21-Tetra-*z*-14-isonorcholen-(20,22)-säurelacton (23,21) (II). Mit Essigsäureanhydrid in Pyridin liefert II ein Diacetat (III), das gegen CrO₃ in Eisessig beständig ist. Mit KMnO₄ wird III zu einer Säure (IV) abgebaut. (C-Atom 18 wird zur Carboxylgruppe.) Der Methyl ester (V) von IV wird mit POCl₃ in Pyridin behandelt u. mit Platin-oxyd in Eisessig hydriert. Es resultiert ein *Diacetoxy-ätiicholansäuremethyl ester* (VII), der mit keiner bekannten Verb. gleicher Art ident. ist. Nach Abspaltung der beiden Acetylgruppen u. Dehydrierung mit CrO₃ wird ein gut krist. Diketoester (VIII) erhalten, der mit dem bekanntesten 3,11-Diketoätiicholansäuremethyl ester (LARDON u. REICHSTEIN, C. 1943. II. 826) ident. ist. Die Stellung der

tert. OH-Gruppe ist noch nicht einwandfrei bewiesen. — *Experimenteller Teil*: 3 β .11-*14.21-Tetraoxy-14-isonorcholen-(20.21)-säurelactin-(23-21)* (II), F. 265—275° korr. $[\alpha]_D^{20} +21,1 \pm 4$ (c 0,521 in Methanol). *Diacetat* (III), C₂₇H₃₈O₇, aus (II) — n. Essigsäureanhydrid in absol. Pyridin. Die Gesamtmenge wurde durch chromatograph. Absorption: 35 Fraktionen zerlegt, die sich als einheitlich erwiesen. F. 130—150° $[\alpha]_D^{20} +9,4^0 \pm 2^0$ (c 1,007 in Chlf.). *Säure* (IV) aus III durch Oxidation mit KMnO₄ in Aceton farblose rechteckige Blättchen. F. 271—273°. *Methylester* (V), aus IV mit Diazomethan. F. 165 bis 168° $[\alpha]_D^{15} +18,2 \pm 2$ (c 0,9886 in Chlf.). VI aus V mit POCl₃ in absol. Pyridin. Dest. im Hochvakuum, Badtemp. 110—120°. *Diacyloxyäthylcholanensäuremethylester* (VII), durch Hydrierung von VI mit Platinoxyd, F. 178—182°, $[\alpha]_D^{17} +25,7 \pm 3^0$ (c 0,895 in Chlf.). *3.11-Diketooäthylcholanensäuremethylester* (VIII), durch Verseifen von VII mit KOH in Methanol bei 37—40° u. Methylierung in Ae.-Lsg. mit Diazomethan. (Helv. chim. Acta 31. 993—1004. 15/6. 1948. Basel, Univ., Pharmaz. Anst.) MATSCHKE. 3450

H. Helfenberger und T. Reichstein, *Thevetin*. 1. Mitt. *Glykoside und Aglykone*. 37. Mitt. (36. vgl. vorst. Ref.) Aus dem Samen von *Thevetia neriifolia* Juss. wurde das von CHEN (J. biol. Chemistry 105. [1934] 231) beschriebene *Thevetin* (I) in 3,6%ig. Ausbeute isoliert. Es wird durch Strophanthobiase in *Neriifolin* (IV) u. zwei Mol Glucose gespalten. Bei Anwendung von wenig Enzym läßt sich *Thevebiosid* erhalten, das noch ein Mol Glucose gebunden enthält. Ein stark wirksames Enzym ist auch in den *Thevetia*-Samen. Wird das entfettete Samenpulver mit W. geweicht, so lassen sich in sehr guter Ausbeute die zwei von FRÉREJACQUE (C. 1949. I. 65) beschriebenen Glycoside IV u. *Acetylneriifolin* erhalten. IV ist an der Katze 5mal toxischer als I. Durch die MANNICH-Spaltung konnte aus IV das Aglykon nicht in unversehrter Form isoliert werden. Es wurden dagegen kleinere Mengen eines Stoffes erhalten, der sich ident. erwies mit β -Anhydrodigitoxigenin. Demnach dürfte dem I u. IV Digitoxigenin als Aglykon zugrunde liegen.

Versuche: (FF. auf KOFLE-Block u. korr.) *Thevetin* (I), C₄₂H₆₆O₁₈, durch Methanol-Extraktion der entfetteten Samen von *Thevetia neriifolia* Juss., F. 189—192° (Zers.) $[\alpha]_D^{18} -66,9^0 \pm 2^0$ (c 1,7485 in Methanol); gibt rote LEGAL-Rk. (in Pyridin); mit konz. H₂SO₄ kanariengelbe Färbung, die über Orange, Rosa, Weinrot in Violett (1 Std.) übergeht. — *Neriifolin*, C₃₀H₄₆O₈ (IV) durch enzymatische Spaltung von I; F. 218—225°; $[\alpha]_D^{23} -50,2^0 \pm 2^0$ (c 1,2565 in Methanol); rote LEGAL-Rk.; mit konz. H₂SO₄ wie bei I. UV-Spektr. zeigt ein Maximum bei ca. 217 m μ u. log ϵ 4,1. — *Thevebiosid* (II), C₃₀H₅₀O₁₃·2H₂O, aus obiger Spaltung; F. 208—210°, $[\alpha]_D^{17} -62,9^0 \pm 2^0$ (c 1,8294 in Methanol) Rk. mit konz. H₂SO₄ wie bei I; schmeckt stark bitter. — *Neriifolin-diacetat* (V) C₃₄H₅₀O₁₀, aus (IV) mit Acetanhydrid in Pyridin, F. 132—138° aus verdünntem Methanol. $[\alpha]_D^{16} -78,8^0 \pm 2^0$ (c 1,7762 in Chlf.). — *Thevebiosid-penta-acetat* (III), C₄₈H₈₀O₁₈· $\frac{1}{2}$ H₂O, aus (II), F. 144—148° aus 80%ig. Methanol, feine Nadeln, $[\alpha]_D^{18} -73,0^0 \pm 2^0$ (c 1,3981 in Chlf.). *Monoacetylneriifolin*, C₃₂H₄₈O₉·H₂O neben *Neriifolin* aus entfettetem Kernpulver nach viertägigem Weichen in W. bei 37°; F. 148—151°; $[\alpha]_D^{17} -72,5^0 \pm 2^0$ (c 1,1855 in Chlf.). — β -*Anhydro-digitoxigenin* (V) aus IV durch MANNICH-Spaltung, F. 186—192° farbl. Nadeln $[\alpha]_D^{17} -22,9^0 \pm 4^0$ (c 0,56897 in Chlf.). *Anhydroneriifolin* aus derselben Spaltung; C₃₀H₄₄O₇·1H₂O, F. 120—125°. *Anhydro-digitoxigenin-acetat*, C₂₅H₃₄O₄, aus V, mit Acetanhydrid in Pyridin; F. 181—183°, $[\alpha]_D^{19} -14,0^0 \pm 3^0$ (c 0,50048 in Chlf.). *Thevetose*, C₇H₁₄O₆, aus IV durch Spaltung mit Essigsäure u. HCl, F. 128—130°, farblose zu Drusen vereinigte Nadeln. $[\alpha]_D^{19} -66,0^0 \pm 2^0$ nach 13 Min., Endwert nach 6 Std.: —36,9° \pm 2° (c 1,4622 in W.). (Helv. chim. Acta 31. 1470—82. 15/10. 1948. Basel, Univ., Pharmazeutische Anstalt.) MATSCHKE. 3450

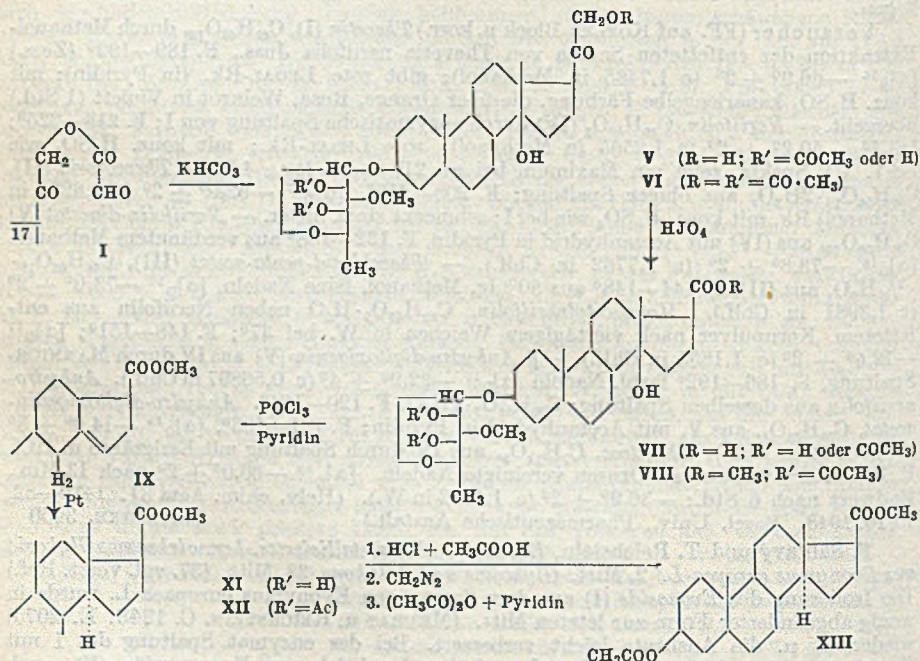
F. Santavý und T. Reichstein, *Evonosid*, ein kristallisiertes, herzwirksames Glykosid aus *Evonymus europaea* L. 2. Mitt. *Glykoside und Aglykone*. 38. Mitt. (37. vgl. vorst. Ref.) Die Isolierung des *Evonosids* (I) aus dem Samen von *Evonymus europaea* L. wurde in wenig abgeänderter Form zur letzten Mitt. (MEYERAT u. REICHSTEIN, C. 1948. E. 2075) wiederholt u. die Ausbeute leicht verbessert. Bei der enzymat. Spaltung des I mit Strophanthobiase ließ sich außer dem früher beschriebenen *Evomonosids* (V) auch noch ein *Evobiosid* (III) fassen. Der bei der Spaltung erhaltene Zucker ist oder enthält d-Glucose, was durch Überführung in das Methylglucosid-(1.5) bewiesen wurde. V zeigt starke Herzwirksamkeit u. konnte durch ein krist. Acetat (VI) charakterisiert werden, dessen Analysen darauf hindeuten, daß III u. V ein O-Atom weniger enthalten als bisher angenommen wurde.

Versuche: (FF. auf dem KOFLE-Block u. korr.) *Evomonosid* (V) aus entfetteten Samen von *Evonymus europaea* L. durch Extraktion mit Methanol. Reinigung durch Ausschütteln der eingeehten Methanollsg. + W. mit Ä.; aus der mit Bleihydroxyd u. Kieselgur gereinigten wss. Phase läßt sich nach Einengen das Glykosid mit CHCl₃ u. CHCl₃ + A. ausschütteln. — *Dulcitol* aus dem wasserlösl. Anteil dieser CHCl₃-Extraktion,

F. 188—189°. *d*-Glucosazon aus der Dulcit-Mutterlauge F. 210—212°. *Roh-Alkaloid* durch Auswaschen des bei der Entfettung erhaltenen Ä.-Extraktes mit 2nHCl u. W., F. 230 bis 250°. *Evonosidacetat* (II) aus dem rohen Glycosidgemisch mit Essigsäureanhydrid in Pyridin; F. 212—215° aus Methanol-Ac. *Evonosidtetrahydrat* aus II; F. 203—206°. *Evomonosid* (V) durch enzymatische Spaltung von II mit Strophanthobiase; F. 238—242° aus Methanol. *Evomonosidacetat* (VI), C₃₇H₆₂O₁₂ (Tetraacetat) aus V mit Essigsäureanhydrid in Pyrimidin; F. 125—127°; [α]_D¹⁶ -33,9° ± 2° (c 1,194 in Chlf.). *Evobiosid* (III); C₂₅H₅₄O₁₄ · 2 H₂O; F. 202—206°, farblose harte Körnchen aus W.; [α]_D¹⁶ -28,2° ± 2° (c 1,685 in Methanol). *Methyl-d-glucosid* aus obiger Spaltung; F. 164—166°, [α]_D¹⁷ +155,6 ± 2° (c 1,0665 in W.). (Helv. chim. Acta 31. 1655—62. 15/10. 1948. Basel, Univ., Pharmazeut. Anstalt.)

MATSCHKE. 3450

H. Helfenberger und T. Reichstein, *Thevetin*. 2. Mitt. *Glykoside und Aglykone*. 39. Mitt. (1. bzw. 38. vgl. vorvorst. bzw. vorst. Ref.) Zur Feststellung des dem Thevetin zugrundeliegenden Aglykon wurde Neriifolindiacetat (III) mit Ozon zu I abgebaut u. dann mit KHCO₃ mit wss. Methanol zu V verseift. V wurde mit HJO₄ zu VII abgebaut, mit Diazomethanmethyliert zu einem kristallisierten Ester (VIII). Wasserabspaltung ergab den ungesätt. Ester (IX), der sich mit PtO₂ zu XII hydrieren ließ. Aus diesem wurde durch alkal. Verseifung u. Behandlung mit Diazomethan der freie Oxyester (XI) gewonnen, der durch energische Hydrolyse mit HCl in wss. Eisessig gespalten wurde. Das zuckerfreie Spaltstück wurde nachmethyliert u. acetyliert zu 3-β-Acetoxyäthiocolansäuremethylester (XIII). Damit ist bewiesen, daß die 3-ständige OH-Gruppe im Aglykon des Thevetins räumlich gleichgestellt ist wie im Digitoxigenin. Weiterhin wurde noch Neriifolin (II) mit CrO₃ behandelt, erst sauer dann alkal. verseift u. nochmals mit CrO₃ behandelt. Das Chromatogramm liefert einen gut krist. Stoff, der sich durch direkten Vgl. als *Digitoxigenon* (IV) identifizieren ließ.



Versuche: (FF. auf dem KOFLER-Block u. korr.) 3-β-Thevetopyranosyloxy-14-21-dioxy-14-isopregnanon-(20) (V) durch Ozonspaltung von Neriifolindiacetat (III) in Äthylacetat. *Triacetat* mit Acetanhydrid in Pyridin (keine Kristalle). — 3-β-Thevetopyranosyloxy-14-oxyäthiocolansäuremethylesterdiacetat (VIII) aus V mit H₃JO₅ in Dioxan. Rohe Säure: F. 241—244°; [α]_D¹⁶ -77,5° ± 2° (c 1,1219 in Chlf.). Nach Methylierung mit Diazomethan u. Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin farblose Prismen aus Ä., C₃₂H₅₀O₁₀, F. 188—180°; [α]_D²² -74,8° ± 2° (c 1,4570 in Chlf.). — 3-β-Thevetopyranosyloxyäthiocol-(14)-en-säuremethylesterdiacetat (IX), C₃₂H₄₈O₉, aus VIII mit reinstem POCl₃ in absol. Pyridin. Nadeln aus Methanol; F. 135—139°; [α]_D¹⁸ -75,1° ± 2° (c 1,4115 in Chlf.). — 3-β-Thevetopyranosyloxyäthiocolansäuremethylesterdiacetat (XII), C₃₂H₄₈O₉,

durch Hydrierung von IX mit PtO₂, H₂O in reinstem Eisessig; farblose Nadeln aus Methanol oder PAe.; F. 206—209°; $[\alpha]_D^{18} -62,3^0 \pm 2^0$ (c 0,9653 in Chlf.). — 3-β-*Thevetosyloxyätiöcholansäuremethylester* (XI), flache Nadeln aus Ä.-PAe.; F. 184—186°; $[\alpha]_D^{16} -36,3^0 \pm 2^0$ (c 1,5719 in Aceton). — 3-β-*Acetoxyätiöcholansäuremethylester* (XIII), C₂₂H₃₀O₄ aus XI; hexagonal begrenzte Plättchen; F. 124—126°; $[\alpha]_D^{16} +48,6^0 \pm 2^0$ (c 0,9676 in Chlf.). — *Digitoxigenon* (IV), C₂₃H₃₂O₄ aus II, dünne Plättchen; F. 204 bis 205°; $[\alpha]_D^{18} +32,3^0 \pm 2^0$ (0,7117 in Chlf.). (Helv. chim. Acta 31. 2097—2104. 1/12. 1948. Basel, Univ., Pharmazeut. Anstalt.)

MATSCHKE. 3450

A. Meyrat und T. Reichstein, *Abbau des Ouabagenins*. 1. Mitt. *Glykoside und Aglykone*. 40. Mitt. (39. vgl. vorst. Ref.) Ouabagenin lieferte bei der Acetylierung ein Acetat A (I) (beschrieben von C. MANNICH u. G. SIEWERT, C. 1942. II. 1691) u. ein Acetat B (IV). Beide ließen sich mit KMnO₄ zu zwei verschied. Säuren abbauen. Die aus (I) erhaltene Säure wurde in den Methylester (V) überführt, der bei Behandlung mit POCl₃ ein Gemisch ungesätt. Ester (VII) lieferte, aus dem sich nach Hydrierung ein krist. Acetat (VIII) isolieren ließ. Die amorphen Mutterlaugen gaben nach Verseifung u. Remethylierung zwei krist. Oxyester, denen vermutlich die Formeln C₂₁H₃₄O₅ (IX) u. C₂₁H₃₄O₆ (X) zukommen.

Versuche: (FF. auf dem KOFLER-Block u. korr.) *Ouabageninacetat A* (I) aus Ouabagenin mit Acetanhydrid in Pyridin; farblose Prismen aus Methanol; beim Erhitzen bei 250° Trübung, bei 285° Sintern, F. 291—294°; $[\alpha]_D^{18} +7,1^0 \pm 3^0$ (c 0,7041 in Dioxan). — *Ouabageninacetat B* (IV), farblose Nadeln aus Methanol; F. 253—257°; $[\alpha]_D^{18} +10,5^0 \pm 3^0$ (c 0,7625 in Chlf.). — *Tetraacetoxyätiöcholansäure* (III) aus I; F. 317—322° (Zers., Sintern ab ca. 310°). — *Hexaoxyätiöcholansäuremethylestertetraacetat* (V), C₂₉H₄₂O₁₂; aus III; F. 250—256° (nach Sintern ab 240°); $[\alpha]_D^{19} +5,2 \pm 1^0$ (c 2,108 in Chlf.). — *Ester* (VI) aus IV; feine Stäbchen aus Methanol-Ac. F. 150—152°; $[\alpha]_D^{17} +12,6^0 \pm 2^0$ (c 1,9056 in Aceton). — *Pentaoxyätiöcholansäuremethylestertetraacetat* (?) (VIII), farblose Stäbchen, Erweichen bei 108—110°; F. 115°; $[\alpha]_D^{17} +2,6^0 \pm 2^0$ (c = 0,9491 in Methanol). *Ester* (IX), farblose Stäbchen aus Methanol, F. 192—193°; $[\alpha]_D^{18} +23,0^0 \pm 8^0$ (c 0,2610 in Aceton); *Ester* (X), farblose kleine Nadeln aus Aceton-Ae., F. 198—199°; $[\alpha]_D^{18} +65,2^0 \pm 4^0$ (c 0,533 in Aceton). (Helv. chim. Acta 31. 2104—11. 1/12. 1948. Basel, Univ., Pharmazeut. Anstalt.)

MATSCHKE. 3450

R. F. Raffauf und T. Reichstein, *Weitere Abbauversuche mit Ouabagenin*. 2. Mitt. *Glykoside und Aglykone*. 41. Mitt. (1. bzw. 40. vgl. vorst. Ref.) Die Bldg. von zwei verschied. Tetraacetaten A u. B wird bestätigt. Vorsichtige saure Hydrolyse von Monoacetonouabagenindiacetat sowie von Anhydroouabagenindiacetat gibt zwei verschied. Stoffe, wahrscheinlich Diacetate die als α- u. β-*Ouabagenindiacetat* (I u. II) bezeichnet werden. Jedes gibt bei weiterer Acetylierung wieder die Tetraacetate A u. B.

Versuche: (FF. auf dem KOFLER-Block u. korr.) α-*Ouabagenindiacetat* (I) aus Monoacetonouabagenindiacetat, F. 193—196°; $[\alpha]_D^{18} 0^0 \pm 2,5^0$ (c 0,9419 in Chlf.). — β-*Ouabagenindiacetat* (II), aus der Mutterlauge von I, F. 262—265°; $[\alpha]_D^{19} +11,5^0 \pm 3^0$ (c 0,6967 in Methanol). — *Heptaoxypregnan-20-on-tetraacetat* (III), C₂₉H₄₂O₁₂·H₂O; aus Ouabagenintetraacetat A durch Ozonspaltung in Äthylacetat u. Verseifung mit KHCO₃; F. 215—220°. — *Hexaoxyätiöcholansäuretetraacetat* aus III durch Spaltung mit HJO₄; F. 317—324°; *Methylester*, F. 252—255°. — *Ouabageninhexaacetat* aus Ouabagenin mit Acetanhydrid in Pyridin; F. 302—304°. (Helv. chim. Acta 31. 2111—17. 1/12. 1948.)

MATSCHKE. 3450

J. Naghski, W. L. Porter und J. F. Couch, *Isolierung von Rutin aus 2 Forsythia-Varianten*. *Rutin*, C₂₇H₃₀O₁₆·3H₂O, erstmalig durch GOLLAN (Bull. soc. chim. biol. 11. [1929.] 1164.) in 0,35—0,37%ig. Ausbeute aus den frischen Blüten der *Forsythia pendula* L. gewonnen, wurde aus den frischen Blüten der *Forsythia-Varianten, suspensa* (I) u. *fortunei* (II) isoliert u. durch chem. u. spektrophotometr. Methoden identifiziert. Aus I wurde 1,09% aus II 4,29% Rutin erhalten; werden bei II 8 Tage ältere Blüten verarbeitet, so finden sich nur Spuren des Glucosids.

Versuche: Getrocknete Blüten (aus 840 g frischen, 117,5 g getrocknete) werden im Soxhlet mit A. extrahiert u. der alkoh. Extrakt im Vakuum konz., nach Zugabe von W. nochmals eingengt; der wss. Rückstand mit Ae. extrahiert. Aus der wss. Lsg. gelbe Nadeln. Aus absol. A. nach Zugabe von W. u. Rekristallisation aus sd. W., F. 189—191,5°. Das Glucosid wurde mit Schwefelsäure hydrolysiert; das entstandene *Aglucon*, F. 314—315° gibt ein *Acetylderiv.*, F. 195—196,5°, ident. mit *Quercetinpentaacetat*. Das entstandene Zuckergemisch wurde über die Phenylsazone mittels Aceton fraktioniert: *Rhamnosazon*, aus der acetonlös. Fraktion nach Rekristallisation aus sd. 5%ig. Pyridin u. 20%ig. A., F. 180—183°; *Glucosazon*, aus der acetonunlös. Fraktion, F. 202°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 572—73. März 1947. Philadelphia, Pa.)

PÖHLS. 3450

R. F. Dawson, *Alkaloide. Cinchona- und Nicotiana-Alkaloide*; 101 Lit.-Zitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 541—58. 1948.) K. MATER. 3500

Raymond-Hamet, *Cinchonamin und Chinamin*. Das aus einer amerikanischen Rubiacee stammende Alkaloid *Cinchonamin* (I) enthält wahrscheinlich einen Indolring, hat dieselbe Bruttozus. wie Yohimbold sowie gleiches UV-Spektrum u. gleiche Farbrkk. mit Molybdän-H₂SO₄ u. Chloral-H₂SO₄. Die so zu vermutende nahe Verwandtschaft zum Yohimbin (III) erscheint jedoch wegen physiolog. Unterschiede zweifelhaft. Von dem Chinamin (II) gleichen Ursprungs von HENRY, KIRBY u. SHAW soll sich I nach JANOT nur durch den Mindergeh. von 1 O-Atom u. somit CH₂- an Stelle der CH₂OH-Gruppe in α -Stellung des Indolrings unterscheiden. Die jetzigen pharmakodynam. Beobachtungen sprechen für diese Hypothese: während die Jodmethylierung die sympatikolet. Wrkg. des nicht chinuclidinähnlichen III herabsetzt, tritt bei den chinuclidinähnlichen Hydrocinchonidin u. I bei Überführung in die quaternären Ammoniumbasen starke Sympathikotonie, durch erhöhte Adrenalinrk. gekennzeichnet, auf. Auch in der Farbrk. nach SVADJIAN zeigen III u. I deutliche Unterschiede. Schließlich zeigt die von HARVEY, MILLER u. ROBSON der 2.3.4.5-Tetrahydro- β -carbolin-4-carbonsäure-Gruppierung zugeschriebene Farbrk. mit H₂SO₄ u. Oxydantien intensiv blaue Färbung bei I (nicht jedoch bei II), woraus Vf. zumindest das 2.3.4.5-Tetrahydro- β -carbolin-Skelett vermutet. Die UV-Spektren von I u. II sind ebenfalls unterschiedlich. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1182—84. 29/11. 1948.) KIMPEL. 3500

M. Ss. Rabinowitsch und R. A. Konowalowa, *Über Alkaloide aus Dipsacus azureus Schrenk*. Die im westlichen Tien-schan u. bes. im Fergana-Bergland vorkommende Pflanze enthält in ihrer Wurzel ein schwach bas. Alkaloid der Bruttoformel C₁₀H₉O₂N. Es gibt als ungesätt. Verb. ein *Dihydroderiv.*, enthält einen Lactonring u. liefert bei der Oxydation eine Verb. C₉H₇O₄N (II), die offenbar durch Oxydation einer Vinyl- zur Carboxylgruppe entstanden ist. Die Verb. erweist sich als ident. mit dem aus Gentiana Kirilowi erhaltenen *Gentianin* (I) (ПРОСКУРНИНА, Журнал Общ. Химии [J. allg. Chem.] 14 (76). [1944.] 1148). Auch das aus *Erythraea centaurium* erhaltene *Erythrocin* (ГЕОФИЛАКТОВ u. БАНКОВСКИ, Фармация [Pharmazie] 5. [1946.] 10) ist hiermit offenbar identisch. Für die Konst. von I wurden seinerzeit auf Grund der weiteren Oxydation zu β , γ , β' -Pyridintricarbonsäure 6 Formulierungen zur Diskussion gestellt, zwischen denen eine Entscheidung nicht getroffen werden konnte. Alle enthalten einen Pyridinring mit CH₂ = CH- in β' -Stellung u. einem in β , γ -Stellung anellierten Ring, in dem sich die Lactongruppe befindet. Der Ring könnte 6gliedrig oder auch 5gliedrig mit substituierender CH₃-Gruppe sein.

Versuche: 1 kg gemahlener Wurzeln wird mit 5%ig. NH₃ durchfeuchtet, mit C₂H₅Cl extrahiert u. der Extrakt zur völligen Herauslösung der bas. Stoffe wiederholt mit verd. H₂SO₄ geschüttelt; die sauren Lsgg. werden mit 25%ig. NH₃ alkal. gemacht u. mit Ae., dann Chlf. extrahiert. Der Ae.-Auszug wird auf ein kleines Vol. eingedampft, wobei unreines I auskristallisiert, das mit Ae. gewaschen wird; in den Mutterlaugen befindet sich ein bas. Harz. Auch der Chlf.-Auszug enthält ein bas. Harz. Aus den Harzen läßt sich durch Lösen in verd. Säure u. Extraktion der alkal. gemachten Lsg. mit Ae. noch etwas I gewinnen. Insgesamt werden 0,3% Gesamtalkaloide, davon 0,2% rohes, pulverförmiges I, bezogen auf Trockengewicht der Wurzel, erhalten. Die weitere Reinigung erfolgt durch Waschen mit Ae. + PAe. u. Überführung in das Nitrat, das ein reines Prod. liefert. — *Gentianin* (I), C₁₀H₉O₂N, F. 80,5—81°; aus Ae. Kristalle; opt. inakt.; leicht lösl. in Chlf., A. u. Aceton, lösl. in Ae., wenig in Petroläther. Beim Kochen mit KOH in CH₃OH oder bei kurzer Einw. warmer 10%ig. NaOH werden Lsgg. der entsprechenden *Oxysäure* erhalten, die beim Ansäuern I zurückliefern; das aus den Lsgg. durch Fällen mit AgNO₃ erhaltene Ag-Salz geht schon mit H₂S in I über. *Hydrochlorid*, F. 168—170° (Zers.); aus A. + Aceton Nadeln. *Hydrobromid*, C₁₀H₉O₂N·HBr, F. 178° (langsam erhitzt), 115—119° (schnell erhitzt) unter Zers.; aus Aceton + A. flächenhaft ausgebildete Nadeln. *Oxalat*, F. 153—154°; aus A. Kristalle. *Pikrat*, C₁₀H₉O₂N·C₆H₃O₇N₃ F. 120—122° (Zers.); aus A. + wenig Aceton längliche Tafeln. *Jodmethylat*, C₁₀H₉O₂N·CH₃J, F. 186—188°; aus den Komponenten in Aceton, 3 Std. im geschlossenen Rohr bei 100°; aus Aceton + A. Kristalle; unbeständig. — *Dihydroderiv.* von I, C₁₀H₁₁O₂N; F. 74—75°; durch Hydrieren von I (0,3 g in 5 ml 10%ig. HCl; Pt nach ADAMS; 1 Std.), aus Ae. Tafeln; 0,1 g. — *Verb.* C₉H₇O₄N (II), F. 262—264°; durch Oxydation von 0,5 g I mit 1,4 g KMnO₄ in 35 ml Aceton; man wäscht den Mn-Schlamm mit warmem Aceton, dann heißem W., verdampft die Lsgg. u. säuert mit 5%ig. HCl an; aus W. Nadeln; 0,3 g. Die beim Lösen in 10%ig. NaOH unter Öffnung des Lactonrings entstehende *Oxydicarbonsäure* gibt mit AgNO₃ eine Fällung des Ag-Salzes, aus dem mit H₂S II zurückgebildet wird; die Angabe von ГЕОФИЛАКТОВ u. БАНКОВСКИ (l. c.), nach der sich der Lactonring

nicht zurückbildet, ist unrichtig. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1510—16. Aug. 1948. Moskau, Allunions-wiss. chem.-pharmazeut. Ordshonikidse-Forschungsinst., Labor für Alkaloidchemie.) HELD. 3500

H. Schinz, A. Lauchenauser, O. Jeger und R. Rüegg, *Bemerkung zur Publikation über $\Delta^{2,3}$ -1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentencarbonsäure-(I) von R. Rüegg und O. Jeger in Helv. chim. Acta 31. [1948]. 1753.* (Vgl. C. 1950. I. 194.) Bei der in der zitierten Arbeit beschriebenen Darst. des $\Delta^{2,3}$ -1-Methyl-3-isopropylcyclopentenaldehyds-(I) handelt es sich um eine von LAUCHENAUSER entwickelte Oxydation für prim. Alkohole, die eine konsequente Umkehr der Red. nach MEERWEIN-PONNDORFF darstellt. Der H-Acceptor wird dabei so gewählt, daß er höher siedet als der bei der Oxydation entstehende Aldehyd, der durch Abdestillieren in dem Maße aus dem Gleichgewicht entfernt wird, wie er sich bildet. Die Oxydationsmeth. gestattet, gesätt. u. ungesätt. Aldehyde mit beliebiger Lage der Doppelbindung aus den Aluminaten der entsprechenden prim. Alkohole durch Austausch mit einem andern Aldehyd herzustellen. (Helv. chim. Acta 31. 2235—36. 1/12. 1948. Zürich, TH., organ.-chem. Labor.) NEZEL. 3600

J. Redel und B. Gauthier, *Beitrag zur Synthese des 7-Dehydrocholesterins.* Um mit guter Ausbeute u. auf einfache Weise Cholesterin (I) in das 7-Dehydrocholesterin umzuwandeln, benützten Vff. die von ZIEGLER u. Mitarbeitern. (Liebig's Ann. Chem. 551. [1941.] 80) erwähnte Tatsache der ungemein leichten Einw. von N-Bromsuccinimid (II) auf I.

Versuche: Bromierung von Cholesterylacetat (III, F. 114—115°) mit II in CCl₄-Lsg. durch Erhitzen unter Rückfluß. Das dicke, gelbe Öl konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. — 7-Bromcholesterylbenzoat (IV), C₃₄H₄₉O₂Br, F. 135—137° (Zers.), Cholesterylbenzoat (F. 148°) u. II werden in CCl₄-Lsg. unter Rückfluß erhitzt. Das dicke, gelbe Öl krist. nach Zugabe von wenig Aceton im Eisschrank; aus Ae. farblose Nadeln, die mit CARR-PRICE-Reagens blau werden; $[\alpha]_D^{16}$ —173° (c = 3,0; Chlf.). Bei Sublimation im Vakuum bei 0,4 mm u. 145° Zers. unter Freiwerden von HBr u. Benzoesäure. — *Verb. aus IV u. Pyridin*, C₃₉H₅₁O₂NBr, F. 189—190°, 10 g IV werden unter Rückfluß in 100 cm³ Pyridin 30 Min. erhitzt. Nach Abkühlung wird unter Kühlung mit Eis mit 300 cm³ 20%ig. H₂SO₄ angesäuert u. mit Ae. extrahiert. Ein Teil (V) geht in Lsg., der Rest (4 g) wird aus Aceton + Ae., dann aus Chlf. + Aceton umgefällt; 2 g Nadeln, die in den meisten organ. Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chlf. u. A. unlösl. sind. Sie färben sich weder mit CARR-PRICE noch mit Tetranitromethan (VI), geben aber beim Erhitzen mit verd. Lauge Rotfärbung; $[\alpha]_D^{21}$ +64,4° (c = 1,0; Chlf.). Bei 5std. Erhitzen von 1 g Prod. mit 10 cm³ Pyridin werden 90% des unlösl. Körpers u. 10% des in Ae. lösl. Körpers (F. 120°), ident. mit V, erhalten. — $\Delta^{1,6}$ -Cholestadienol-3-benzoat (V), C₂₇H₄₂O₂, F. 125—126°. Die vorst. erwähnte Ae.-Lsg. wird mit verd. H₂SO₄, dann mit W. gewaschen. Nach Dest. werden 5,5 g Rückstand erhalten, der mit VI Orange-färbung gibt. 3 g werden in PAe. gelöst u. über 40 g Al₂O₃ chromatographiert. Entw. mit PAe. gibt zuerst ölige, dann krist., dann wieder ölige Fraktionen. Die vereinigten krist. Anteile (2 g) werden aus PAe. + Aceton umkrist.; mit CARR-PRICE Blau u. mit VI Orangefärbung, $[\alpha]_D^{21}$ —84,4° (c = 3,0; Chlf.). — $\Delta^{1,6}$ -Cholestadienol-(3) (VII), C₂₇H₄₄O, F. 118—119°, 0,4 g V werden mit 10 cm³ PAe. u. 20 cm³ 4%ig. alkoh. KOH 6 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eingießen in W. wird mit Ae. extrahiert; aus PAe. Nadeln, die die gleichen Rkk. geben wie V; eine alkoh. Lsg. wird durch Digitonin gefällt; $[\alpha]_D^{24}$ —42,6° (c = 1,0; Chlf.); nach DANE, WANG u. SCHULTE (C. 1937. I. 3345), F. 115—121° u. PETROW (C. 1940. II. 633), F. 126—127°. — $\Delta^{1,6}$ -Cholestadienol-3-acetat, C₂₉H₄₆O₂, F. 75—76°, 0,9 g VII werden in 10 cm³ (CH₃CO)₂O u. 3 cm³ Pyridin gelöst, 8 Std. bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen, in W. gegossen u. mit Ae. extrahiert; aus Aceton + CH₃OH Nadeln in Büscheln; $[\alpha]_D^{22}$ —62,2° (c = 1,0; Chlf.); nach PETROW (l. c.), F. 78—79°. — 7-Dehydrocholesterylbenzoat, C₃₄H₄₈O₂, F. 139° (klare Schmelze 188°), 5 g IV werden in 10 cm³ symm. Kollidin 20 Min. auf 140° (Außentemp.) erhitzt, nach Abkühlen mit Ae. verd. u. von 2 g Kollidinhydrobromid abfiltriert. Die Ae.-Lsg. wird abgedampft, der Rückstand (4,2 g, gelbe Kristallmasse) mit PAe. chromatographiert; 6 Fraktionen: 1. 0,48 g Öl; 2. 1,12 g, F. 120—122°; 3. 0,80 g, F. 112—123°; 4. 0,55 g, F. 119—134°; 5. 0,30 g, F. 125—130°; 6. 0,20 g, F. 127—130°. Fraktion 2 gibt aus Aceton + PAe. 0,55 g Kristalle, F. 125—126°, die mit V keine Depression geben. Die Fraktionen 4, 5, u. 6 geben aus Chlf. + PAe. 0,70 g Nadeln, die sich mit CARR-PRICE blau u. mit VI braun färben; $[\alpha]_D^{23}$ —56,4° (c = 1,5; Chlf.). Die Konstanten entsprechen jenen von WINDAUS u. Mitarbeitern (C. 1936. I. 355). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 607—11. Mai/Juni 1948. Montrouge, Société Nouvelle d'Applications thérapeutiques „Theraplix“, Forschungslabor.) ROTTER. 3700

Herbert McKennis jr. und George W. Gaffney, *Eine Synthese von Allocholesterin und Epiallocholesterin.* Läßt man auf sorgfältig gereinigtes Δ_1 -Cholestenon in abs. Ae.

mit der 5-fachen Menge der Theorie Li-Al-Hydrid einwirken, so entsteht in milder Rk., ohne Angriff auf die cycl. Doppelbindung, in quantitativer Ausbeute die bekannte *Mol.-Verb. von Allocholesterin (I) u. Epiallocholesterin (II)*, die in bekannter Weise über die Digitonide getrennt werden können. I wird hierbei in etwa 44%ig. Ausbeute isoliert. Die FF. u. Drehungen stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten überein. Molverbindung F. 141°, $[\alpha]_D + 86,3^\circ$; I F. 131—132°, $[\alpha]_D + 44^\circ$, Acetat F. 85°. — Durch Kochen mit verd. alkohol. HCl gehen sowohl die rohen Red.-Prodd. wie die gereinigten Diastereomeren in $\Delta^{3,5}$ -Cholesterin über; F. 79°, $[\alpha]_D - 104^\circ$. Gegenüber der Red. mit Al-Isopropylat nach MEERWEIN-PONNDORF bedeutet dieses Verf., das fast die doppelte Ausbeute liefert, eine wesentliche Verbesserung. (J. biol. Chemistry 175, 217—20. Aug. 1948. Baltimore, The Johns Hopkins Univ., School of Medicine, Dep. of Physiologie Chem.)

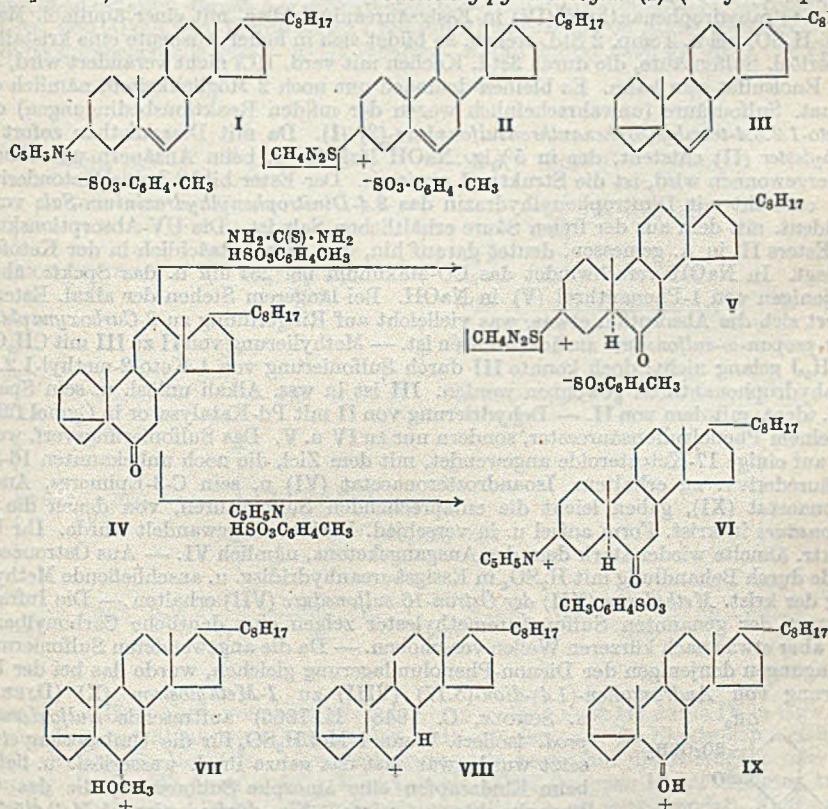
DANNENBAUM. 3700

Heinrich Hauptmann, *Einige Steroidmercaptole*. Wird Δ^4 -Cholesten-3-on (I) mit Benzylmercaptan in Ggw. von wasserfreiem $ZnCl_2$ u. Na_2SO_4 behandelt, so entsteht das Δ^4 -Cholesten-3-on-dibenzylmercaptol. Es krist. ausgezeichnet u. kann zur Charakterisierung des Δ^4 -Cholesten-3-ons herangezogen werden. Wird es mit RANEY-Ni in Dioxan u. W. gekocht, so bildet sich Δ^4 -Cholesten (Dibromid, F. 115,5—116,5°). Daraus geht überraschenderweise hervor, daß eine Anlagerung des Mercaptans an die C-C-Doppelbindung des Cholestenons nicht erfolgt, obgleich α . β -ungesätt. Ketone bes. dazu neigen. Auch mit anderen Katalysatoren, wie Piperidin, gelingt es nicht, die Anlagerung an die Doppelbindung herbeizuführen. Wie das Benzylmercaptan, reagiert auch das Äthandithiol mit I unter Bldg. von Δ^4 -Cholesten-3-on-äthylmercaptol. Auch hier bleibt die Doppelbindung unverändert, wie aus der Bldg. des Δ^4 -Cholestens bei der Behandlung mit RANEY-Ni hervorgeht. Auch die Dehydrocholsäure bzw. der Äthylester kondensieren sich mit Mercaptanen, z. B. mit Thiophenol, aber nicht, wie MYLIUS angibt, in Ggw. gasförmiger HCl, sondern in Eisessig-konz. HCl entsteht *Dehydrocholsäure-3-diphenylmercaptol*. Beweisend für die Konst. ist wiederum die Überführung in 7.12-Diketocholansäure durch RANEY-Ni (als Methyl ester u. Dioxim charakterisiert). In gleicher Weise reagiert Äthylmercaptan unter Bldg. von *Dehydrocholsäureäthylester-3-diäthylmercaptol*. Trotz der großen Reaktionsfähigkeit des Äthylmercaptans gegenüber Carbonylverb. entsteht hier nur das Monomeraptol. Die Ketogruppe am C-Atom 3 ist also die reaktionsfähigste. Dagegen reagiert das Äthandithiol mit sämtlichen 3 Ketogruppen des Dehydrocholsäureäthylesters, wobei das *Dehydrocholsäureäthylestertriäthylmercaptol*, F. 181,5°, $[\alpha]_D^{27} + 69,9^\circ$, entsteht, das, mit RANEY-Ni behandelt, in den Cholsäureäthylester übergeführt wird. Diese Kondensation läßt sich jedoch ohne Schwierigkeit nur in Ggw. von HCl durchführen. Mit wasserfreiem $ZnCl_2$ u. Na_2SO_4 , auch bei Temp. bis 100° entstehen Gemische, die neben dem Trimeraptol niedrigere Kondensationsprodd. enthalten. 3-Oxy-7.12-diketocholansäureester reagiert mit 2 Moll. Äthandithiol unter Bldg. des 3-Oxy-7.12-diketocholansäureäthylesterdiäthylmercaptols (F. 191—193°). Mit RANEY-Ni entsteht Lithocholsäureäthylester. Auch Östronacetat addiert Äthandithiol in Ggw. gasförmiger HCl unter Bldg. des entsprechenden Äthylmercaptols (F. 141,5—142°), wodurch bewiesen ist, daß auch die Ketogruppe am C-Atom 17 des Sterinskeletts bei diesen Bedingungen reaktionsfähig ist. Mit der Entschwefelung der Sterinmercaptole durch RANEY-Ni ist eine milde Meth. gefunden worden, CO-Gruppen von Sterinen in CH_2 -Gruppen überzuführen, also zu reduzieren. Sie ist den bei den Ketosterinen am häufigsten angewandten Methoden, den von CLEMMENSEN u. von WOLFF-KISHNER, zum mindesten ebenbürtig, in manchem überlegen. Die Vorteile gegenüber den genannten Methoden sind: 1) die zur Ketogruppe α . β -ständige C-C-Doppelbindung bleibt unverändert, 2) es werden ausschließlich Mercaptolgruppen verseift, 3) unter den milden Bedingungen ist eine Epimerisierung sek. Alkoholgruppen nicht zu befürchten.

Versuche: Δ^4 -Cholesten-3-on-dibenzylmercaptol, $C_{41}H_{55}S_2$, aus Δ^4 -Cholesten-3-on u. Benzylmercaptan in Ggw. von $ZnCl_2$ u. Na_2SO_4 bei 0°. Nach 3tägigem Stehen mit Ae. extrahiert, aus A.-Bzl. 4:1, F. 126,5—127°, $[\alpha]_D^{27} + 128^\circ$; (Ausbeute) 94%. — Durch Kochen mit W. in Ggw. von RANEY-Ni über 7 Std. entsteht Δ^4 -Cholesten, aus Ae.-Methanol, F. 79—80°, $[\alpha]_D^{26} + 64,6^\circ$; 92%. Hieraus mit Brom in Eisessig *Dibromcholestan*, aus Bzl.-A., F. 116—117°; 86,6%. Wurde bei der Einw. von Benzylmercaptan auf Δ^4 -Cholesten-3-on Piperidin als Katalysator verwendet, so konnte nur *Dibenzyldisulfid*, $C_{14}H_{14}S_2$, aus A. farblose Nadeln, F. 70°, isoliert werden. — Δ^4 -Cholesten-3-on-äthylmercaptol, $C_{29}H_{44}S_2$, in gleicher Weise aus Δ^4 -Cholesten-3-on u. Äthandithiol, aus Aceton. F. 106—107°, $[\alpha]_D^{27} + 119^\circ$; 73,5%. Mit RANEY-Ni in sd. 90%ig. A. über 6 Std. entsteht wie oben Δ^4 -Cholesten. — *Dehydrocholsäure-3-diphenylmercaptol*, $C_{28}H_{44}O_4S_2$, aus Dehydrocholsäure u. Thiophenol in Eisessig u. konz. HCl über 20 Std. bei 0°, aus Eisessig, F. 215—216°, $[\alpha]_D^{27} + 48,5^\circ$; 13,4%. Entschwefelung mit RANEY-

Ni führte zur 7.11-Diketocholansäure, identifiziert als *Methylester*, F. 133°, $[\alpha]_D^{24} + 35,8^\circ$; 72%; u. als *Dioxim*, F. 234,5—235°. — *Dehydrocholsäureäthylester-3-diäthylmercaptol*, $C_{30}H_{48}O_4S_2$, aus Dehydrocholsäureäthylester, Äthylmercaptan u. gasförmiger HCl bei 0° über 14 Std., aus Methanol, F. 119—120,5°, $[\alpha]_D^{27} + 34,1^\circ$; 54%. Entschwefelung ergab: 7.11-Diketocholansäureäthylester, aus Methanol, F. 148,5—150°, $[\alpha]_D^{24} + 26,8^\circ$; 91%; *Dioxim*, F. 244—246°. — *Dehydrocholsäureäthylestertriäthylmercaptol*, $C_{32}H_{50}O_2S_6$, aus Dehydrocholsäureäthylester u. Äthandithiol mit gasförmiger HCl bei 0° über 2 Std. aus Aceton, F. 181—182,5°, $[\alpha]_D^{27} + 69,9^\circ$; 77,5%. Bei der Entschwefelung entstand *Cholansäureäthylester*, farblose Nadeln aus A., F. 91—92°, $[\alpha]_D^{27} + 21,6^\circ$. — *Dehydrocholsäuretriäthylmercaptol*, $C_{30}H_{28}O_2S_6$, durch Verseifen des Äthylesters in sd. Dioxan mit 0,5n-Natronlauge über 1½ Std., Zugabe von verd. H_2SO_4 , aus Äthylacetat u. Toluol, F. 276—278°, $[\alpha]_D^{27} + 75,6^\circ$; 91%. — In gleicher Weise: *3- α -Oxy-7.12-diketocholansäureäthylester-diäthylmercaptol*, $C_{30}H_{48}O_3S_4$, aus Aceton, F. 191—195°, $[\alpha]_D^{22} + 73,5^\circ$; 77%. Bei der Entschwefelung entstand *Lithocholansäureäthylester*, der nicht kristallisierte. Nach Verseifung u. mehrmaliger Kristallisation der Säure aus verd. Essigsäure entsteht mit Diazomethan der *Lithocholansäuremethylester*, aus verd. Aceton Nadeln, F. 124—126°, $[\alpha]_D^{27} + 33,7^\circ$. — *3- α -Acetoxycholansäuremethylester*, aus vorst. Ester mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, aus Methanol, F. 129—130°. — *3- α -Oxy-7.12-diketocholansäurediäthylmercaptol*, $C_{28}H_{44}O_3S_4$, durch Verseifung des Esters, aus Methanol, F. 230—231°, $[\alpha]_D^{27} + 69,6^\circ$; 94%. — *Ostronacetatäthylmercaptol*, $C_{22}H_{36}O_2S_2$, aus Ostronacetat u. Äthandithiol, aus Aceton, F. 141,5°—142°, $[\alpha]_D^{27} + 20,2^\circ$; 94%. (J. Amer. chem. Soc. 69. 562—66. März 1947. São Paulo, Brasilien.) PÖHLIS. 3700

L. Carroll King, *Herstellung, Struktur und Konfiguration von Δ^6 -Isocholestadien und Isocholesten-6-on abgeleiteter Salze*. KING, DODSON u. SUBLUSKEY (J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 1176) haben die Darst. von *Cholesterylpiperidintosylat* (I) (Tosylat = p-toluol-

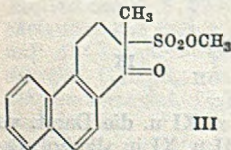


sulfonsaures Salz) aus Isocholesterylmethyläther in Ggw. von X u. XI u. die Darst. von II in Ggw. von XII u. XI in alkohol. Lsg. beschrieben. III mit XII u. XI in alkohol. Lsg. liefert II, jedoch mit X u. XI nicht I. IV bildet mit XII u. XI in alkohol. Lsg. V, mit X u. XI VI (Rk.-Schema s. nebenstehend). Im Vgl. mit bisherigen Unters. wird festgestellt,

daß I u. II 3- β -substituierte Verbb. darstellen; auch für V u. VI wird die gleiche Konfiguration angenommen. Bei der Bldg. der Verbb. I, II, V u. VI wird zunächst ein Proton an das Iso-Steroid unter Bldg. eines Zwischenprod. VII, VIII oder IX angelagert. Dieses Zwischenprod. wird dann an der 3-Stellung durch die nucleophile Gruppe angegriffen, u. zwar bildet der Isocholesterylmethyläther VII III, VIII u. IV IX. VII bildet dann in Ggw. der geeigneten Stoffe I oder II, VIII, II u. IX V oder VI. Daß aus III nicht I gebildet wird, führt Vf. darauf zurück, daß in X-Lsg. nur wenig Protonen vorhanden sind, so daß VIII nicht gebildet werden kann.

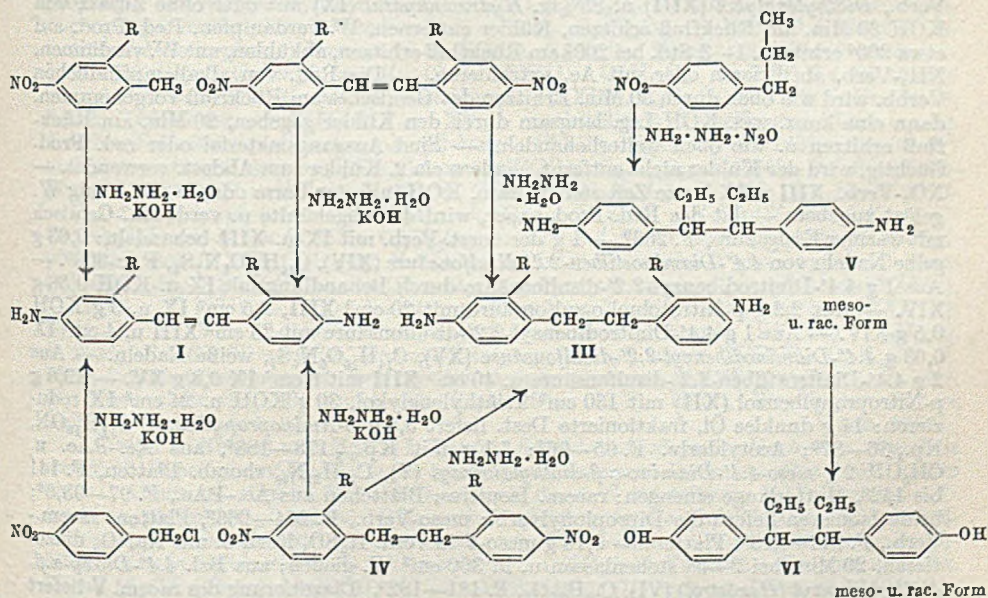
Versuche: Nach RIEGEL, HAGER u. ZENITZ (C. 1948. I. 98) u. chromatograph. Reinigung über Al_2O_3 Δ^6 -Isocholestadien (III), F. 72,5–73°, $[\alpha]_D^{22} = -45,8^{\circ}$ (Chlf.). — Nach WINDAUS u. DALMER (Ber. dtsh. chem. Ges. 52. [1919.] 162) Isocholesten-6-on (IV), F. 95–97°, $[\alpha]_D^{22} = 47,9^{\circ}$. — 0,50 g III, 0,50 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat (XI) u. 1,0 g Thioharnstoff (XII) in 20 cm³ CH₃OH 5 Std. am Rückfluß kochen; CH₃OH z. T. entfernen; 0,74 g Cholesterylisothiuroniumtosylat (II), F. 234–235°, $[\alpha]_D^{22} = -27,4^{\circ}$ (Pyridin). — 0,50 g III, 0,50 g XI u. 3 cm³ Pyridin (X), wie oben behandelt, liefert nur unverändertes III, jedoch nicht I. — 1,0 g IV, 2 g XII u. 1,0 g XI in 20 cm³ CH₃OH 2 Std. am Rückfluß kochen, über Nacht stehen lassen, CH₃OH verdampfen, Rückstand mit W. waschen; aus A. 1,5 g 6-Ketocholestanylisothiuroniumtosylat (V), C₂₈H₄₄O₄N₂S₂, F. 204–206°, $[\alpha]_D^{21} = -18,8^{\circ}$ (Chlf.), unlösl. in W., lösl. in A., bildet in W.-A. ein sehr stabiles Gel. — 0,5 g IV u. 0,5 g XI in 3 cm³ X 12 Std. am Rückfluß kochen, 24 Std. auf dem Dampfbad erhitzen, abkühlen, mit Ac. verdünnen, Nd. mit A. aufnehmen u. HJ zugeben; aus A. 6-Ketocholestanylpyridinjodid (VI), C₃₂H₅₀ONJ, F. 293–296°, $[\alpha]_D^{21} = 5,5^{\circ}$ (Chlf.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2685–86. Aug. 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) H. P. FIEDLER. 3700

Carl Djerassi, Die Sulfonierung einiger polycyclischer Ketone. Läßt man 1-Keto-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (IV) in Essigsäureanhydridlsg. mit einer äquimol. Menge konz. H₂SO₄ bei n. Temp. 2 Std. stehen, so bildet sich in hoher Ausbeute eine kristalline, wasserlösl. Sulfonsäure, die durch 3std. Kochen mit verd. HCl nicht verändert wird, also kein Enolsulfat sein kann. Es bleiben demnach nur noch 2 Möglichkeiten, nämlich eine arom. Sulfonsäure (unwahrscheinlich wegen der milden Reaktionsbedingungen) oder 1-Keto-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrensulfonsäure-(2) (I). Da mit Diazomethan sofort ein Methylester (II) entsteht, der in 5%ig. NaOH lösl. ist u. beim Ansäuern unverändert wiedergewonnen wird, ist die Struktur I erwiesen. Der Ester bildet keine Ketonderivv., z. B. entsteht mit Dinitrophenylhydrazin das 2.4-Dinitrophenylhydrazinium-Salz von I, das ident. mit dem aus der freien Säure erhältlichen Salz ist. Die UV-Absorptionskurve des Esters II, in A. gemessen, deutet darauf hin, daß er hauptsächlich in der Ketoform vorliegt. In NaOH verschwindet das CO-Maximum bei 257 m μ u. das Spektr. ähnelt demjenigen von 1-Phenanthrol (V) in NaOH. Bei längerem Stehen der alkal. Esterlsg. ändert sich die Absorption etwas, was vielleicht auf Ringöffnung zu 2-Carbozynamphthyl-(1)-n-propan- ω -sulfonsäure zurückzuführen ist. — Methylierung von II zu III mit CH₃ONa u. CH₃J gelang nicht; doch konnte III durch Sulfonierung von 1-Keto-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren gewonnen werden. III ist in wss. Alkali unlösl. u. sein Spektr. in A. ident. mit dem von II. — Dehydrierung von II mit Pd-Katalysator in Cymol führte zu keinem Phenolsulfonsäureester, sondern nur zu IV u. V. Das Sulfonierungsverf. wurde nun auf einige 17-Ketosteroide angewendet, mit dem Ziel, die noch unbekanntes 16-Sulfonsäurederivv. zu erhalten. Isoandrosteronacetat (VI) u. sein C-3-Epimeres, Androsteronacetat (XI), gaben leicht die entsprechenden Sulfonsäuren, von denen die VI-Sulfonsäure in krist. Form anfiel u. in verschied. Derivv. umgewandelt wurde. Ihr UV-Spektr. ähnelte wieder stark dem des Ausgangsketons, nämlich VI. — Aus Östronacetat wurde durch Behandlung mit H₂SO₄ in Essigsäureanhydridlsg. u. anschließende Methylierung der krist. Methylester (XII) der Östron-16-sulfonsäure (VII) erhalten. — Die Infrarotspektren der genannten Sulfonsäuremethylester zeigen eine deutliche Carbonylbande, sind aber etwas nach kürzeren Wellen verschoben. — Da die angewendeten Sulfonierungsbedingungen denjenigen der Dienon-Phenolumlagerung gleichen, wurde das bei der Umlagerung von Androstadien-(1.4)-dion-(3.17) (VIII) zu 1-Methylöstron (X) (DJERASSI u. SCHOLZ, C. 1948. E. 1865) auftretende Sulfonierungsprod. isoliert. Wenn 1 Mol. H₂SO₄ für die Umlagerung eingesetzt wurde, war fast das ganze Prod. wasserlösl. u. lieferte beim Eindampfen eine amorphe Sulfonsäure, die das typ. Phenolspektrum zeigte. Sie dürfte also 1-Methylöstron-16-sulfonsäure (IX), aber nicht die 16-Sulfonsäure von VIII sein. — Sulfonsäuren von Steroiden, z. B. VI- u. X-Sulfonsäuren-(16), sind sehr gute Katalysatoren für die Dienon-Phenolumlagerung von VIII u. geben 70–80% Ausbeute an X,



Versuche: 1-Keto-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-sulfonsäure-2 aus IV in Essigsäureanhydrid mit konz. H₂SO₄ unter Eiskühlung. Hydrat, unscharfer F., Ba-Salz; Pyridiniumsalz, F. 199—201°; NH₄-Salz, F. ca. 268° (Zers.); 2.4-Dinitrophenylhydraziniumsalz, F. 213—215° (Zers.). — 1-Keto-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-sulfonsäure-(12)-hydrat, F. ca. 108°; Methylester (III), F. 105—106°; Pyridiniumsalz, F. 99—100° (verschlossene Kapillare). — Isoandrosteronacetat-sulfonsäure-(16), F. 169—172° (Zers.), [α]_D²⁵ +33,5° (in A.); unlösl. Ba-Salz. Methylester, F. 189—190°, [α]_D²⁵ +32,3°. Oxydation der Säure mit CrO₃ in Essigsäure zu 3-(β-Acetoxyalloitobiliansäure, C₂₁H₂₂O₆, F. 229—232°. — Androsteronacetatsulfonsäure-(16)-methylester, F. 176—178°, [α]_D²⁵ +80°. — Östron-16-sulfonsäuremethylester (XII), F. 199—200° (Zers.), [α]_D²⁵ +139° (Aceton). Mit Essigsäureanhydrid wird nicht kristallisierendes Acetat gewonnen. NH₄-Salz der Östron-16-sulfonsäure. — Umlagerung von VIII unter verschied. Bedingungen. (J. org. Chemistry 13. 848—58. Nov. 1948. Summit, N.J., Ciba Pharmac. Products, Inc.) DONLE. 3750

Huang-Minlon, Reaktion des Hydrazinhydrats mit Nitroverbindungen und eine neue Östrogensynthese. Die Red. von Nitrobenzaldehyden durch alkali. Behandlung der entsprechenden Hydrazone gelingt durch Anwendung der modifizierten WOLFF-KISHNER-Meth. mit der Ausnahme, daß Nitrogruppen sofort red. werden. So werden p- oder m-Toluidin in guter Ausbeute erhalten. Die Red. von p- oder m-Nitrotoluol zu Toluidin gelingt, wenn in XIII am Rückfluß erhitzt wird. Während die Bldg. von m-Toluidin durch Alkali nicht beeinflusst wird, kann p-Toluidin nur in Abwesenheit von Alkali erhalten werden, in Ggw. von Alkali entsteht neben p-Toluidin noch das dimere Prod. I. Bei der Einw. von Alkali allein auf p-Nitrotoluol wird bekanntlich ein Gemisch aus II u. IV erhalten. Da die Anfangsprodd. der Alkalibehandlung dimere Nitroverb. sein sollen, muß auch die Bldg. von I aus p-Nitrotoluol durch Red. einer dimeren Nitro- oder Nitrosogruppe erfolgen. I kann auch erhalten werden aus p-Nitrobenzylchlorid durch Behandlung mit Alkali u. IX. In Ggw. von Alkali wird II von IX zu I red., in Abwesenheit von Alkali wird die Doppelbindung gegebenenfalls gesätt. u. III erhalten. Alkali ändert auch die Red. von IV. IX



allein bildet III, in Ggw. von Alkali jedoch I. Da weder I noch III durch IX in Ggw. oder Abwesenheit von Alkali beeinflusst werden, aktiviert demnach die Elektronen anziehende p-NO₂-Gruppe die Methylene- oder Methingruppe in bezug auf die H-Abgabe oder -Anlagerung. — Die Rk. wird nicht geändert, wenn SO₂H-Gruppen in 2.2'-Stellung treten. X wird in Ggw. von Alkali u. einem Oxydationsmittel zu XI umgewandelt, XI durch IX zu III. XII liefert mit IX u. Alkali meso- u. racem. V neben p-Aminopropylbenzol. konz. HCl angesäuert. — 7,5 g p-Nitrobenzaldehyd in 100 cm³ XIII mit 15 cm³ IX u. 11 g KOH ergeben 3,79 g p-Toluidin (VII), F. 44—45°, K_P₅₃ 116—117°, N-Acetyl-p-VII, F. 148—149°. — Red. ohne KOH-Zusatz liefert nur 1,8 g p-VII. — 13,7 g p-Nitrotoluol (VIII),

200 cm³ XIII u. 20 cm³ IX liefern 9,55 g p-VII, F. 44—45°, Kp.₃ 106—107°, Acetylderiv. F. 147—148°. — 7,5 g m-Nitrobenzaldehyd, 100 cm³ XIII, 15 cm³ IX u. 11 g KOH liefern 3,54 g m-VII, Kp.₅₃ 118—119°, n_D²⁵ 1,5659, Acetylverb. F. 67—68°. — 13,7 g m-Nitrotoluol (VIII), 20 cm³ IX, 200 cm³ XIII liefern in Ggw. von 8,26 g KOH oder in Abwesenheit von KOH 8,59 g m-VII, Kp.₃₄ 107—109°, n_D²⁵ 1,5658, Acetylverb. F. 67°. — 13,7 g p-VIII, 200 cm³ XIII, 20 cm³ IX u. 22 g KOH, Extraktion des Rk.-Prod. mit Ae. liefert aus Aceton-A. Prismen von 4,4'-Diaminostilben (I), C₁₄H₈N₂, F. 226—228°, Dibenzylverb. F. 253 bis 254°. — Zur warmen Lsg. von 5 g p-Nitrobenzylchlorid in 20 cm³ A. 1,8 g KOH in 1,5 cm³ W. u. 8 cm³ A. tropfenweise bei 50° zugeben, auf 20° abkühlen, 120 cm³ XIII, 12 cm³ IX u. 8 g KOH zugeben u. wie oben behandeln, mit Ae. extrahieren, Ae. verdampfen, aus A. I, F. 227—228°, Dibenzylderiv. F. 253°. — 1 g 4,4'-Dinitrostilben (II) in 40 cm³ XIII ergeben mit 2,5 cm³ IX u. 2 g KOH 0,62 g I, F. 228—229°. — 1 g 4,4'-Dinitrodibenzyl (IV) liefern nach Red. nach allg. Anweisung 0,72 g I, F. 228—229°, Dibenzylderiv. F. 252—254°. — Durch Red. von 2,7 g II in 100 cm³ XIII mit 4 cm³ Durchmesser IX ohne KOH werden erhalten 1,5 g 4,4'-Diaminodibenzyl (III), C₁₄H₁₆N₂, aus A. Platten, F. 137—138°. — Red. von 1 g IV ohne KOH liefert 0,77 g III, F. 136—137°. — Zur warmen Lsg. von 4,2 g p-Nitrophenyllessigsäure (X) in 20 cm³ W., wenige Tropfen 30%ig. NaOH-Lsg. enthaltend, 10 g NaOH in 9 cm³ W. u. 25 cm³ Na-Hypochlorid langsam bei nicht über 45° zugeben, 3—5 Std. bei 45—50° rühren, Lsg. mit verd. HCl ansäuern, Nd. abfiltrieren, F. 258 bis 261°, nach Kristallisation aus Essigsäure F. 264—266°. Die erhaltene zweibas. Säure (XI), 1 g, in 25 cm³ Triäthylenglykol mit 4 cm³ IX ohne KOH nach allg. Anweisung erhitzen: III, F. 137—138°. — Zur warmen Lsg. von 3 g p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure, F. 137—138°, in 30 cm³ XIII Gemisch von 50 cm³ Na-Hypochloritlsg. u. 6 g NaOH in 8 cm³ W. langsam unter Rühren bei 45—55° zugeben, 15 Min. rühren, abkühlen u. filtrieren: Natriumsalz der 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure, C₁₄H₁₀O₁₀N₂S₂, freie Säure. Beide V liefern nach Diazotierung u. Erhitzen mit W. VI u. VIa. Während p-Nitrotoluol mit IX u. Alkali I liefert, werden aus p-Nitrobenzyl lediglich die isomeren Dibenzylderiv. erhalten.

V e r s u c h e: Die Red. der verschied. Verbb. erfolgte im allg. wie folgt: Die NO₂-Verb., Diäthylenglykol (XIII) u. 85%ig. Hydrazinhydrat (IX) mit oder ohne Zusatz von KOH 30 Min. am Rückfluß erhitzen, Kühler entfernen, W. verdampfen, Red.-Prod. auf etwa 200° erhitzen, 1—3 Std. bei 200° am Rückfluß erhitzen, abkühlen, mit W. verdünnen, NH₂-Verb. abfiltrieren oder mit Ae. extrahieren. — Die Red. von alkaliempfindlichen Verbb. wird wie oben durch 30 Min. Erhitzen des Gemisches am Rückfluß vorgenommen, dann eine konz. wss. KOH-Lsg. langsam durch den Kühler gegeben, 20 Min. am Rückfluß erhitzen u. wie oben weiterbehandeln. — Sind Ausgangsmaterial oder red. Prod. flüchtig, wird der Kühler nicht entfernt, sondern ein 2. Kühler zum Abdest. verwendet. — NO₂-Verb., XIII u. IX kurze Zeit stehenlassen, KOH in fester Form oder in nur wenig W. gelöst zugeben. — Ist das Red.-Prod. sauer, wird das abgekühlte u. verd. Rk.-Gemisch mit warmer Essigsäure, F. 266°. — 1 g der vorst. Verb. mit IX u. XIII behandeln: 0,63 g gelbe Nadeln von 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure (XIV), C₁₄H₁₄O₆N₂S₂, F. >300°. — Aus 1 g 4,4'-Dinitrodibenzyl-2,2'-disulfonsäure durch Behandlung mit IX u. KOH 0,58 g XIV. — Aus 2,2 g p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure mit 20 cm³ XIII, 2,5 cm³ IX u. 3 g KOH 0,5 g XIV. — Aus 1 g 4,4'-Dinitrodibenzyl-2,2'-disulfonsäure mit 25 cm³ XIII u. 4 cm³ IX 0,63 g 4,4'-Diaminodibenzyl-2,2'-disulfonsäure (XV), C₁₄H₁₆O₆N₂S₂, weiße Nadeln. — Aus 2 g 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure u. 40 cm³ XIII mit 8 cm³ IX 0,8 g XV. — 19,8 g p-Nitropropylbenzol (XII) mit 180 cm³ Triäthylenglykol, 30 g KOH u. 24 cm³ IX reduzieren: 14 g dunkles Öl, fraktionierte Dest. liefert 3,5 g p-Aminopropylbenzol, C₁₁H₁₃ON, Kp.₄ 86—87°; Acetylderiv. F. 95—96°; 5,1 g mit Kp._{0,3} 178—188°, aus Ae.-PAe. u. CH₃OH 2 g meso-4,4'-Diamino-α,β-diäthylidibenzyl (V), C₁₈H₂₄N₂, rhomb. Platten, F. 141 bis 142°, Mutterlauge einengen: racem. Isomeres, Blättchen aus Ae.-PAe., F. 97—98,5°; beide Isomeren liefern die Dipropionylverb.: meso-Verb., F. 264—266°, Platten, racem-Verb., F. 217—218°, Platten. — 0,14 g meso-V in verd. H₂SO₄ lösen u. mit NaNO₂ diazotieren, 20 Min. bei 2—5° stehenlassen u. in 300 cm³ W. gießen; aus Bzl. 4,4'-Dioxy-α,β-diäthylidibenzyl (Hexöstrol) (VI), C₁₈H₂₂O₂, F. 181—182°. Diazotierung des racem. V liefert aus Ae.-PAe. Isohexöstrol (VIa), F. 128—129°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2802—05. Aug. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.) H. P. FIEDLER. 3750

Joseph B. Niederl und Philip Weiss, *Synthetische Östrogene. Tetraalkylsubstituierte Analoga des Dienöstrols und Hexöstrols*. (Vgl. C. 1949. I. 601 u. 994.) p-Xylenol, Thymol u. Carvacrol werden mit Propionylchlorid verestert, durch Fressche Verschiebung in die entsprechenden 2,5-Diäthyl-4-oxypropiophenone verwandelt u. nach Veresterung zu den Pinakolen reduziert. Dehydrierung der Pinakole liefert die Dienöstrole aus denen durch katalyt. Hydrierung die Hexöstrole dargestellt werden. In der ovarioektomierten Ratte zeigt 3,4-Bis-(2'-isopropyl-4'-oxy-5'-methylphenyl)-hexan (XXX) bei subkutaner Injektion von 50 g in öliger Lsg. keine, 3,4-Bis-(2'-methyl-4'-oxy-5'-isopropylphenyl)-

hexan (XXIX) nur schwache östrogene Wirksamkeit, während 3,4-Bis-(2',5'-dimethyl-4'-oxyphenyl)-hexan (XXVIII) in Dosen von 1—50 g bei günstigem therapeut. Index voll wirksam ist. Auch die Essigsäure- (XXV), Propionsäure- (XXXI) u. Benzoesäureester- (XXXIV) von XXVIII sind wirksam.

Versuche: (Sämtl. FF. korr.) Propionsäureester des *p*-Xylenols, Thymols u. Carvacrols, aus den Phenolen durch Kochen mit Propionylchlorid. Propionsäure-(2,5-dimethylphenyl)-ester (I), C₁₁H₁₄O₂, Kp.₁₇ 124,5—125,5°; Propionsäure-(2-isopropyl-5-methylphenyl)-ester (II), C₁₃H₁₈O₂, Kp.₁₃ 133,5—134,5°; Propionsäure-(2-methyl-5-isopropylphenyl)-ester (III) C₁₃H₁₈O₂, Kp._{12,5} 135—136,5°. — Propiophenone, aus 1 Mol. vorst. Ester u. 1/3 Mol. AlCl₃ in 600 cm³ Nitrobenzol, 24 Stunden. 2,5-Dimethyl-4-oxy-propiophenon (IV), C₁₁H₁₄O₂, F. 128°; 2-Methyl-4-oxy-5-isopropyl-propiophenon (V), C₁₃H₁₈O₂, F. 113°; 2-Isopropyl-4-oxy-5-methyl-propiophenon (VI), C₁₃H₁₈O₂, F. 110°. Veresterung mit Acetanhydrid u. Pyridin. 2,5-Dimethyl-4-acetoxy-propiophenon (VII), C₁₃H₁₆O₃, Kp.₃₀ 188°; 2-Methyl-4-acetoxy-5-isopropyl-propiophenon (VIII), C₁₅H₂₀O₃, Kp.₁₆ 177—179°; 2-Isopropyl-4-acetoxy-5-methyl-propiophenon (IX), C₁₅H₂₀O₃, Kp.₁₆ 184—186°. — Pinakole, aus vorst. mit Al-Amalgam in feuchtem Essigester. 3,4-Bis-(2',5'-dimethyl-4'-acetoxyphenyl)-hexandiol-(3,4) (X), C₂₆H₃₄O₆, aus PAe. F. 179°; 3,4-Bis-(2'-methyl-4'-acetoxy-5'-isopropylphenyl)-hexandiol-(3,4) (XI), C₂₆H₃₄O₆, F. 152°; 3,4-Bis-(2'-isopropyl-4'-acetoxy-5'-methylphenyl)-hexandiol-(3,4) (XII), C₃₀H₄₂O₆, F. 184°. — Dienöstrole, durch W.-Abspaltung aus X, XI u. XII mit Acetanhydrid u. Acetylchlorid. Verseifung mit alkoh. KOH, Veresterung mit Propionsäureanhydrid bzw. nach SCHOTTEN-BAUMANN. 3,4-Bis-(2',5'-dimethyl-4'-acetoxyphenyl)-hexadien-(2,4) (XIII), C₂₆H₃₀O₄, aus CH₃OH F. 155°; 3,4-Bis-(2'-methyl-4'-acetoxy-5'-isopropylphenyl)-hexadien-(2,4) (XIV), C₃₀H₃₈O₄, F. 156°; 3,4-Bis-(2'-isopropyl-4'-acetoxy-5'-methylphenyl)-hexadien-(2,4) (XV), C₃₀H₃₈O₄, F. 117°; 3,4-Bis-(2',5'-dimethyl-4'-oxyphenyl)-hexadien-(2,4) (XVI), C₂₂H₂₆O₂, aus wss. A., F. 206°; 3,4-Bis-(2'-methyl-4'-oxy-5'-isopropylphenyl)-hexadien-(2,4) (XVII), C₂₆H₃₄O₂, F. 169°; 3,4-Bis-(2'-isopropyl-4'-oxy-5'-methylphenyl)-hexadien-(2,4) (XVIII), C₂₆H₃₄O₂, F. 163°; 3,4-Bis-(2',5'-dimethyl-4'-propoxyphenyl)-hexadien-(2,4) (XIX), C₂₈H₃₈O₄, aus wss. A., F. 169°; 3,4-Bis-(2'-methyl-4'-propoxy-5'-isopropylphenyl)-hexadien-(2,4) (XX), C₃₂H₄₂O₄, F. 137°; 3,4-Bis-(2'-isopropyl-4'-propoxy-5'-methylphenyl)-hexadien-(2,4) (XXI), C₃₂H₄₂O₄, F. 126°; 3,4-Bis-(2',5'-dimethyl-4'-benzoxypheyl)-hexadien-(2,4) (XXII), C₃₆H₃₄O₄, F. 186°; 3,4-Bis-(2'-methyl-4'-benzoxo-5'-isopropylphenyl)-hexadien-(2,4) (XXIII), C₄₀H₄₂O₄, F. 183°; 3,4-Bis-(2'-isopropyl-4'-benzoxo-5'-methylphenyl)-hexadien-(2,4) (XXIV), C₄₀H₄₂O₄, F. 179°. — Hexöstrole, durch Hydrierung von XIII, XIV, u. XV u. anschließende Verseifung u. Veresterung. 3,4-Bis-(2',5'-dimethyl-4'-acetoxyphenyl)-hexan (XXV), C₂₆H₃₄O₄, F. 163°; 3,4-Bis-(2'-methyl-4'-acetoxy-5'-isopropylphenyl)-hexan (XXVI), C₃₀H₄₂O₄, F. 134°; 3,4-Bis-(2'-isopropyl-4'-acetoxy-5'-methylphenyl)-hexan (XXVII), C₃₀H₄₂O₄, F. 140°; 3,4-Bis-(2',5'-dimethyl-4'-oxyphenyl)-hexan (XXVIII), C₂₂H₂₆O₂, F. 216°; 3,4-Bis-(2'-methyl-4'-oxy-5'-isopropylphenyl)-hexan (XXIX), C₂₆H₃₈O₂, F. 177°; 3,4-Bis-(2'-isopropyl-4'-oxy-5'-methylphenyl)-hexan, (XXX), C₂₆H₃₈O₂, F. 171°; 3,4-Bis-(2',5'-dimethyl-4'-propoxyphenyl)-hexan (XXXI), C₂₈H₃₈O₄, F. 104°; 3,4-Bis-(2'-methyl-4'-propoxy-5'-isopropylphenyl)-hexan (XXXII), C₃₂H₄₀O₄, F. 128°; 3,4-Bis-(2'-isopropyl-4'-propoxy-5'-methylphenyl)-hexan (XXXIII), C₃₆H₄₆O₄, F. 133°; 3,4-Bis-(2',5'-dimethyl-4'-benzoxypheyl)-hexan (XXXIV), C₃₆H₃₈O₄, F. 204°; 3,4-Bis-(2'-methyl-4'-benzoxo-5'-isopropylphenyl)-hexan (XXXV), C₄₀H₄₆O₄, F. 192°; 3,4-Bis-(2'-isopropyl-4'-benzoxo-5'-methylphenyl)-hexan (XXXVI), C₄₀H₄₆O₄, F. 183° (J. Amer. chem Soc. 70. 2894—96. Sept. 1948. N.Y., Univ., Washington Square College, Chem. Labor.)

OFFE. 3750

Joseph B. Niederl und Martin I. Dexter, Stickstoff-Analoga des Hexöstrols. Synthese von *N,N'*-Dimethyl- α,α' -bis-(4-oxyphenyl)-äthylendiamin und Derivaten. Das durch Ersatz eines C-Atoms im aliphat. Teil des Hexöstrols durch N entstehende *N,N'*-Dimethyl- α,α' -bis-(4-oxyphenyl)-äthylendiamin (III) enthält gleichzeitig die physiol. akt. Phenyläthylamingeruppe u. das Hexöstrolgerüst. Darst. von *N,N'*-Dianisal- α,α' -bis-(4-methoxyphenyl)-äthylendiamin-dijodmethylat (I) aus Anisaldehyd u. NH₃ (vgl. FISCHER u. PRAUSE, J. prakt. Chem. [2] 77. [1908.] 130. (III) u. rein Methyläther (II) zeigen in Dosen von 100 g kein östrogene Wirkung. Am Hund führt intravenöse Injektion von 4 mg/kg zu Blutdrucksenkung.

Versuche: *N,N'*-Dianisal- α,α' -bis-(4-methoxyphenyl)-äthylendiamin-dijodmethylat, C₃₄H₃₈O₂N₂J₂, (I) aus *N,N'*-Dianisal- α,α' -bis-(4-methoxyphenyl)-äthylendiamin (vgl. FISCHER u. PRAUSE, J. prakt. Chem. [2] 77. [1908.] 130) u. CH₃J, 10 Std., 100°. Zers. 230°. — *N,N'*-Dimethyl- α,α' -bis-(4-methoxyphenyl)-äthylendiamin, C₁₈H₂₄O₂N₂, (II), aus I u. sd. W. 30 Minuten. Nach Ausfällen mit NaOH aus Toluol-PAe. F. 145°. — Hydrochlorid, C₁₈H₂₆O₂N₂D₂Cl₂, Zers. 273°. — Hydrojodid, C₁₈H₂₆O₂N₂J₂, Zers. 260°. *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diacetyl- α,α' -bis-(4-methoxyphenyl)-äthylendiamin, C₂₂H₂₈O₄N₂, aus II u. Acetanhydrid oder aus VI u. Dimethylsulfat. Aus Toluol-PAe. F. 218°. — *N-Methyl- α,α' -bis-(4-*

methoxyphenyl-äthylendiamin, C₁₇H₂₂O₂H₂, aus den Mutterlaugen von I nach Hydrolyse wie II. Aus Toluol-PAe. F. 94°. — *N*-Methyl-*N*'-diacetyl- α '-bis-(4-methoxyphenyl)-äthylendiamin, C₂₁H₂₈O₂N₂, aus vorst. u. Acetanhydrid, F. 250°. — *N*'-Dimethyl-*N*'-dinitroso- α '-bis-(4-methoxyphenyl)-äthylendiamin, C₁₈H₂₂O₂N₄, aus II u. NaNO₂ in wss. H₂SO₄. Aus wss. Aceton, Zers. 238°. — *N*'-Dimethyl- α '-bis-(4-oxyphehyl)-äthylendiamin-hydrobromid, C₁₆H₂₂O₂N₂Br₂, aus II u. sd. 48%ig. HBr, 9 Stunden. Aus W. + HBr, Zers. 272°. — *N*'-Dimethyl- α '-bis-(4-oxyphehyl)-äthylendiamin (III), C₁₆H₂₀O₂N₂, aus vorst. mit NH₄OH. Zers. 183°. — Hydrochlorid, C₁₆H₂₂O₂N₂Cl₂, Zers. 269°. — Hydrojodid, C₁₆H₂₂O₂N₂J₂, Zers. 278°. — α '-Bis-(4-oxyphehyl)-äthylendiamin, C₁₄H₁₆O₂N₂ (IV), aus α '-Bis-(4-methoxyphenyl)-äthylendiamin (V), (vgl. FISCHER u. PRAUSE, loc. cit.) u. HBr. Zers. 205°. — Hydrochlorid, C₁₄H₁₆O₂N₂Cl₂, Zers. 306°. — Hydrobromid, C₁₄H₁₆O₂N₂Br₂, Zers. 323°. — Hydrojodid, C₁₄H₁₆O₂N₂J₂, Zers. 301°. — *N*'-Dichloracetyl- α '-bis-(4-methoxyphenyl)-äthylendiamin, C₂₀H₂₂O₄N₂Cl₂, aus V u. Chloressigsäureanhydrid in sd. Toluol, 2 Std., Zers. 286°. — *N*'-Dibenzolsulfonyl- α '-bis-(4-methoxyphenyl)-äthylendiamin, C₂₈H₂₈O₆N₂S₂, aus V u. Benzolsulfochlorid in Pyridin, 2 Std., 100°. Zers. 280°. — *N*'-Diacetyl- α '-bis-(4-acetoxyphehyl)-äthylendiamin, C₂₂H₂₄O₆N₂, aus IV u. Acetanhydrid in sd. Pyridin. Zers. 350°. — *N*'-Dimethyl-*N*'-diacetyl- α '-bis-(4-acetoxyphehyl)-äthylendiamin, C₂₄H₂₈O₆N₂, aus IV u. sd. Acetanhydrid. Aus Toluol-PAe. F. 257°. — *N*'-Dimethyl-*N*'-diacetyl- α '-bis-(4-oxyphehyl)-äthylendiamin, C₂₀H₂₂O₄N₂, aus vorst. u. 1 n. NaOH. Zers. 331°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3071—73. Sept. 1948. New York, N. Y., Univ., Washington Square College, Chem. Laboratories.) OFFE. 3750

Harry B. Friedgood, Josephine B. Garst und A. J. Haagen-Smit, *Ein neues Verfahren für die Trennung von Androgenen und Östrogenen und für die Abtrennung von Östriol von der Östron-Östradiol-Fraktion, besonders in Hinsicht auf die Identifizierung und quantitative Mikrobestimmung von Östrogenen mittels der Ultraviolett-Absorptionsspektrophotometrie*. Vff. setzen sich umfassend mit der üblichen, verschiedentlich in der Literatur beschriebenen Technik zur Erfassung u. quantitativen Best. krit. auseinander. Als Kriterium für die Ausarbeitung fehlerfrei arbeitender Methoden dient die spektrophotometr. Best. der Sexualhormone auf Grund ihrer spezif. Absorption bei 280 m μ , die speziell für die 3 Östrogene [Östron (I), Östradiol (II) u. Östriol (III)] gültig ist. Die Grundlagen der Meßtechnik werden genau beschrieben u. geprüft, Eichkurven an schmelzpunktreinen Stoffen aufgestellt, die Reproduzierbarkeit bestätigt. — Mit dieser Technik werden die Literaturmethoden krit. gesichtet u. ihre Ergebnisse meist skept. beurteilt, Widersprüche u. grobe Differenzen zwischen verschied. Verf. u. Autoren tabellar. konfrontiert, nachgearbeitete Trennverf. z. T. abgelehnt. Mit sehr großer Sorgfalt prüfen die Vff. alle Umstände, die die Absorption der Wirkstoffe als „background material“ in unerwünschter Weise zusätzlich durch ihre Eigenabsorption vermehren u. stören könnten. Sie prüfen zu diesem Zweck sämtliche Reagentien u. Hilfsstoffe spektroskop. durch u. schalten u. a. gewisse Lösungsm. Hahnfette, Filterpapiere, Carbonationen u. dgl. aus. Die Vers.-Technik wird soweit vereinfacht, daß so selten als möglich ein Umfüllen der Lsgg. von einem Gefäß in andere erforderlich wird. Vff. arbeiten so nach u. nach folgenden Trennungsgang heraus: das sauer hydrolysierte Material (Harn) wird durch Verteilen zwischen einem Ae.-CCl₄-Gemisch (1:18) u. InKOH quantitativ in Neutralteile (Androgene) u. phenol. Anteile (Östrogene) zerlegt. Die letzteren werden einer erneuten Aufteilung zwischen Bzl. u. Na₂HPO₄-Lsg. (0,3 mol.) unterworfen. Hierbei geht III quantitativ in die wss. Phase, I u. II bleiben im Bzl. u. werden ihrerseits durch die Mikro-GRARD-Meth. (Modifikation von PNCVO) quantitativ getrennt. Diese restlose u. genaue Auftrennung ist Voraussetzung für eine quantitative spektroskop. Einzelbest. von I, II u. III, deren Absorption bei 280 m μ sich sehr ähnelt u. bei niederen Konz. (< 25 γ /cm³) sogar eine summar. Best. von I + II + III ermöglicht. Wichtig ist auch eine Abtrennung flüchtiger Harnphenole durch W.-Dampfdest., da diese Stoffe den Östrogenen spektral sehr ähnlich sind. — Genaue Arbeitsschemen u. zahlreiche Beleganalysen u. Hinweise zur Arbeitstechnik. (J. biol. Chemistry 174. 523—54. Juni 1948. Pasadena, California Institute of Technology, William G. Kerckhoff Laboratories of the Biological Sciences; Los Angeles, University of Southern California, School of Medicine, Department of Medicine; California Institute for Cancer Research.) DANNENBAUM. 3750

John J. Schneider und Harold L. Mason, *Studien über den Zwischenstoffwechsel der Steroide*. 2. Mitt. *Verbindungen, isoliert nach der Bebrütung von Androsteron und Ätiocholan-3-(α)-ol-17-on mit überlebenden Kaninchen-Leberschnitten*. (1. vgl. C. 1949. II. 422.) Schüttelt man Androsteron (I) bzw. Ätiocholan-3-(α)-ol-17-on (II) in Form ihrer Bernsteinsäurehalbester (Na-Salze!) 6 Std. bei 38° mit Luft in Phosphatpufferlsg. (Krebs) mit Kaninchenleberschnitten (300—400fache Menge, vom frisch geböteten Tier entnommen), so lassen sich bei Verss. mit I noch etwa 37% krist. Verb. isolieren, von denen I rund die Hälfte ausmacht. Daneben kann man 2 weitere Verb. identifizieren: *Andro-*

stan-3(α), -17(α)-diol u. Androstan-3.17-dion. In einem Falle ließ sich Isoandrosteron (III) in kleiner Menge finden, ferner zwei unbekannte Steroide von Alkoholcharakter in sehr kleiner Menge. — Ein einzelner Vers. mit II lieferte entsprechend etwa 50% des Einsatzes an krist. Verb. zurück, davon etwa 15% das Ausgangsmaterial II. Weiter wurden gefunden: *Ätiocolan-3(α), 17(α)-diol* (IV), *Ätiocolan-3(α)-17(β)-diol* (V) u. *Ätiocolan-3.17-dion* (VI). In allen Fällen wurde etwas Cholesterin (VII) isoliert. Saure Abbauprodukte konnten zwar abgetrennt, nicht aber krist. u. identifiziert werden. Die Verss. zeigen, daß das Enzymsyst. der Kaninchenleber die funktionellen Gruppen bestimmter Steroide umformen u. zu noch unbekanntem Prodd. abbauen kann. Haupttrk. ist die Red. C₁₇-on—C₁₇-ol, wobei nur in der Ätio-Reihe beide Isomere gefaßt werden können, in vitro, nicht beim Menschen. Bei Mensch u. Tier dagegen kann die ebenfalls stoffwechselbestimmende Rk. C₃-OH—C₃-on beobachtet werden. Schließlich tritt, weniger deutlich, auch eine Red. von C₃-on zu einem Epimerengemisch von C₃-OH ein (vgl. oben das Auftreten von Isoandrosteron!). Verss. mit Dehydroandrosteron zeigen dann noch, daß dieser ungesätt. Stoff von den Leberenzymen relativ schwer abgebaut u. in hoher Ausbeute — ca. 80% — in Form krist. Verb. wiedergefaßt wird.

Versuche: Die mit Luft geschüttelten Ansätze werden zunächst mit Aceton versetzt (Proteinfällung), dieses im Vakuum entfernt u. die wss. Lsg. mit Äthylchlorid extrahiert, wodurch die freien Steroide gewonnen werden. Diese werden zunächst in — bei alkal. Rk. — Ketone u. Nichtketone getrennt u. die ersteren sofort, die letzteren nach vorhergehender Verseifung chromatograph. aufgeteilt, wobei bei Bedarf eine Digitoninfällung eingeschaltet wird. — Durch Ansäuern der alkal. wss. Lsg. u. erneute Extraktion werden auch die gebundenen Steroide gefaßt, verseift, in Ketone u. Nichtketone getrennt u. chromatograph. getrennt. Als Elutionsmittel bewähren sich trockenes Bzl. oder CCl₄, mit kleinen, genau dosierten Zusätzen von A. (0,025—1%, nur selten mehr bis 15%), die eine sehr differenzierte Ablösung der Steroide gestatten. Von bisher unbekanntem Stoffen werden beschrieben: V, F. 227—228°, [α]_D²⁵ 0°, Nadelchen aus wss. Methanol, C₁₉H₃₂O₂. Die Struktur ist durch die Verschiedenheit von dem bekannten IV (F.-Depression, 198—220°) u. die Oxydation mit CrO₃ zu dem bekannten VI gesichert. — Unbekannte Alkohole aus dem Umsatz von I: in der gebundenen Nichtketonfraktion werden im Unverseifbaren gefaßt: A, F. 277—278°, [α]_D²⁵ +26,7°, Acetat: F. 225—226°. — B, F. 233—234°, [α]_D²⁵ 0°. Die Mischung von A + B schmilzt bei 205—215°, B kann erst durch höheren A.-Zusatz zum Bzl. (15%) aus der Säule eluiert werden. — Saure Prodd.: Im Anschluß an die Verseifung der gebundenen Steroide wird die alkal. Lsg. angesäuert u. mit Ae. extrahiert, der braune ölige Abdampfrückstand wird mit Diazo-methan verestert, in Bzl. aufgenommen u. sorgfältig chromatographiert. Es werden nur Öle u. kleine krist. Stoffe erhalten. (J. biol. Chemistry 175. 231—40. Aug. 1948. Rochester, Minn., Mayo Foundation, Division of Biochemistry.) DANNENBAUM. 3750

Alfred E. Wilhelm, Jacob B. Fishman und Jane A. Russell (unter techn. Mitarbeit von Marjorie Cappiello), *Neues Gewinnungsverfahren für kristallines Vorderlappen-Wachstumshormon*. Das Verf. geht von frischen Hypophysen-Vorderlappen von Rindern aus u. beruht auf der äthanol. Fraktionierung eines Ca(OH)₂-Extraktes der gemahlten, frischen Drüsen. Die Rohfraktionen können durch isoelekt. Fällung aus verd. Salzlsg. gereinigt werden. Ausbeute an krist., elektrophoret. u. nach Ultrazentrifugierung homogenem Prod. ca. 3 g je kg frischer Drüsen. Die Kristalle zeigen die erwartete physiol. Wachstums-Wrkg. u. sind überdies von ausgeprägt glucostat. Effekt. Vff. vermuten, daß der letztere eine der wesentlichen Eigg. des Wachstumshormones darstellt. (J. biol. Chemistry 176. 735—45. Nov. 1948. New Haven, Yale Univ., Dep. of Physiol. Chemistry) KLOCKMANN. 3750

S. Ball, T. W. Goodwin und R. A. Morton, *Untersuchungen über Vitamin A*. 5. Mitt. *Die Darstellung von Retinen₁-Vitamin A-Aldehyd*. (4. vgl. C. 1948. II. 332.) Die Oxydation des Vitamin-A.-Alkohols zum Vitamin-A-Aldehyd erweist sich nach bisherigen Unterss. deshalb als recht schwierig, weil ein Angriff nicht nur an der prim. Alkohol-Gruppe, sondern auch an den Doppelbindungen des Mol. erfolgt, u. eine Oxydation deshalb zu einer Vielfalt von Oxydationsprodd. führt. Es gelang jetzt den Vitamin-A-Aldehyd Retinen₁ (I) durch vorsichtige Oxydation des in PAe. gelösten Vitamin A mit MnO₂ darzustellen. 0,2 g eines Vitamin A-Alkohol-Konzentrats wurden in 100 cm³ PAe. (40—60°) gelöst u. mit MnO₂ in verschiedener Menge u. in verschiedenem Verteilungsgrad versetzt. Das fest verschlossene Rk.-Gemisch wurde im Dunkeln bei Zimmertemp. 6—10 Tage aufbewahrt. Ausbeute an I bis 80% des eingesetzten Vitamin A-Alkohols. Das gebildete I wurde durch chromatograph. Adsorption an Al₂O₃ gereinigt. Die Reinheit wurde durch Absorptionsmessungen sowohl des freien I wie auch nach CARR-PRICE gemessen. Die Entw. des Chromatogramms erfolgte mit PAe. (40—60°). Von 4 verschiedenen Fraktionen enthält die 2. Fraktion das meiste I. Diese Chromatogrammzone

wurde nach Elution nochmals chromatographiert u. enthielt dann I von hohem Reinheitsgrad u. von charakterist. UV-Absorption bei $369 \mu\mu$. Die Kristallisation des I erfolgte aus 5%ig. Lsg. in PAe. durch Abkühlung auf -72° . Es schieden sich rotbraungefärbte Kristalle ab, F. $56,5-58^{\circ}$. Nochmalige Umkristallisation führte zu einem Prod. vom F. $61-62^{\circ}$ u. von CH-Werten, die mit den theoret. Werten übereinstimmten. Aus alkoh. Lsg. wurde ein I-2,4-Dinitrophenylhydrazon vom F. $207-208^{\circ}$ isoliert, aus wss. alkoh. Lsg. ein I-Semicarbazon vom F. $161-164^{\circ}$. Das synthet. I zeigte gleiches spektrales Verhalten wie das von WALD aus Netzhäuten isolierte. (Biochemic. J. 42. 516-23. 1948.)

HANSON. 3800

D. Crowfoot, *Röntgenstrahlenkristallographische Untersuchungen von Verbindungen von biochemischem Interesse*. Strukturanalyse organ. Moll. u. Makromoll., Anwendung in der Penicillinchemie; 53 Lit.-Zitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 115-46. 1948.)

K. MAIER. 3900

John Hays Bailey und Chester J. Cavallito, *Antibiotica*. Übersichtsbericht (bis März 1948). Aktinomyceten: *Actidion*, *Actinorubin*, *Chloromycetin*, *Grisein*, *Lavendulin*, *Streptomycin*, *Streptolin*, *Sulfactin*; antibiot. Stoffe aus Tieren: *Erythrin*; Bakterien: *Aerosporin*, *Polymyxin*, *Bacitracin*, *Gramicidin*, *Gramicidin S*, *Nisin*, *Subtilin*, *Tyrothricin*; Pilze: *Aspergillsäure*, *Biformin* u. *Biforminsäure*, *Citrinin*, *Enniatin*, *Erdin*, *Geodin*, *Griseofulvin*, *Glutinosin*, *Hirsutsäure*, *Javanicin*, *Lateritine I u. II*, *Fructigenin*, *Sambucinin*, *Avenacin*, *Parasilicin*, *Penicillsäure*, *Penicillin*, *Pleurotin*; Antibiotica aus Flechten; Pflanzen: *Allyl-propen-(2)-1-thiosulfinat*, *Allin*, *Cass-Säure*, *Vitamin D₂*, *Nordihydroguajaretsäure*, *Plumbagol*, *Protoanemonin*, *Rephanin*, *Tomatin*; Wirkungsmechanismus; Resistenz. 238 Literaturzitate. (Annu. Rev. Microbiol. 2. 143-82. 1948. Reusselaer, N. Y., Sterling-Winthrop, Res. Inst.)

K. MAIER. 3900

Pl. A. Plattner und U. Nager, *Werkstoffe und Antibiotica*. 11. Mitt. *Analyse und Charakterisierung der Enniatine*. Über das Verhalten von N-Methylaminosäuren im Papierchromatogramm. (10. vgl. C. 1948. E. 1624) Vff. untersuchten das Verh. von N-Methylaminosäuren im Papierchromatogramm nach CONSDEN (Biochem. J. 40. [1946.] 580.) Als Lösungsm. war Phenol weniger geeignet. Gute Trenneffekte wurden mit sek.-Butanol, Benzylalkohol u. tert. Amylalkohol erzielt. Mit tert. Amylalkohol u. WHATMAN-Papier wurden folgende Rf-Werte gefunden: *Sarkosin*, 0,06; *N-Methyl-DL-valin*, 0,17; *N-Methyl-L-valin*, 0,17; *N-Methylisoleucin*, 0,29; *N-Methyl-L-leucin*, 0,35. Die N-Methylaminosäuren können auf dem Papier durch ihre purpurfarbene Ninhydrin-Rk., die gegenüber den nicht methylierten Aminosäuren allerdings schwächer ist, wie auch an ihrer leuchtend roten Farbe mit p-Nitrobenzoylchlorid u. Pyridin erkannt werden. Von den nicht methylierten Aminosäuren unterscheiden sie sich durch ihre negative oder nur sehr schwache Fluoreszenz im UV-Licht. Die papierchromatograph. Unterss. einiger Enniatin-Präpp. aus verschied. Fusarien-Stämmen deuteten darauf hin, daß einige von ihnen ein dem Enniatin A isomeres *Enniatin C* bilden. (Helv. chim. Acta 31. 2203-09. 1/12. 1948.)

NEZEL. 3900

H. Zahn und W. Lautsch, *Röntgenstrukturuntersuchungen an Ligninen*. Röntgenograph. untersucht werden verschied. Buchenlignine, Fichtenlignine sowie Modellsubstanzen für Lignine, die durch fermentative Dehydrierung aus Ferulasäure, Dehydroferulasäure, Syringasäure u. Allylpyrogalloldimethyläther erhalten worden waren. Bei den Buchenligninpräpp. (Cuproxamignin, Salzsäure-Phosphorsäurebuchenlignin u. Essigsäurebuchenlignin) treten im Röntgendiagramm jeweils zwei Paare von isotropen Interferenzen auf. Das eine besteht aus zwei starken Interferenzen, denen Netzebenenabstände von 7-8 sowie etwa 4 Å entsprechen, während das andere Paar diffuse verwaschene Interferenzen bei 2,1 u. 1,2 mit abfallender Intensität besitzt. Die drei Lignine unterscheiden sich in Diagrammen nur in der Lage des innersten Ringes, der zwischen 7,1 u. 7,7 Å schwankt. Die beiden inneren Ringe bei 4 u. 7-8 Å stammen wahrscheinlich von zwischenmolekularen Perioden. Über die Deutung des zweiten Interferenzsyst. wird weiter unten berichtet. Es wird noch gezeigt, daß sich Lignin in Buchenholzmehl röntgenograph. nachweisen läßt. Die Diagramme verschied. Fichtenligninpräpp. (Cuproxamignin, Salzsäurelignin, Essigsäurelignin, Äthylchlorhydrinlignin) sind noch weniger definiert als die des Buchenlignins. Während das Interferenzsyst. 2,1 u. 1,2 Å hier in gleicher Weise vorliegt, ist die Interferenz bei etwa 4 Å stärker u. verwaschener u. erstreckt sich auf ein großes Intervall von Abbeugungswinkeln u. ist daher als Flüssigkeitshalo anzusprechen. Die beim Buchenlignin deutlich beobachtbare innere Interferenz (7-8 Å) fehlt beim Fichtenlignin entweder vollständig oder ist sehr schwach u. wenig definiert. Die stärkste Interferenz im Diagramm des Fichtenlignins ist der breite Halo bei 4 Å, der von JOND (C. 1942. II. 2364 u. C. 1943. I. 735) als Abstand zwischen den Ligninschichtebenen aufgefaßt wird, die eine Graphitstruktur besitzen sollen. Der Nachweis, daß diese Interferenz einem zwischenmolekularen Abstand ent-

spricht, gelang durch Einführung von Toluolsulfonsäure in das Ligningerüst. Das so „tosylierte“ Prod. von Essigsäurelignin ergab im Röntgendiagramm einen etwa 10% vergrößerten Abstand. Nach der Abspaltung des Restes wird das ursprüngliche Diagramm wieder hergestellt. Die übrigen Interferenzen (2,1 u. 1,2 Å) werden von diesen Veränderungen nicht betroffen. Beim Bromieren von Essigsäurelignin wurde eine geringe Einengung der 4 Å-Interferenz gefunden. Da im Röntgendiagramm des Fichtenlignins im wesentlichen nur ein zwischenmolekularer Abstand auftritt, kann man annehmen, daß in der Hauptsache eine Schichtstruktur vorliegt, während im Buchenholzlignin die Kettenstruktur überwiegt. Die Kondensationsprodd. der verschieden substituierten Phenole liefern Diagramme, die analog denen des Lignins aufgebaut sind. Die starken inneren Interferenzen liegen bei 6—12 u. 3,5—4,2 Å. Bei den Kondensationsprodd. aus Ferulasäure u. Dehydroferulasäure tritt eine Interferenz bei 5,4 Å auf. Die verwaschenen äußeren Interferenzen 2,1, 1,6 u. 1,2 Å wurden ebenfalls festgestellt. — Aus diesen verwaschenen Interferenzen läßt sich nicht, wie JODL (vgl. l. c.) annimmt, eine Graphitstruktur für Lignin folgern. Ganz allg. konnte festgestellt werden, daß sich die beiden Ligninarten röntgenograph. unterscheiden lassen. Dem Buchenlignin kann eine Art Kettenstruktur zugeschrieben werden, die eine entfernte Ähnlichkeit mit der der Cellulose besitzt. Für Fichtenlignin kommt eine Schichtstruktur in Frage, wobei allerdings diese Schichten sehr mangelhaft ausgebildet sind. Die Lignineinheiten sind gerollt u. locker gepackt. Der geringe röntgenograph. festgestellte Ordnungsgrad der Lignine ist nicht das Resultat einer Überlagerung von submikrokristallinen Teilen mit amorphen Fransenbereichen; es handelt sich vielmehr um eine Fehlordnung, welche auf der Uneinheitlichkeit u. der verwickelten chem. Struktur beruht u. die ganze Ligninmasse charakterisiert. (Kolloid-Z. 110. 82—89. Aug. 1948. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.) GOTTFRIED. 3950

A. v. Wacek und K. Kratzl, *Konstitution der Seitenketten des Lignins*. Die Aufklärung der Stellung der Substituenten in den Seitenketten des Lignins ist durch ihre Neigung zu Umlagerungen erschwert, jedoch zum Verständnis ihrer gegenseitigen Verb. im Ligninpolymeren u. ihrer Verb. mit Kohlenhydraten sehr wichtig. Vff. fassen die Ergebnisse ihrer mit einer Reihe von mit aus Lignin isolierten Bausteinen synth. hergest. Verb. als Modellsubstanzen durchgeführten Unters. über deren Verb. bei wissenschaftlich u. techn. wichtigen Rkk. zusammen. — 1. Rk. mit Sulfid tritt leicht bei Modellsubstanzen mit β -Oxy- oder α,β -ungesätt. Ketogruppen („Aldoltyp“) ein. Oxygruppen vicinal zu einem Ring sind schwach reaktionsfähig, α -Oxyketogruppen („Acyloxytyp“) reagieren nicht. — 2. Alkal. Oxydation mit Nitrobenzol zu Aldehyd oder Carboxyl bewirkt den Abbau einer Seitenkette in para-Stellung zu einer freien Oxygruppe, die durch ein O-Atom an das α -C-Atom gebunden ist. Umwandlung des para-phenol. Hydroxyls in einem Methyläther neutralisiert dessen reaktionbeschleunigenden Einfluß. — 3. Spaltung in ein Aldehyd mit heißem Alkali unter Luftausschluß ist spezif. für die „Aldol“-Struktur der Seitenkette. Diese Rk. wird als eine umgekehrte Aldolkondensation betrachtet, u. es ist gezeigt worden, daß bei einem solchen Abbau Acetaldehyd isoliert werden kann. Diese Resultate, in Verb. mit dem Verb. von Lignin u. seinen Derivv., werden unter dem Gesichtspunkt der möglichen Struktur der Seitenkette gedeutet. (J. Polymer Sci. 3. 539—48. Aug. 1948. Wien, Univ., Inst. f. Chem., Abt. f. Organ. Chem. u. Abt. f. Holzchem.) GROHN. 3950

Harry G. Albaum und Milton Kletzkyn, *Adenosinriphosphat aus Drosophila melanogaster*. Vff. isolierten aus dem Gesamtorganismus der Taefliege *Drosophila melanogaster* Adenosinriphosphat (I) u. wiesen nach, daß es mit I aus Säugetiermuskel ident. ist. Durchgeführt wurden Vergleiche über das Verhältnis von Gesamt-P. labilem P, Pentosegeh., Purinkomponente, Pentose-Orcinrk., Absorptionsspektr. des Purins, Einw. von Pyrophosphatase u. Muskeldesaminase. Die physiol. Aktivität konnte dadurch erwiesen werden, daß die isolierte I imstande war, Glukose in Anwesenheit von Hexokinase in Glukose-6-phosphat überzuführen. (Arch. Biochemistry 16. 333—37. März 1948. New York, Brooklyn, Department of Biology) HEYNS. 3950

D. W. Woolley, *Studien über die Struktur von Lycoramasmin*. Lycoramasmin (I), ein Tomatenblätter welken lassendes Toxin, wurde nach CLAUSON-KAAS aus Kulturfiltraten von *Fusarium lycopersici* isoliert u. seine Struktur untersucht. Hydrolyse mit 22%/ig. HCl, 115°, 20 Stunden. Papierchromatographie des Hydrolysats nach CONSDEN, GORDON u. MARTIN mit Butanol oder Phenol als organ. Phase. Quantitativer Nachweis der in I nachgewiesenen Aminosäuren *Asparagin* (II) u. *Glycin* (III) nach einer mikrobiol. Methode. HOFFMANNscher Abbau von I: I wurde in W., pH 7,0, gelöst, bei 0° gekühlte Br-Lsg. in KOH zugegeben, 1/2 Std. in der Kälte, dann 1 Std. bei 40° gelassen, wenig HCl zugesetzt, evaporiert, in 22%/ig. HCl hydrolysiert u. auf II untersucht. II konnte unter diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Nach Zusatz von J zu I u. Erhitzen auf

60° fiel ein gelber Nd. aus, welcher als Jodoform erkannt wurde. Behandeln von I mit HNO₃ (I gelöst in W., Zusatz von Eisessig u. NaNO₂, Rk.-Dauer 1/2 Std., Hydrolyse u. quantitative Best. von II u. III ergab, daß die Aminogruppe von II u. III in I nicht frei sind. — Ferner wurde I in W. gelöst, InNaOH zugesetzt, auf 70° erhitzt, p-Toluolsulfonylchlorid zugegeben, die gekühlte Mischung mit Äthylacetat extrahiert, der Rückstand des Extraktes in 0,5nHCl u. HCOOH gelöst, unter Rückfluß 48 Std. gekocht, in W. aufgenommen u. mit Äthylacetat extrahiert. Das entstandene Tosylglycin zeigt F. 142°. Zur Synth. von Verb. mit der biol. Aktivität u. andern Eigg. von I wurde Acetylmilchsäure u. roter P mit Br behandelt, der Überschuß von Br u. HBr abgedampft, W. zugesetzt, die freie Säure mit Ae. extrahiert u. Ae. abgedampft. Das gelbe, ölige Prod. konnte wegen der Neigung zur Zers. nicht weiter gereinigt werden. Zur Feststellung, ob in diesem Gemisch α -Acetoxy- α -brompropionsäure vertreten war, wurde das Gemisch mit InNaOH 1 Std. auf 90° erhitzt. Darst. des p-Nitrophenylhydrazons ergab das charakterist. Deriv. von Brenztraubensäure, welches F. 210—213° aufwies. — Der Äthylester wurde durch Belassen in einem Überschuß von absol. A. über 3 Monate bei 4°, oder durch Zusatz von absol. A. zum Rk.-Gemisch vor dem W.-Zusatz dargestellt. Der gereinigte u. getrocknete Ester wurde in absol. Methanol mit einer methanol. Lsg. des Methylesters von *Glycylasparagin* zusammen gebracht, p_H 8 mit Na-Methylat eingestellt, konz. u. über Nacht bei Zimmertemp. belassen. 4nNaOH u. Methanol wurden zugegeben, nach einer Std. mit Essigsäure neutralisiert, eine 10%ig. Lsg. von Ba-Acetat in W. zugegeben, die Konz. von Methanol auf 70% erhöht, u. die abgeschiedenen Ba-Salze nach Waschen mit H₂SO₄ von Ba befreit. Einengen u. Zusatz von A. ergab ein weißes Präcipitat. 1/3 des N war Amid-N u. wurde durch Hydrolyse mit InHCl in Freiheit gesetzt. Die Substanz gab einige I-Rkk. (Jodoformtest, Bldg. eines schwerlös. Nl. bei Suspendierung in InNaOH). Die Verb. war leichter in W. lösl. als I. Die biol. Aktivität entsprach der von I. (J. biol. Chemistry 176. 1291—98. Dez. 1948. Lab. of The Rockefeller Inst. for Medical Res., New York.)

WOLFGANG ALBRECHT. 3950

D. W. Woolley, *Synthese und Bestimmung der Lycocarasinaktivität einiger Asparaginsäurederivate*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. synthetisierte Verb., welche mit *Lycocarasin* (I) verwandt sind, u. prüfte ihre Wrkg. auf Tomatenblätter. *Pyruvylglycin* (II) wurde nach BERGMANN u. GRAFE (1930), *Glycylasparaginsäure* (III) u. *Glycylasparagin* (IV) nach einer modifizierten Meth. nach FISCHER u. KOENIGS (1904) dargestellt. *Seryl-glycylasparaginsäure* (V), *Seryl-glycylglutaminsäure* (VI), *Glycylserylglutaminsäure* (VII) u. *Alanyl-glycylglutaminsäure* (VIII) wurden nach WOLLEY (1946, 1948) synthetisiert, V lag als Diastereomeres vor. *Glycylserylasparaginsäure* (IX) wurde durch Kupplung von Tosylglycyl-DL-serin mit Diäthyl-l-aspartat, das freie Peptid nach WOLLEY (1948) dargestellt.

Versuche: *Glycylaspartylserin* (X). Chloracetyl-l-asparaginsäure wurde durch Lösen in Essigsäureanhydrid u. Kochen unter Rückfluß in das Anhydrid verwandelt, eingengt u. die Kristallisation durch Zugabe von Chlf. u. absol. Ae. bewirkt. Synth. des Monoäthylesters durch Lsg. in heißem absol. A., Kühlen u. Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur. Der Monoester wurde nach Abdest. des A., Lösen des öligen Rückstandes in absol. Ae., u. Extraktion mit kalter 5%ig. wss. NaHCO₃-Lsg. gereinigt, der saure Halbest. in der wss. Phase durch HCl in Freiheit gesetzt u. mit frischem Ae. extrahiert. Der Ae.-Extrakt wurde mit MgSO₄ getrocknet, filtriert u. nach Abdest. des Lösungsm. hauptsächlich in der α -Form erhalten. Der Ester wurde in absol. Ae. gelöst, mit PCl₅ 30 Min. lang behandelt, nach Dekantieren der klaren Lsg. u. Entfernen des Ae. POCl₃ mit kaltem trockenem PAe. extrahiert, das Säurechlorid, welches in großen Rosetten ausfiel, in absol. Ae. suspendiert, d.l.-Serin, in kalter InNaOH gelöst, zugegeben, die Lsg. durch Zugabe von 4nNaOH — Phenolphthalein — alkal. gemacht u. 1 Std. in der Kälte gelassen. Nach Ansäuern auf p_H 2,5 mit HCl wurde die Ae.-Phase entfernt, die wss. Phase mit Äthylacetat extrahiert, die Extrakte abgeschüttelt. Im Butanolextrakt der wss. Phase wurde X nach Trocken mit Silikagel, Extraktion aus wss. Lsg., p_H 7,0 dargestellt. Durch Zugabe von InNaOH, Ansäuern mit 1 Äquivalent HCl nach 1 Std. u. Einengen im Vakuum, Temp. nicht über 30°. Lösen in Aceton ergab ein Öl, C₉H₁₅O₇N₂Cl. H₂O, Analyse N: 8,9. Diese Verb. wurde in wss. konz. NH₄OH gelöst, 3 Tage bei Raumtemp. gelassen, im Vakuum eingengt u. mit absol. A. behandelt. Die so erhaltene feste Substanz wurde nach Lösen in W. mit Silberacetat zur Entfernung der Cl-Ionen behandelt, die Ag-Ionen mit H₂S entfernt, die konz. wss. Lsg. mit A. behandelt, das entstandene Präcipitat in W. gelöst, mit BaOH auf p_H 8 gebracht u. das Ba-Salz durch Zugabe von Methanol in krist. Form dargestellt. Nach Entfernen der Ba-Ionen mit H₂SO₄ präcipitierte das freie Peptid als weißes Pulver nach A.-Zugabe aus der wss. konz. Lsg. aus. C₉H₁₅O₇N₂, Analyse N: 15,1. Asparaginsäure 47. — Zur Darst. von *Acetylacetyl-glycylasparagin* (XI) wurde IV in kalter alkal. wss. Lsg. mit einer Acetylacetylchloridlsg. in Ae. acetyliert, nach 1 Std.

wurde mit HCl auf p_H 2,5 gebracht, die wss. Phase mit Ae. u. Äthylacetat extrahiert u. die wss. Phase im Vakuum bei $< 40^\circ$ eingengt. Nach Extraktion mit Aceton wurde das gummiartige Präcipitat in Methanol gelöst, Chlf. zugesetzt u. die sich bildenden Kristalle untersucht: $C_{11}H_{17}O_7N_3$, Analyse N: 13,9%. Die Darst. von Pyruvylglycylasparagin durch alkal. Hydrolyse u. Abspaltung der Acetylgruppe aus obiger Verb. gelang nicht. — Zur Synth. von α -*Diacetaminopropionylglycylasparagin* (XII) wurde das Azlaktone von α -*Diacetaminopropionsäure* in kaltem A. suspendiert, mit eiskalter Lsg. von Glycyl-asparagin in 1n NaOH gemischt, die Lsg. 30 Min. bei Zimmertemp. gelassen, mit 1n- H_2SO_4 angesäuert u. bei red. Druck unter 40° zur Trockne eingedampft. Trocknen durch Zugabe u. Abdampfen von absol. Alkohol. Nach Extraktion mit heißem Methanol u. Filtrieren wurde die klare Lsg. unter red. Druck eingengt u. die nach Zusatz von Äthylacetat gebildeten Kristalle untersucht: $C_{13}H_{21}O_7N_6$; C: 43,5; H: 6,2; N: 19,0. Sintern der Kristalle bei 140° , Schmelzen bei 185 — 187° . — α -*Oxy- α -acetaminopropionylglycylasparaginsäure* (XIII) wurde synthetisiert, indem *Diacetaminopropionylglycylasparagin* in 0,2n-HCl eine Std. unter Rückfluß gekocht, mit BaOH auf p_H 8 gebracht, mit Methanol behandelt u. über Nacht in der Kälte gelassen wurde. Das gebildete Präcipitat wurde in wss. Lsg. mit H_2SO_4 von Ba-Ionen befreit, unter red. Druck unter 40° eingengt, mit A. extrahiert, die A.-lösl. Fraktion von A. befreit, in W. gelöst, mit BaOH auf p_H 8 gebracht, 2 Vol. Methanol zugegeben u. die in der Kälte gebildeten Kristalle untersucht: $C_{11}H_{15}O_8N_7Ba \cdot H_2O$, Analyse C: 25,2; H: 3,4; N: 8,4; Ba: 30,7. Danach war bei der nicht ganz reinen Verb. eine zweibas. Säure die überwiegende Komponente. Sie wurde durch Lösen in W. u. Zugabe genau eines Äquivalents H_2SO_4 in Freiheit gesetzt. Nach Entfernen von $BaSO_4$ wurde die wss. Lsg. über KOH langsam getrocknet u. die Kristalle, Schmelzpunkt 119 — 120° , untersucht: $C_{11}H_{17}O_8N_6$, Analyse C: 42,0; H: 5,1; N: 13,0. Diese Verb. stellte wahrscheinlich eine Mischung von Diastereomeren dar, da während der Hydrolyse ein neues asymmetr. C-Atom gebildet wurde. Eine Trennung gelang nicht. — *Pyruvylglycylasparaginsäure* (XIV) wurde als Nebenprod. bei der obigen Synth. gewonnen, zur Synth. größerer Mengen wurde XII in 1n- H_2SO_4 1 Std. auf 100° erhitzt, die in 75%_{ig} Methanol unlösl. Ba-Salze von Ba befreit, die Lsg. der freien Säure eingengt, A. zugegeben u. die ausgefallenen Kristalle gereinigt u. untersucht. $C_9H_{12}O_7N_2$, Analyse N: 10,8. Die Verb. war dem Abbauprod. von I isomer, welches von CLAUSON-KAAS als Substanz I bezeichnet wurde. — α -*Diacetaminopropionylglycylasparaginsäure* (XV) wurde aus III entsprechend XII dargestellt, Sintern bei 103° , Schmelzpunkt bei 160 — 165° . $C_{12}H_{20}O_8N_6$, Analyse N: 15,4. — Zur Testung der biol. Aktivität der Verb. wurden Tomatenblätter in üblicher Weise mit einer $FeCl_3$ -Lsg. der jeweiligen Verb. behandelt. — Außer den Verb. I—XV wurden *Asparaginsäure*, *Asparagin*, *Glycin*, *Serin*, *Pyruvylglycin* u. *Glutathion* auf eih I-Wirksamkeit untersucht. Die Peptide waren bis auf XIII weniger wirksam als I, XIII zeigte ziemlich dieselbe Toxinwrkg. wie I. Einige Verb. waren ohne Wirkung. Die Wrkg. auf die Aktivität durch Wechsel der Stellung der Aminosäuren im Peptid wurde mit der einer Änderung der Natur der Aminosäuren verglichen. Die Änderungen in der Stellung schienen die Aktivität weniger zu beeinflussen als der Ersatz mit einer andern Aminosäure. Die Spezifität des biol. Tests wird diskutiert. (J. biol. Chemistry 176. 1299—1308. Dez. 1948. N.Y., Lab. of The Rockefeller Inst. for Medical Res.) WOLFGANG ALBRECHT. 3950

Jonathan L. Hartwell und Wendell E. Detty, *Podophyllinkomponenten*. 2. Mitt. β -*Peltatin*, eine neue Komponente des *Podophyllins*. (Vgl. C. 1951. I. 1314.) Aus der Droge Podophyllin wurde neben *Podophyllotoxin* (I) u. α -*Peltatin* (II) in 4% Ausbeute β -*Peltatin* (III) gewonnen. III nekrotisiert „Mäusesarkom 37“ ebenso wie II. III, $C_{22}H_{30}O_8$, Prismen aus A., F. $231,1$ — $238,0^\circ$ (sintert ab $225,5^\circ$), $[\alpha]_D^{20}$ — 115° (c 1,00_n, in absol. A.), besitzt 3 OCH₃-Gruppen, d. h. eine mehr als I u. II, ist aber mit I u. II isomer. Mit konz. H_2SO_4 geben II u. III anfangs Gelbfärbung. II wird rotbraun, dann rot, III wird grün, dann rot. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2833. Aug. 1948. Bethesda, Maryland, National Cancer Institute, National Institute of Health, U.S. Public Health Service.) OFFE. 3950

M. Faure und M. J. Coulon, *Die Phosphatide des Herzmuskels. Herstellung der Phosphatidsäuren*. Nachdem bereits NOGUCHI darauf hinwies, daß die serolog. Aktivität von Organextrakten u. ihre Verwendung in der Serodiagnostik auf die in diesen Extrakten vorhandenen Phosphatide zurückzuführen ist, gelang es PANGBORN, aus dem Ochsenerz zwei Phosphatide zu isolieren, u. zwar ein Lecithin u. ein phosphorhaltiges, aber stickstofffreies Lipoid (Phosphatidsäure). Letzteres nannte er „Cardiolipide“ (eine Tetraglycero-triphosphorsäure mit 5 Moll. Linolsäure u. 1 Mol. Ölsäure verestert). Ebenfalls vom Ochsenerz ausgehend, beschreiben Vff. ein einfacheres Verf. zur Darst. dieser Phosphatidsäure. Die angewandte Meth. wird noch durch eine schemat. Zusammenfassung der einzelnen Arbeitsgänge ergänzt (s. Original). Die chem. u. papierchromatograph. Unters. der im Verlauf des Verf. anfallenden 6 Fraktionen, vor allem die Ergebnisse der 2. u. 6. Fraktion, veranlassen Vff. zu der Annahme, daß im Herzmuskel, ähnlich wie in

den Tuberkelbacillen, mehrere (stickstofffreie) Phosphatidsäuren vorhanden sind. Der in der 6. Fraktion isolierte Stoff entspricht in seiner Zus. u. serolog. Eig. dem von PANGBORN gefundenen „Cardiolipide“, (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 533—38. Sept./Okt. 1948. Paris, Institut Pasteur.)
 POHLOUDEK-FABINI. 3950

D₃. Makromolekulare Chemie.

M. F. Schosstakowski, *Über die Wege der theoretischen Begründung von Polymerisationsvorgängen*. Vf. ist der Ansicht, daß die heutige Vorstellung von dem Aktivierungsvorgang von Polymerisationsreaktionen durch Peroxyde, die auf der Bldg. freier Radikale beruht, nicht mehr aufrecht zu erhalten ist. So ist bei der Einw. von Peroxyden auf die Hydrolyse oder die Anlagerung von Alkoholen beim Vinylacetat noch niemals das Entstehen freier Radikale beobachtet worden. Es entstehen hingegen, z. B. bei Vinyläthern, leicht instabile Oxoniumkomplexe, durch deren Dissoziation die Aktivierung erfolgt. Dieser Aktivierungsvorgang ist sowohl für die Hydrolyse, als auch für die Anlagerung u. für die Polymerisation der Vinylalkylester gültig. Die hierbei entstehenden aktivierten Teilchen der Vinylalkylester haben Ähnlichkeit mit Ionen. Sie tragen eine bestimmte Ladung u. unterscheiden sich dadurch von den freien Radikalen. Über den Verlauf der Polymerisationsreaktion, die gewöhnlich als Kettenreaktion betrachtet wird, vertritt Vf. die Ansicht, daß der atomare Sauerstoff des Benzoylperoxyds eine nicht peroxydische Verb., z. B. mit dem Vinylacetat, eingeht. Durch andere freie Teilchen desselben Vinylacetats wird diese Bindung wieder zerstört, wobei aktivierte Moll. als Zentren der Polymerisation entstehen. Infolge ihrer Ladung können sie jedoch nicht miteinander, wohl aber mit den neutralen Moll. in Verb. treten. Als Stütze für seine Ansicht führt Vf. die Tatsache an, daß es nicht möglich ist, die Polymerisationsvorgänge von Vinylalkylestern durch Benzoylperoxyd einzuleiten. Hingegen ist diese Rk. mit Halogenwasserstoffen leicht zu katalysieren. (Вестник Академии Наук СССР [Mitt. Akad. Wiss. UdSSR] 18. Nr. 12. 13—17. Dez. 1948.)
 ZELLENTIN. 4000

A. N. Nikitina, *Untersuchung des Polymerisationsvorganges nach der Methode der Frenellschen Diffraktion*. Vf. beschreibt ein Gerät u. ein Verf. zur Beobachtung des Polymerisationsverlaufes bei auf 0,04° genau zu regulierenden Temperaturen. Das Wesen dieses Verf. besteht in der Beobachtung des Diffraktionsbildes, das am Rande einer durchsichtigen, planparallelen Glas- oder Quarzplatte entsteht, wenn diese Platte in eine beheizte Küvette mit der zu polymerisierenden Flüssigkeit gebracht u. senkrecht zu ihr ein paralleles Bündel, z. B. grüne Quecksilberstrahlen 5461A, geführt wird. Mit der Änderung des Brechungskoeffizienten bei der Polymerisation verändert sich das Diffraktionsbild, das aus einzelnen, zu zählenden Streifen besteht. Die Stärke der Glasplatte beträgt 1,07 mm, die Schichtdicke der zu polymerisierenden Fl. 1,5—1,7 mm. Temp.-Konstanz tritt nach 25—35 Min. ein. Die Polymerisationsverss. erfolgen mit *Dimethylvinyläthylcarbinol* bei 35 bzw. 65° in Ggw. von 0,02—0,2% HNO₃ oder 0,5—1% Benzoylperoxyd. Bei der Katalysierung mit HNO₃ verläuft die Polymerisation in zwei Stufen, u. zwar in der ersten Stufe als Parabel u. in der zweiten als Gerade. Bei der Polymerisation in Ggw. von Benzoylperoxyd ist die Veränderung des Brechungskoeffizienten durchweg gleichförmig. Die erhaltenen Werte sind gut reproduzierbar. Bei größeren Polymerisationsgeschwindigkeiten treten jedoch Ungenauigkeiten auf, z. T. infolge von Schlierenbildung. Die Geschwindigkeit der Änderung des Brechungskoeffizienten betrug bei vorliegendem Vers. mit 0,1% HNO₃ 0,21 bzw. 0,85 Diffraktionsstreifen je Min. bei 35 bzw. 65°. Es wird zusammenfassend festgestellt, daß dieses Verf. die Möglichkeit einer genauen Verfolgung der Polymerisation mit einem sehr geringen Aufwand an Material (0,5—1 cm³) gestattet. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 650—55. Sept./Okt. 1948. Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
 ZELLENTIN. 4000

Ss. A. Glikman und L. W. Komarowa, *Untersuchung von lyophilen kolloiden Systemen*. 2. Mitt. *Lyophile und lyophobe Sole von Hochpolymeren*. (1. vgl. C. 1940. II. 3311.) Durch nephelometr. u. ultramkr. Unterss. an Lack-Nitrocellulose, in Bzl. u. Aceton lösl. Fraktionen von Benzylcellulose, aus Dichloräthan mit Bzn. gefällten Fraktionen von Polystyrol, japan. Agar-Agar, Kolophonium u. Serumalbumin wird gezeigt, daß die aus den lyophilen Solen durch Zugabe von Nichtlösungsmm. erhaltenen lyophoben Sole keine koagulierte, sondern denaturierte Systeme darstellen, deren Dispersität dem dispersen Zustand der lyophilen Ausgangssole entspricht. Ihre Teilchengröße steigt mit der Konz. der Ausgangslsg., bei gleichbleibender Konz. mit dem Polymerisationsgrad. Unterhalb einer Konz.-Grenze der Ausgangslsg., die mit dem Polymerisationsgrad ansteigt, ist die Dispersität des lyophoben Sols unabhängig von der Konzentration. In weniger viscoesen Lsgg. ist sie höher. Es wird eine prinzipiell neue Meth. der Fraktionierung von Hoch-

polymeren aus lyophoben Solen ausgearbeitet, die auf der Bldg. von Gallertnnd. der höherpolymeren Fraktionen u. von hochdispersum Sol mit niedrigpolymeren Fraktionen bei rascher Zugabe von Nichtlösungsml. zum lyophilen Ausgangssol beruht. Die durchgeführte Fraktionierung von Nitrocellulose beweist die Inhomogenität der lyophilen Ausgangssole u. die ungleichmäßige Verteilung der verschied. polymerisierten Fraktionen des Polymeren zwischen der im dynam. Gleichgewicht stehenden assoziierten quasifesten Phase u. der wahren Lösung. Die Verss.-Ergebnisse werden mittels der GLIKMANSchen Hypothese über den Charakter der Assoziation der gelösten Kettenmoll. von Hochpolymeren gedeutet. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 180—92. Mai/Juni 1948. Saratow, Univ., Labor. f. Kolloidchemie.)

LEBTAG. 4000

H. M. Spurlin, *Polymerlösungen*. Vf. gibt unter Anführung zahlreicher der Literatur entnommener experimenteller Daten eine allg. Übersicht über das Problem der Löslichkeit von Hochpolymeren. Die Löslichkeit wird wesentlich bestimmt durch die Beweglichkeit der hochpolymeren Ketten, durch die D. der Packung benachbarter Moll. u. durch die Natur von Substituenten in diesen Molekülen. Der Angriff des Lösungsml. erfolgt zuerst an freien Segmenten der Makromoll. (K. H. MEYER). Der Lsg.-Vorgang kann ähnlich wie bei der Mischung niedermol. Verb. auf Grund der Größe der Kohäsionsenergiedichte E (HILDEBRAND) beschrieben werden; ein prinzipieller Unterschied zwischen niedermol. u. hochmol. Systemen besteht jedenfalls nicht, falls die Makromoll. nichtkristallin sind. Bei krist. Hochpolymeren ist kein unmittelbarer Vgl. mit niedermol. Systemen möglich; hier geht dem Lsg.-Vorgang des Schmelzen der krist. Bereiche voraus so daß zusätzlich die Schmelzwärme aufzubringen ist; E. des Hochpolymeren u. des Lösungsml. müssen daher einander entsprechen. Weiter wird qualitativ der Einfl. der zwischenmol. Kräfte (Dispersions- u. Dipolkräfte, Wasserstoffbrücken) auf die Löslichkeit diskutiert; diese Kräfte bestimmen den Grad der Solvatation. Zur Wrkg. der Mischungsmm. werden mehrere Deutungsverss. gebracht; es scheint, als ob Makromoll. mit stark polaren Gruppen am besten in Gemischen lösl. sind. Für die Löslichkeit in W. werden einige Beispiele angegeben; der Einfl. von Zusätzen zu den wss. Lsgg. (Alkali, Salze verschied. Art) wird diskutiert. Die Thermodynamik der Löslichkeit wird in der von FLOXY u. HUGGINS dargestellten Form kurz gebracht; für den Einfl. der Entropie auf die Löslichkeit werden mehrere Beispiele angeführt. Schließlich werden noch folgende Erscheinungen diskutiert: Abhängigkeit der Löslichkeit vom Mol.-Gew. (hierbei Hinweis auf die Fraktionierung von Hochpolymeren durch Fällung, wobei zwar meistens zuerst die höchstmol. Anteile ausfallen, in bestimmten Systemen aber auch zuerst die niedrigstmol.), Gelbildg. u. Assoziationsvorgänge in hochpolymeren Lsgg. (spez. Einfl. von Metallionen, dad. Unsicherheit bei der Best. des Mol.-Gew., ferner Weichmacherwrkg.), chem. Abbau des Makromol. durch das Lösungsml. (z. B. Cellulosederivv. oder Nylon in sauren Lösungsmml.), Zusammenhang des Lsg.-Vermögens mit anderen Eigg. (Konz.-Abhängigkeit des osmot. Druckes, der Viscosität, der Lichtstreuung u. a., Best. der HUGGINSschen Konstante μ , die ein Maß für das Lsg.-Vermögen darstellt). Abschließend betont Vf. die Notwendigkeit weiterer experimenteller u. theoret. Arbeit zur exakteren Behandlung des Problems. (J. Polymer Sci. 3. 714—34. Okt. 1948. Wilmington, Delaware, Hercules Powder Comp., Hercules Exp. Station.)

FUCHS. 4000

Robert Lagemann, *Magnetisches Drehungsvermögen von flüssigen Polymeren*. Für die Wellenlänge 5461 bzw. 5893 Å wurde die VERDET-Konstante $V \cdot 10^5$ (in Min./Gauß·cm) bestimmt zu: *Athylenglykol* 1456 bzw. 1232; *Diäthylenglykol* 1490 bzw. 1264; *Triäthylenglykol* 1520 bzw. 1285; *Tetraäthylenglykol* 1528 bzw. 1293; *Pentaäthylenglykol* 1541 bzw. 1302; *Polyäthylenglykol* (I) mit $M = 300$ 1544 bzw. 1305; I mit $M = 400$ 1546 bzw. 1309; I mit $M = 600$ 1553 bzw. 1314; *Propylenglykol* 1540 bzw. 1291; *Diisopropylenglykol* 1548 bzw. 1298; verschied. *Silicone* mit den () genannten Viscositäten (in Centistokes bei 25°) 1944 bzw. 1623 (0,65); 1990 bzw. 1693 (100); 1994 bzw. 1691 (350); 2001 bzw. 1687 (1000); 1644 (1,0); 1655 (1,6); 1677 (5,0); 1674 (10); 1678 (50) (die 5 letztgenannten Silicone wurden nur für 5893 Å gemessen). Für einige der genannten Glykole wurde noch aus V u. der D. die molekulare magnet. Drehung [M] berechnet, sie steigt mit wachsendem Mol.-Gew. an. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu ähnlichen an Polystyrol ausgeführten Messungen (GIGUÈRE, J. Polymer Sci. 2. [1947.] 296). Vf. glaubt, daß die Unterschiede auf den Einfl. der Endgruppen zurückzuführen sind. (J. Polymer Sci. 3. 663—68. Okt. 1948. Georgia, Emory Univ.)

FUCHS. 4010

Richard H. Wiley und Newton R. Smith, *Nitrostyrole*. 1. Mitt. *Polymerisation von m-Nitrostyrol*. *m-Nitrostyrol* (I) wurde aus *m-Nitrozimtsäure* nach dem Verf. von WALLING u. WOLFSTERN (C. 1947. 1562) hergestellt. I läßt sich durch Block- u. Lösungspolymerisation mit Benzoylperoxyd, BF_3 u. $AlCl_3$ u. in wss. Emulsion mit Persulfat in niedrig mol. Polymere überführen (Mol.-Gew. 950—3600). (J. Polymer Sci. 3. 444—47. Juni 1948. North Carolina, Chapel Hill, Univ., Venable Chem. Labor.)

LANTZSCH. 4010

W. A. Schulze und W. W. Crouch, *Zusammensetzung von Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten bei der durch Natrium katalysierten Polymerisation*. Durch Messung des Brechungsindex wird der Styrolgehalt als Funktion des Umsatzes bei mit Na hergestellten Mischpolymerisaten aus Styrol u. Butadien bestimmt. Styrol ist die reaktionsfähigere Komponente im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation. Die Brechungsindizes von Natriumpolymerisaten sind niedriger als bei Emulsionspolymerisaten, was darauf zurückgeführt wird, daß die Natriumpolymerisate mehr Vinylseitengruppen besitzen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3891—93. Nov. 1948. Bartlesville, Okl., U.S.A., Philips Petroleum Co.)

LANTZSCH. 4010

L. G. Wallner, *Über den Einfluß der Kristallitlänge auf die Röntgen-Interferenzen der Polyamide*. Vorl. Mitt. (Vgl. C. 1949. II. 296.) Die Auswertung der Meridianreflexe (002) u. (0014) von *Poly- ω -aminocaprinsäure* (I) nach BRAGG führte zu verschied. Werten der Faserperiode. Bei fabrikmäßigem, aus der Schmelze gezogenen Fasern von I fanden sich nur etwa 2—3 Zellen je Kristallit, durch Tempern u. langsames Abkühlen verlängern sich die Kristallite auf 4—5 Zellen. Auch die Äquatorreflexe zeigen Absonderlichkeiten. Vgl. weist auf einen technolog. möglichen Weg, die Faser-Eigg. auf quantitativ faßbare Strukturparameter, Kristallitlänge, Hauptnetzabstände u. Orientierungsfunktion zurückzuführen u. danach auf die prakt. wertvollen Eigg. hinzuwirken. (Mh. Chem. 79. 86—88. April 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 86—88. 1948. K. W. I. für Chemie.)

ROTTER. 4010

B. Dogadkin, W. Kassatotschkin, N. Klausen und A. Smirnowa, *Die Verwendung infraroter Absorptionsspektren zur Untersuchung des Oxydationsprozesses von Natriumbutadienkautschuk*. Zur Feststellung der bei der Oxydation von Natriumbutadienkautschuk entstehenden Mol.-Gruppen wird das Verf. der Absorption infraroter Strahlen im Bereich von 2,5—11,3 μ angewendet. Zur Unters. gelangen planparallele Kautschukfilme von 45—50 μ Stärke, die durch O₂ bei 142—143° 5—60 Min. oxydiert werden. Bei nicht oxydiertem Kautschuk werden Absorptionslinien bei 3,35, 6,1, 6,9, 10,1, 10,3 u. 11,0 μ festgestellt, die folgenden Mol.-Gruppen entsprechen: C—H; C=C; Methylengruppen; der 1,2- bzw. 1,4-Bindung u. der CH-Bindung in der C=C—H-Gruppe. Durch die Oxydation treten bei 2,9 μ neue Absorptionslinien auf, wofür die Entstehung von OH-Gruppen verantwortlich gemacht wird. Nach 20 Min. Oxydation tritt bei 5,8 μ eine weitere intensive Absorptionslinie auf, bedingt durch die Entstehung von Carbonylgruppen. Die Gesamtdurchlässigkeit des Bereiches zwischen 7,8 u. 10 μ fällt mit der Oxydation erheblich. Nach 30 Min. entsteht dort eine Linie bei 8,5 μ , die der Schwingung der Gruppe —C—O—C— entspricht. Die Intensität der Absorptionslinien bei 10,15 u. 11 μ geht mit zunehmender Oxydation infolge Verringerung der Zahl der Doppelbindungen zurück. Die O-Brückenbildung zwischen den Kautschukmoll. wird somit durch das Auftreten der Absorptionslinien bei 8,5 μ bestätigt. (Известия Академии Наук СССР. [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 616—20. Sept./Okt. 1948. Moskau, Inst. der Reifenind. u. Chem.-Technol. Mendelejew-Inst.)

ZELLENTIN. 4030

I. I. Shukow, I. Ja. Poddubny und A. W. Lebedew, *Physikalisch-chemische Untersuchung von Lösungen des synthetischen Kautschuks*. 1. Mitt. *Der osmotische Druck von Natriumbutadienkautschuklösungen*. Zur Messung des osmot. Druckes wird ein unwesentlich verändertes Gerät von FVOSS u. MEAD benutzt. Als Membrane wird denitrierte Cellulose genommen. Hierzu wird eine 4%ig. Kolloxyllsg. (Kollodium) in einem Gemisch von 70% Ae. u. 30% absol. A. verwendet. Die Denitrierung erfolgt mit einem Gemisch von 125 cm³ konzentrierter NH₃-Lsg., 325 cm³ W. u. 50 cm³ A., durch welches H₂S geleitet wurde. Die Nachbehandlung der Membrane erfolgt zuerst mit W. u. dann mit reinem A., dem daraufhin noch Bzl. zugesetzt wird, u. schließlich mit reinem Benzol. Die Porengröße der so erhaltenen Membrane liegt im Bereich von 1—50 μ in Abhängigkeit von der Trockendauer, der Trockenart, dem Ae.- u. W.-Geh. der Kollodium-Lösung. Die Porengröße geht durch die Denitrierung um ca. 50% zurück. Zur Messung des osmot. Druckes von 1,5%ig. Kautschuklsgg. im Bzl. werden Membranen mit einer Porengröße von 3—5 μ verwendet, da Membranen mit größerer Porengröße bereits kleinere Kautschukmoll. durchlassen. Zum Vgl. werden Messungen mit Gemischen aus Kautschuklsgg. in Bzl., Isoamylalkohol, CH₃OH u. Hexylalkohol bei Konz. von 3—16·10⁻³ g/cm³ ausgeführt. Auf Grund des durch die Extrapolation für die Konzentration Null gefundenen osmot. Druckes wird das Mol.-Gew. des untersuchten synthet. Kautschuks mit 194000 ermittelt. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 423—30. Nov./Dez. 1948. Allunions-wiss. Lebedew-Forschungsinst. für synthet. Kautschuk.)

ZELLENTIN. 4030

A. Tager und W. A. Kargin, *Über den Mechanismus der Quellung kautschukähnlicher hochmolekularer Substanzen*. Hochmolekulare Isoparaffine — Isooctan. Vgl. untersuchen die Entropieänderung, die durch das Vermischen von kautschukähnlichen Polymeren mit eigenen Dimeren entsteht, als Versuchsmaterial wird Oppanol mit einem Mol.-

Gew. von 320000 u. *Vistanex* mit 90000, als Lösungsm. 2.2.4-Trimethylpentan verwendet. Aus der Beziehung $\Delta\bar{S}_1 = -4,6 \lg p/p_0$ ($\Delta\bar{S}_1 =$ Entropieänderung; $p/p_0 =$ relative Dampfspannung) wird die Dampfmenge bei verschied. Konz. ermittelt. Die Quellung wird nach MAC BANE gewichtsmäßig unter Dampfdruck mit Hilfe eines HUGGINS-Manometers bestimmt. Zur theoret. Berechnung der partiellen, molar. Entropie des Isooctans wird die Formel $\Delta\bar{S}_1 = -4,6 \lg N_1$ abgeleitet, wobei $1/N_1 = 1 + g_2 \cdot M_1/g_1 \cdot M_2$; g_2 u. g_1 die Einsatzgewichte des Polymeren bzw. des Isooctans u. M_1 bzw. M_2 die Mol.-Gewichte sind. Beim Vgl. der theoret. u. experimentell gefundenen Werte für ein Quellungsverhältnis zwischen 0,01 u. 0,2 g ergibt sich ein fast 100-faches Auseinandergehen der Werte.

Für ein Quellungsverhältnis von 1:100 betragen die $\Delta\bar{S}_1$ -Werte für Oppanol 0,071 bzw. 5,98 u. für *Vistanex* 0,23 bzw. 6,43 (theoret. bzw. experimentell ermittelt). Auf Grund der Beobachtungen wird der Schluß gezogen, daß die schmiegsamen Kettenmoll. der Polymeren viele Möglichkeiten haben, um sich zwischen den kleinen Moll. des Lösungsm. zu lagern, im Gegensatz zu gleichartigen Moll. bei gleichartigen Mischungskomponenten, wobei eine gegenseitige Behinderung entsteht. Weiter berechnen Vff. die scheinbaren Mol.-Geww. der untersuchten Hochpolymeren bei verschied. Konzentrationen. Es ergeben sich hierbei trotz der großen Unterschiede in den Mol.-Geww. fast gleiche Werte, u. zwar ca. 1000. Dieser Wert entspricht dem aus 10—12 Gliedern bestehenden Kettenrest der Moll., der sich kinet. als selbständige Einheit verhält, wobei der Hauptteil des Mol. beim Quellungsvorgang unbeteiligt ist. Vff. stellen die Behauptung auf, daß hochpolymere Lsgg. mit einem Unterschied der Molekülgröße, die das 4-fache betragen kann, sich bei höheren Konz. völlig gleich verhalten. Diese Regel stimmt mit den Ableitungen von GEE, HUGGINS u. TAGER über die gleiche Löslichkeit von Polymeren mit Mol.-Geww. zwischen 40000—280000 überein. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 455—62. Nov./Dez. 1948. Physiko-chem. Karpow-Inst., Labor. für Kolloidchemie.) ZELLENTIN. 4030

E. V. White, *Die Konstitution von Mesquitegummi*. 2. Mitt. *Teil-Hydrolyse des „Mesquite“-Gummi*. In der 1. Mitt. (C. 1947. 1375) wurde gezeigt, daß das unter dem Namen „*Mesquite*“-Gummi (I) bekannte Polysaccharid aus *l*-Arabinose, *d*-Galaktose u. *Methoxy-d-glucuronsäure* im Verhältnis 4:2:1 besteht. Einer der Arabinose-Bausteine ist endständig, während der Rest am 1. u. 2. C-Atom steht. Alle Pentosen liegen in der Furanoseform vor u. sind daher gegen saure Hydrolyse empfindlicher als die anderen Komponenten von I. Vorliegende Arbeit führt die Bedingungen einer schonenden Hydrolyse an, die nur die Arabinose-Komponente erfaßt. Die Hydrolyse der Arabinose-Komponente gelingt rasch in 0,15N-H₂SO₄, wobei Hydrolyse des widerstandsfähigeren Teils des Mol. bis zu 10% stattfindet, wenn die der Arabinose-Anteile 90% beträgt. Der nicht hydrolysierte Anteil ist von verhältnismäßig hohem Mol.-Gew. u. kann leicht vom Hydrolysat durch Dialyse abgetrennt werden. Wahrscheinlich bilden die 4-Arabinose-Bausteine eine Kette, die an das Rest-Mol. angehängt ist. Zur Best. der Lage des Anknüpfungspunktes der Arabankette in I wurde der hydrolysebeständige Rückstand mit Dimethylsulfat u. Alkali behandelt, u. die OH-Gruppe, einschließlich der durch Abspaltung der Arabinose-Kette neu entstandenen, durch Methoxyl ersetzt. Das Rk.-Prod. wurde der Methanolyse unterworfen. Der resultierende Sirup ergibt ein *Trimethylgalaktosid*, das zu 63% aus dem 2.3.4-Trimethyl-, zu 37% aus dem 2.4.6-Trimethyl-Isomeren besteht, woraus zu schließen ist, daß die Verknüpfung der Arabankette in der 3-Stellung des Galaktoserückstandes erfolgt.

Versuche: *Partielle Hydrolyse von I*, durch Erwärmen einer wss., mit H₂SO₄ auf 0,15n gestellten Lsg. von I auf 90°. — *Abtrennung des Rest-Polysaccharids (II)*, nach Hydrolyse von I über 36 Std., Dialyse über 2 Tage zur Entfernung von H₂SO₄ u. Arabinose, Eindampfen. — *Methylierung von II*, aus II mit Dimethylsulfat u. 30%ig. Alkali bei 25° in der üblichen Weise, mit anschließender Dialyse, Einengen im Vakuum. Das Prod. scheint ein Salz der Uronsäurekomponente zu sein, in W. u. A. lösl., aber unlösl. in anderen Lösungsmitteln. — *Methanolyse von methyliertem II*, durch Lösen des methylierten II in absol. Methanol u. Zugabe von Methanol-HCl bis zur 20%ig. Lsg. von II in 1n Säure. Nach Abtrennen des anorgan. Nd. wird die Lsg. 6 Std. auf 100° im geschlossenen Gefäß erhitzt, mit Ag₂CO₃ neutralisiert, filtriert u. zum Sirup eingedampft. Die Uronesterkomponenten werden durch Verseifung mit Ba(OH)₂ bei 60° über 2 Std. entfernt, der glykoside Teil durch Extraktion mit Ae. gewonnen u. im Hochvakuum destilliert. Zur Hauptsache Trimethylmethylgalaktosid u. Dimethylmethylgalaktosid neben einer kleinen Menge von Trimethylmethylarabinosid. Durch Erhitzen mit nH₂SO₄ bei 90° über 9 Std. werden die freien Zucker erhalten. Zum Nachw. werden dargestellt: *Anilid der 2.3.4-Trimethyl-6-tritylgalaktose*, aus A., F. 152°, u. *Anilid der 2.4.6-trimethylgalaktose*, aus Ae.-A., F. 178°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 622—23. März 1947. Moscow, Idaho.) PÖHLS. 4050

A. N. J. Heyn, *Kleinwinkelröntgenstreuung von verschiedenen Cellulosefasern*. (Vgl. C. 1949. II 1066.) Es wurden zuerst Kleinwinkel-aufnahmen hergestellt von Fasern von Hanf, Flachs, Jute, Ramie, Viscose, mercerisierte Baumwolle u. Baumwolle. Der maximale Streuwinkel änderte sich von Faser zu Faser, er betrug in der obigen Reihenfolge 2° , $1^{\circ} 42'$, $1^{\circ} 75'$, $1^{\circ} 18'$, $1^{\circ} 9'$, $51'$ u. $36'$. Die entsprechenden kleinsten Perioden in A sind 22, 26, 27, 34, 38, 51,5 u. 73 u. die mittlere Periode in A, berechnet vom Mittelpunkt der Streuung aus 44, 51,5, 55, 68, 73, 95 u. 146. Außerdem wurden Fasern untersucht, bei denen die Fibrillen u. die micellaren Achsen einen Winkel mit der langen Faserachse bildeten. Untersucht wurden u. a. Fasern von *Sansevieria guinensis*, *Agave heterocantha* u. *Cocos nucifera*. In allen Fällen bestand das Kleinwinkeldiagramm aus zwei Linien, die sich im Zentrum des Durchstoßpunktes kreuzten u. so ein Kreuz bildeten, dessen Winkel vielleicht ident. ist mit dem Doppelwinkel zwischen der micellaren Achse u. der Faserachse. Die Winkel betragen für die drei oben genannten Fasern etwa 20° , 45° u. 45° . Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß dieses Phänomen der Kreuzbildung vielleicht zu einer tieferen Erkenntnis der Micellarstruktur der Faser führt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3138—39. Sept. 1948. Clemson, S. C., Clemson Coll., School of Textiles.)

GOTTFRIED. 4050

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Werner Schmitt und Robert Purmann, *Amidkettentheorie*. I. Mitt. *Interpretation biologischer Eiweißfunktionen*. Diskussion der funktionellen Sonderstellung von *Eiweiß* innerhalb der organ. Chemie auf Grund der Tatsache, daß im Proteinmolekül die *Säureamidgruppen* über *Wasserstoffbrücken* miteinander verbunden sind. Hierdurch entsteht ein „*Elektroduktiles System*“, in dem *Elektronen* u. somit *Energie* infolge Wechselwrg. der π -Elektronen weitergeleitet werden können. Die experimentellen Befunde verschied. Autoren bei den photosensiblen Vorgängen der CO_2 -Assimilation, bei Zellatmung, Muskelkontraktion, elektr. Organ der Fische u. Nervenreizleitung werden unter besonderer Berücksichtigung von Phosphorylierungsvorgängen im Hinblick auf die Theorie besprochen. (Z. Naturforsch. 3b. 411—25. Nov./Dez. 1948.)

V. PECHMANN. 4160

André Boivin, Roger Vendrely und Colette Vendrely, *Biochemie der Vererbung*. — *Die Desoxyribonucleinsäure des Zellkerns als Träger der erblichen Eigenschaften; Argumente analytischer Art*. Aus der Überlegung heraus, daß jedes Gen für jede erbliche Eig. ein Makromol. *Desoxyribonucleinsäure* (I) haben müßte u. somit in allen Zellkernen derselben Spezies die gleichen absol. Mengen an I, bei den haploiden Gameten jedoch nur die Hälfte vorhanden sein müßte, werden entsprechende Unterss. an isolierten tier. Zellkernen vorgenommen. In Leber, Pankreas, Niere u. Thymus von Kälbern enthalten diese im Mittel $6,5 \cdot 10^{-6} \gamma$ I, während bei Spermatozoiden von Stieren $3,4 \cdot 10^{-6} \gamma$ I gefunden wurden, das ist annähernd die Hälfte. — Die isolierten Zellkerne bestanden zu 25—30% ihres Trockengewichtes aus I, der Geh. an Ribonucleinsäure war etwa 20mal geringer. — Unter der Annahme einer gewissen Proportionalität zwischen dem Geh. eines Zellkerns an I u. der Zahl seiner Gene gelangt man von einigen Hundert bei Bakterien zu mehreren 10000 beim Rind. Das Mol.-Gew. des I-Gens läßt sich bei Bakterien größenordnungsmäßig zu 10 Millionen berechnen. Die Unterss. sollen auf andere Tiere, Pflanzen u. Mikroorganismen ausgedehnt werden, insbes. auf Vergleiche zwischen Ei- u. Samenzelle. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1061—63. 31/3. 1948.)

G. ANDERS. 4130

R. Vendrely und C. Vendrely, *Der Gehalt des Zellkerns an Desoxyribonucleinsäure bei den tierischen Organen, Individuen und Arten. Methoden und erste Ergebnisse*. Die ersten Verss. (vgl. vorst. Ref.) zur Best. des Geh. an Desoxyribonucleinsäure (I) wurden erweitert. Zellkerne wurden im wesentlichen nach der Meth. von STONEBURG isoliert: feine Schnitte gekühlter Organe wurden nach Behandlung mit kalter $m/3$ Citronensäure (II) wiederholt in $m/18$ -II zentrifugiert. Aus Leber, Thymus, Niere u. Pankreas wurden so die Kerne leicht insgesamt erhalten, aus anderen Organen nur mit schlechter Ausbeute. (II) verflüssigt die cytoplasmatische Ribonucleoproteide u. hemmt Desoxyribonucleasen.) Spermatozoen wurden aus zerschnittenen Stier-Nebenhoden durch verschied. Waschungen u. Zentrifugierungen dargestellt. Die Kernzählungen erfolgten in einer Blutkörperchenzählkammer an der verd. II-Suspension. Für die Best. der gesamten Nucleinsäuren (III), wurde die Meth. von SCHNEIDER (C. 1946. II. 429) zugrundegelegt: Nach Aufbewahrung in kalter 5%ig. Trichloressigsäure (IV) werden die Kerne 15 Min. mit 5%ig. IV bei 90° behandelt. Im heißen Extrakt werden: die III nach 2std. Hydrolyse mit $n\text{-HCl}$ bei 100° durch Purin-Best. (Mikro-Cu-Fällung: VENDRELY u. SARCIRON, Bull. Soc. chim. biol. 26. [1944.] 214) ermittelt. Diese Meth. wird der von SCHNEIDER über die Best. des P

vorgezogen. Im gleichen Extrakt wird I nach der kolorimetr. Meth. von DISCHE mit Diphenylamin (Mikrochemie 8. [1930.] 4), Ribonucleinsäure (V) nach der kolorimetr. Meth. von EULER mit Phloroglucin (Svensk kem. Tidskr. 58. [1946.] 251) bestimmt. Die direkte Best. der V stimmt überein mit der Berechnung aus I + V. In einigen Fällen wurde auch die Meth. von SCHMIDT u. THANNHAUSER (C. 1946. II. 479) modifiziert angewandt: 18std. Behandlung mit n. Na₂CO₃ bei 37° u. Ausfällung der I mit 6nHCl u. IV, wobei V abgebaut in Lsg. bleibt, dann Purinbest. wie oben. Diese Meth. läßt sich z. B. bei Spermatozoen, Hefen u. Bakterien nicht anwenden, liefert aber sonst die gleichen Ergebnisse. Untersucht wurden Leber, Thymus, Niere, Pankreas u. Spermatozoen vom Rind; Leber u. Niere vom Schwein u. Leber vom Meerschweinchen. Der Geh. an I war im gleichen Organ verschied. Individuen einer Tierart konstant (innerhalb der Fehlergrenzen $\pm 5\%$) u. differierte innerhalb einer Tierart nur wenig: Mittelwert an I pro Korn beim Rind $6,5 \cdot 10^{-6} \gamma$ (5,9—6,9), beim Schwein $5,1 \cdot 10^{-6} \gamma$ (5,0—5,2) u. beim Meerschweinchen $5,9 \cdot 10^{-6} \gamma$. Der Geh. an V wurde sehr gering gefunden: 0,3—1,5 $\cdot 10^{-6} \gamma$, vielleicht infolge deren teilweiser Entfernung durch II. Die Spermatozoen enthielten etwa die Hälfte der I der diploiden Zellen: $3,3 \cdot 10^{-6} \gamma$ u. $0,2 \cdot 10^{-6} \gamma$ an V. Dadurch wird die Anschauung über die Rolle der I als Substrat für die Erbanlagen gestützt. — Im Bact. Coli wurden um $10^{-3} \gamma$ I gefunden. (Experientia [Basel] 4. 434—36. 15/11. 1948. Strasbourg, Labor. de biol. bact. du Centre national de la recherche scientifique et Inst. de bactériol. de la Faculté de médecine.) NECKEL. 4150

Robert P. Wagner und Beverly M. Guirard, *Eine durch Gene kontrollierte Reaktion bei Neurospora, die zur Synthese von Pantothensäure führt*. Auf bisher vorliegende Befunde über derartige Beziehungen wird hingewiesen. Die vorliegenden Verss. wurden mit einer wilden Art von *Neurospora*, die für das Wachstum keine Zufuhr von Pantothensäure (I) benötigt, u. einer keine I bildenden Art durchgeführt. Letztere unterscheidet sich von ersterer durch ein einziges Gen, das annähernd bei einem der 7 Chromosomen des Kleinwesens lokalisiert wurde. Nach Ergebnissen anderer Autoren vermag die zweite Art β -Alanin u. Pantoyllacton zu bilden, so daß die Unmöglichkeit einer Synth. von I aus diesen Bestandteilen auf das Fehlen dieses Gens zurückzuführen wäre. In vergleichenden Unterss. mit diesen beiden Arten wurde nach Feststellung der geeigneten Vers.-Bedingungen eindeutig nachgewiesen, daß die wilde *Neurospora* ein Enzym-System enthält, das die Bldg. von I aus den beiden Bestandteilen katalysiert. Diese Rk. ist *in vivo* u. *in vitro* nachweisbar. Die Stärke der Wirksamkeit *in vivo* konnte *in vitro* noch nicht erreicht werden. Bei der zweiten Art wurde in keinem Fall I gebildet. Diese Kleinwesen sind demnach als geeignetes Objekt zur unmittelbaren Unters. der Gen-Enzym-Beziehung anzusehen. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 34. 398—402. Aug. 1948. Austin, Univ. of Texas, Genet. Labor.) SCHWABOLD. 4150

I. B. Sbarski und Ss. Ss. Debow, *Über die Eiweißstoffe der Zellkerne*. Untersucht wurden die Eiweißstoffe von Kalbsschilddrüse, menschlicher u. Rattenleber u. Rattensarkom. Die Zellkerne wurden mit einer mol. NaCl-Lsg. extrahiert u. zentrifugiert. Dabei ging ein *Nucleoprotein* in Lsg., das offenbar mit dem „*Chromosomin*“ von MIRSKY u. POLITZER (J. gen. Physiol. 30. [1946.] 117), seinen Eigg. entsprechend, ident. war. Der Kernrückstand wurde mit 0,01—0,05nNaOH extrahiert. Dabei ging ein *saurer Eiweißstoff* mit dem isoelekt. Punkt pH 5,0—5,3 in Lsg., aus welcher er mit 0,1nHCl bis pH 5,0 mehrfach ohne Änderung der Eigg. ausgefällt werden konnte. Er war mit dem „*Chromosomin*“ von STEDMAN (vgl. C. 1944. I. 159) identisch. Das *Resteiweiß* wurde nicht näher untersucht. Nach dem Aminosäuregeh. ist es vom Histon u. sauren Eiweiß verschieden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 62. 795—98. 21/10. 1948. Zentr. onkolog. Hertzen-Forschungsinst.) v. WILPERT. 4150

Mary L. Petermann und Catherine M. Lamb, *Die Nucleohistone der Rindsmilz*. *Nucleohistone* (I) sind unlöslich in den sonst für Extraktionen von Gewebsproteinen verwendeten 0,1—0,15 mol Salzlgg.; sie lösen sich vielmehr in mol. oder stärkerem wss. NaCl. Die Lsg. zeigt dann infolge starker Dissoziation der *Nucleinsäure* u. der *Histon*-komponente hohe Viskosität (A) u. Strömungsdoppelbrechung (B). Weiterhin lösl. sind die I in schwächeren als 0,02 mol. Salzlgg., dann jedoch mit niedriger (A) u. ohne (B), da hier die Bindung der beiden Komponenten eine festere ist. Die Ursache für dieses unterschiedliche Verh. der I liegt in der Spaltung durch Desoxyribonuclease, die in mol. NaCl-Lsg. stark gehemmt wird. Ebenfalls hemmend wirkt Citrat; Vff. führten deshalb die I-Darst. bei Ggw. von Na-Citrat (II) durch. Milzbrei wurde nach gründlichem Waschen anfangs in Ggw. von 0,05 mol. später von 0,01 mol. IV mit mol. NaCl extrahiert (pH 7,0 durch HCl-Zusatz). Aus dem Extrakt wurden nach 45 Min. Zentrifugieren bei 20 000 g die I durch Eingießen in W. ausgefällt. Nach wiederholtem Umfällen wurden sie in mol. NaCl-0,01 mol. II gelöst u. gegen 0,001 mol. II dialysiert. Die anfangs in langen Fasern ausfallenden I gingen bald wieder in Lsg., nun aber mit nur wenig herabgesetzter (A) u.

mit (B). Die relativ feste Bindung der Komponenten bestätigten Elektrophoresevers. in denen nur eine Bande festzustellen war; die sehr hohe (A) jedoch könnte u. U. der Trennung von Komponenten verschied. Wanderungsgeschwindigkeit hinderlich sein. Diese Trennung konnte bei einer I.-Lsg. in mol. NaCl + 0,01 mol. II in der Ultrazentrifuge bei 180 000 g bewirkt werden. N- u. P-Geh. sowie UV-Absorption zeigten eine Anreicherung des *Histons* in den oberen Schichten u. der Nucleinsäure in der Bodenschicht, was die teilweise Dissoziation der I auch in konz. Salzlsgg. beweist. In 0,001 mol. II-Lsg. jedoch sedimentierten die I fast unverändert. Das aus I nach einer Modifikation der Meth. von GULLAND, JORDAN u. THRELFALL (C. 1948. I. 821) dargestellte Na-Nucleat ähnelte hinsichtlich seiner UV-Absorption u. dem Geh. an P, N, Purin-Desoxy-pentose und Pentose weitgehend dem Thymusnucleat. (J. biol. Chemistry 176. 685—693. Nov. 1948. Sloan-Kettering Inst. for Cancer Research, New York.) HANSON. 4150

Heinrich Böttner, *Tödliche aplastische Anämie nach Urethan-Behandlung einer myeloischen Leukämie*. An Hand von 1 Fall wird auf die möglichen Gefahren bei Urethan (I)-Behandlung der chronischen myeloischen Leukämie aufmerksam gemacht. Bei einer durchschnittlichen Tagesdosis von 5 g, insgesamt 126 g, erfolgt zuerst Normalisierung des weißen Blutbildes u. Besserung der Anämie, dann Abfall der weißen u. roten Blutkörperchen; es gelang, die Leukocytenzahl wieder zu normalisieren, aber die Anämie schritt fort u. Patientin starb. Neben der angestrebten Schädigung der unreifen myeloischen Zellen scheint ein Angriff auf den erythrocytenbildenden Markanteil zu erfolgen, weswegen vor der Verwendung hoher I.-Dosen gewarnt wird. (Med. Klin. 43. 636—38. November 1948. Marburg/Lahn, Univ., Med. Klinik.) DOSSMANN. 4160

Erich Letterer, *Pathologisch-anatomische Beobachtungen an urethanbehandelten Erkrankungen*. Bericht über 4 Fälle von Behandlung mit Urethan (I), (2 *Lymphogranulome*, 1 *Hypernephrom*, 1 *leukäm. Myelose*). Tod trat 1mal durch lobäre, 3mal durch terminale *Bronchopneumonie* ein, wobei mkr. der aleukocytaire Charakter u. starkes Auftreten vieler Erreger in den Lungenalveolen auffiel. Die Behandlung mit I führte zur Schwächung der leukocyitären Abwehr, zum Überwuchern der Erreger u. atyp. Verlauf der pneumon. Infiltration infolge mangelhafter Bldg. von Granulocyten. Als Folge der Behandlung mit I sind agranulocytär verlaufende Pneumonien u. Bronchopneumonien zu fürchten. In n. u. lymphogranulomatös erkrankten Lymphknoten entwickelt sich ein Lymphocytenschwund mit Fibrosierung des Lymphknotens. Die Follikel der Milz verlieren mit Kernverarmung der Pulpa ihre Lymphocyten. Im Knochenmark schwinden nicht generell Zellen, sondern nur die ausreifenden, segmentierten Formen, während die Vorstufen an Zahl u. Form unverändert bleiben. (Klin. Wschr. 26. 385—90. 1/7. 1948. Tübingen, Univ., Patholog. Inst.) FRESSE. 4160

H. Unger, *Beeinflussung der lymphatischen Leukämie durch Photodyn*. Bericht über eine chron. Myelose, die nach oraler *Colchysat* (I)-Behandlung weiter mit *Photodyn* (II), täglich 1 cm³ intramuskulär, behandelt wurde. Der durch I eingeleitete Rückgang der Leukocyten schritt durch II fort. Eine weitere Erprobung der II-Therapie in geeigneten Fällen wird empfohlen. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 631—32. 15. Okt. 1948. Aschersleben, Städt. Krankenhaus.) DOSSMANN. 4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

Alexandre Rothen, *Auf Entfernung reichende enzymatische Wirkung gegenüber Häutchen von Antigen*. Die Arbeit ist eine Forts. früherer Unterss. (J. biol. Chemistry 168. [1947.] 75; vgl. auch C. 1948. I. 1329) über Rkk. zwischen Häutchen von Antigen u. Antikörper-Moll., wobei die spezif. Kräfte zwischen Antigen u. Antikörper sich auch über einen beträchtlichen Abstand zeigten, indem sie durch eine auf dem Antigen aufgebrauchte „Decke“ hindurch wirkten. Es wurden jetzt die Antigenschichten (Rinderalbumin bzw. Polysaccharid aus Typ III-Pneumococcus) auf einem Metallhäutchen ausgebreitet u. mit einer Decke von inertem Material (Ba-Stearat oder „Formvar“ = Formaldehyd-Polyvinyl-Polymeres) bedeckt. Dann wurde ein Tropfen Enzymslg. auf der „Decke“ ausgebreitet u. 5—10 Min. belassen. Nach Abwaschen der Enzymslg. wurde direkt mit homologem Antikörper behandelt u. darauf die Dickenzunahme verglichen mit derjenigen, welche ohne Behandlung mit Enzym eintritt. Noch besser war es, die „Decke“ abzulösen, was bei „Formvar“ ohne weiteres mit Äthylenchlorid gelingt, während Butyrat sich nur unter teilweisem Verlust der immunolog. Reaktionsfähigkeit ablösen ließ. Das Albumin wurde mit *Trypsin*, das Polysaccharid mit einer spezif. *Depolymerase* behandelt. In beiden Fällen (vorläufige Mitt.: C. 1946. II. 66 u. J. biol. Chemistry 167. [1947.] 299) sind die Schichten nach dem Behandeln mit der Enzymslg. in solchem Ausmaß geändert, daß sie zur Adsorption des homologen Antikörpers unfähig wurden. Die „Decken“ von Butyrat bzw. „Formvar“ sowie auch von einem Polyvinylchlorid-Polymeren verhinderten nicht die Wrkg. der auf ihnen aufgebrauchten Enzym-

Lsgg. gegenüber der untenliegenden Schicht. Die für diese Wrkg. erforderliche Schichtdicke variiert in weitem Umfang mit der Zahl der aufgetragenen Deckschichten u. der Art ihrer Aufbringung. Es erscheint unwahrscheinlich, daß die Enzyme die Deckschicht durchdringen. Es wird daher die Annahme gemacht, daß die enzymat. Wrkg. auch in einem gewissen Abstand erfolgt, wenn Enzym u. Substrat durch die Deckschicht getrennt sind. Wenn die Schlußfolgerungen richtig sind, wonach für Rk. zwischen Enzym u. Substrat eine unmittelbare Berührung nicht erforderlich ist, würde dies von großer biol. Bedeutung sein. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2732—40. Aug. 1948. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) HESSE. 4210

Robert F. Witter und Elmer Stotz (unter techn. Mitarbeit von Vonnie Burkitt), *Der Metabolismus in vitro von Triacetsäure und verwandten Diketonen*. In vitro-Verss. zeigen, daß Triacetsäure (I) sowohl durch homogenisierte Rattenleber als auch durch ein aus Rinderleber isoliertes, gereinigtes Enzym schnell, Triacetsäurelacton 5mal langsamer gespalten wird unter Bldg. von je 1 Mol Acetessigsäure (II) u. Essigsäure. Ebenfalls schnell verläuft Umwandlung von Triacetsäureäthylester infolge aufeinanderfolgender Wrkg. einer Esterase u. des I-Enzyms. Folgerungen für Studien des Fettabbaus werden diskutiert. Zur Best. von II neben I u. verwandten β -Diketonen wird der mit o-Phenylendiamin gebildete Farbkomplex (vgl. C. 1948. E. 1517 mit Wolframsäure gefällt u. II als Aceton. im Filtrat nach etwas abgeänderten Vanillin-Meth. (ALYEA u. BACKSTRÖM. C. 1929. I. 1777) bestimmt. (J. biol. Chemistry 176. 501—10. Nov. 1948. N.Y., Rochester, Univ., Dep. of Biochem.) KÖNIGSDORF. 4210

O. Wiss, *Über die Bildung von Alanin aus Brenztraubensäure und Ammoniumchlorid durch homogenisierte Leber*. Im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen (KRITZMANN) konnte Vf. zeigen, daß Ratten- u. Meerschweinchenleber auch ohne Zusatz organfremder Enzyme (Cozymase, Transaminase) Alanin (I) aus Brenztraubensäure (II) u. NH_4Cl zu bilden vermögen. Dabei ist O_2 notwendig, ohne dessen Anwesenheit in CO_2 - oder N_2 -Atmosphäre kein Alanin gebildet wird. Ein Zusatz von oxydationshemmenden Inhibitoren HCN u. As_2O_3 unterbindet die Bldg. von I. II wird nur teilweise zur I-Bldg. verwendet u. teilweise abgebaut. Entfernt man aus dem homogenisierten Leberbrei durch starkes Zentrifugieren die strukturierten Anteile, so hat dies eine Herabsetzung der I-Bldg. zur Folge. Entgegen der Umaminierungshypothese von BRAUNSTEIN u. KRITZMANN konnte Asparaginsäure u. Glutaminsäure nicht nachgewiesen werden. Zur Durchführung der Verss. diente, unter Kühlung schnell dargestellter, mit Quarzsand homogener Leberbrei, der unter Zusatz von eiskaltem Phosphatpuffer (pH 8,0) 10 Sek. bei 2000 U/min. zentrifugiert wurde. Mit der überstehenden Fl. wurden die Verss. in WARBURG-Gefäßen bei 38° durchgeführt. Die Best. von NH_3 erfolgte nach CONWAY, die des Amino-Stickstoffs nach FOLIN. II wurde nach F. B. STRAUB (1936), I nach O. WISS, (C. 1948. II. 880), Asparaginsäure u. Glutaminsäure nach L. R. HAC, E. E. SMELL u. R. D. WILLIAMS (1945) mikrobiolog. bestimmt. In einem größeren Ansatz mit 300 g homogener Kaninchenleber wurde nach Zusatz von molarer NH_4Cl -Lsg. u. mol. neutral. Brenztraubensäurelg. Alanin als β -Naphthalinsulfo-Verb. isoliert. Die gefundene Alaninmenge ist nicht angegeben, desgl. finden sich keine Angaben über einen Kontrollvers. mit homogener Kaninchenleber ohne weitere Zusätze. (Helv. chim. Acta 31. 1189—99. 2/8. 1948.) HANSON. 4210

Ralph W. Brauer, *Hemmung der Cholesterinaseaktivität von menschlichem Blutplasma und Erythrocyten-Stromata durch alkylierte Phosphorverbindungen*. Eine Reihe alkylierter Phosphorverb. wurde in vitro auf ihre esterasehemmende Wrkg. geprüft. Die Gruppierung $\text{P}-\text{O}-\text{R}$ (R = Alkyl oder Aryl) ist allon akt. Verb. gemeinsam. Durch Hexäthyltetrapyrophosphat (I) oder Tetraäthylpyrophosphat (II) inaktivierte Plasmaesterase kann durch Entfernung des Inhibitors in vitro nicht reaktiviert werden. Wechselwrkg. von I u. II mit Plasmaesterase führt zur Inaktivierung des Enzyms u. des Inhibitors. Einfache Mol.-Gruppen konnten mit II nicht zur Wechselwrkg. gebracht werden. I wurde mit P^{32} hergestellt. Bei der Wechselwrkg. mit Plasmaesterase konnte kein P^{32} im mit A. gefällten Protein gefunden werden. Eine stabile Bindung zwischen I u. der Esterase scheint nicht vorzuliegen. Die Wechselwrkg. wird diskutiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 162—72. Febr. 1948.) KUNZMANN. 4210

Harry Wagreich, Samuel Abraham und Martin E. Epstein, *Die Reaktivierung der Raffinase*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (BAILEY u. Mitarbeiter, C. 1943. I. 1278) über Reaktivierung von Saccharase mit Hilfe von Proteinen u. Aminosäuren wird die Raffinase (I) aus *Saccharomyces cerevisiae* untersucht. — Auf pH 4,5 gebrachte I erfährt Reaktivierung durch Stehenlassen bei pH 6—7, optimal bei pH 6,3. Die Reaktivierung nimmt mit der Zeit des Stehenlassens zu. — *Trypsin* ist ohne Wrkg. auf native I, verhindert aber die Wrkg., wenn es unmittelbar nach Beginn der Reaktivierungsverss. zu-

gesetzt wird. Das Ausmaß der Reaktivierung von säuregeschädigter I wird durch *Cystein* gefördert, durch *Cystin* gehemmt. Vollständige Hemmung der Reaktivierung wird durch KJO_3 bewirkt. (Arch. Biochemistry 18. 147—51. Juli 1948. (New York, City Coll.) HESSE. 4210

Frederick J. Di Carlo und Sutton Redfern, α -Amylase von *Bacillus subtilis*. 1. Mitt. *Reinigung und physikalische Eigenschaften*. Als Material für die Unters. diente *Liquefase* der STANDARD BRANDS INC. (New York) mit 2000 Liquefons/ml (Messung nach JÓZSA u. JOHNSTON, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 7. [1935.] 143). Dieses Handelsprod. wurde durch Dialyse u. Fällungsmethoden auf 900fache Aktivität gereinigt. Für dieses sehr reine Enzym werden Kurven über Einfl. von p_H u. Temp. gegeben. Das Enzym ist im Gebiet von p_H 5,8—10,8 (16 Std., 37,5°) stabil. Die optimale Wrkg. liegt bei 30 u. 40° bei p_H 5—6,5, bei 50° dagegen bei p_H 6,0. — Ggw. eines Coenzymz konnte nicht nachgewiesen werden. — Maximale Wrkg. wird erhalten in 0,025 mol. Lsg. von $CaCl_2$; NaCl gibt nur wenig schwächere Wirkung. In Leitungswasser findet man nur 85%, in entionisiertem W. nur weniger als 10% der Höchstwirkung. — Das gereinigte Enzym verliert bei 100° im Vakuum in 17 Std. nur 68% seiner Wirkung. (Arch. Biochemistry 15. 333—42. Dez. 1947.) HESSE. 4210

Frederick J. Di Carlo und Sutton Redfern, α -Amylase von *Bacillus subtilis*. 2. Mitt. *Wirksame Gruppen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Durch Hemmungs- u. Inaktivierungsverss. wurden in α -Amylase des *Bac. subtilis* als wesentliche Gruppen SH- u. NH_2 -Gruppen nachgewiesen. Es werden Hemmungen beschrieben: mit Schwermetallen (Ag^+ , Hg^+ , Pb^+ , Cu^+ , Zn^+ , Fe (III) mit Oxydationsmitteln ($KMnO_4$, $K_3Fe[CN]_6$, J_2 , Chinon), Carbonylreagentien (Hydrazin, Phenylhydrazin, Semicarbazid), HNO_2 , p-Chlorquecksilberbenzoesäure, Jodessigsäure, Maleinsäure. Reaktivierung wurde erreicht mit HCN u. *Cystein* nach Einw., von Ag^+ oder p-Chlorquecksilberbenzoesäure u. mit HCN nach Jodessigsäure. — Fluorid u. Oxalat hemmen ebenfalls, was auf Entfernen des für die Enzymwrkg. wichtigen Ca^{++} zurückgeführt wird. (Arch. Biochemistry 15. 343—50. Dez. 1947.) HESSE. 4210

Frederick J. Di Carlo und Sutton Redfern, α -Amylase von *Bacillus subtilis*. 3. Mitt. *Wirkung von Inhibitoren auf Verflüssigung und Dextrinierung*. (2. vgl. vorst. Ref.) Verflüssigung u. Dextrinierung der Stärke durch α -Amylase des *Bac. subtilis* werden von Ag^+ , Semicarbazid, HNO_2 u. Oxalsäure in gleich großem Prozentsatz gehemmt (16 Std., 37,5°). Hieraus ist anzunehmen, daß die beiden Wrkgg. von ein u. demselben Enzym katalysiert werden. (Arch. Biochemistry 17. 1—2. April 1948. New York, Fleischmann Laboratories of Standard Brands Inc.) HESSE. 4210

Dexter French, John Pazur, Melvin L. Levine und Ethelida Norberg, *Reversible Wirkung der Macerans-Amylase*. Die Wrkg. der Amylase aus *Bacillus macerans* (TILDEN u. HUDSON, J. Bacteriol. 43. [1942.] 527) wird von CORI (Federat. Proc. 4. [1945.] 226) als Austausch einer glykosid. Bindung in der Stärke gegen eine entsprechende Bindung in einem cycl. SCHARDINGER-Dextrin-Mol. (Cycloamylose) angesehen. Diese Rk. müßte leicht reversibel sein, u. zwar nach folgender Gleichung: Cyclohexaamylose + Maltose $\xrightarrow{\text{Macerans-Amylase}}$ höhere Saccharide. Diese Rk. konnte mit krist. Substanzen verwirklicht werden. — Die Cyclohexaamylose reagiert in analoger Weise noch mit folgenden Verb.: *Glucose*, α -Methylglucosid, *Saccharose*, *Cellobiose*, *Maltobionsäure*. — Cycloheptaamylose reagiert mit Maltose sowie *Glucose*. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3145. Sept. 1948. Ames, Ia., Iowa Agric. Exp. Station.) HESSE. 4210

Kurt H. Meyer, E. H. Fischer, P. Bernfeld und F. Duckert, *Reinigung und Kristallisation der menschlichen Pankreasamylose*. Nach Kristallisation der α -Amylasen aus Schweinepancreas, menschlichem Speichel u. aus *Bac. subtilis* (Experientia 3. [1947.] 455 u. früher), welche trotz der gleichen enzymat. Wrkg. nicht als ident. chem. Substanzen anzusprechen sind, wird die menschliche *Pankreasamylose* krist. erhalten. Die Kristalle sind feine Nadeln oder Plättchen mit typ. Proteinreaktionen. Die Löslichkeit in W. ist am niedrigsten bei p_H 7—8,5, am besten bei p_H 11, bei welchem das Enzym auch die größte Stabilität zeigt. Vff. glauben, daß die Pankreas- u. die Speichelamylose des Menschen ident. chem. Substanzen sind. (Arch. Biochemistry 18. 203—05. Juli 1948. Genf, Schweiz, Univ.) HESSE. 4210

N. A. Schischelowa, *Die Rolle der Protopektinase bei pflanzlichen Infektionsprozessen*. Die Virulenz phytopathogener Bakterien beruht auf ihrer Fähigkeit, pektinspaltende *Protopektinasen* (I) zu bilden, die zur Mazeration des pflanzlichen Gewebes führen. Bei den obligat.-spezif. Parasiten *Xanth. phaseoli* u. *Xanth. malvacearum* zeigt sich deren I-bildende Eig. erst beim Kultivieren auf lebenden pflanzlichen Geweben, nicht jedoch auf sterilen künstlichen Nährböden. *Xanth. campestre* bildet I auf allen künstlichen Medien, unabhängig vom Vorhandensein von Pektinsubstanzen. Das Vorhandensein von I bei

den obengenannten spezif. Parasiten läßt vermuten, daß die Pektinspaltung auch bei den spezif. Schädigungen von Wichtigkeit ist. Das saprophyt. *Bact. coli*, das keine I zu bilden vermag, schädigt pflanzliches Gewebe nicht, während bestimmte, fermentativ wirksame Kulturen von Sporenbakterien (vor allem *Bac. mesentericus*) die grüne Pflanze infizieren. (Микробиология [Microbiology] 17. Nr. 3. 252—62. Mai/Juni 1948. Moskau, Zweigstelle des Allunions Inst. für landw. Mikrobiol.) RENTZ. 4210

David Glick und Melvin L. Grais, *Über das angebliche Vorkommen von Hyaluronidase in der Haut*. Vff. halten die Angabe von MEYER, CHAFFEE, HOBBY u. DAWSON (C. 1941. II. 1027; vgl. auch CHAIN u. DUTHIE, Brit. J. exp. Pathol. 21. [1940] 324) über das angebliche Vork. von *Hyaluronidase* (I) in der Haut für falsch. Sie konnten ebenso wie die anderen Autoren I in frischer Haut nicht nachweisen. Das Auftreten von I nach Autolyse wird auf Verunreinigung durch Bakterien zurückgeführt, die auch bei dem von MEYER vorgenommenen Zusatz von Toluol erfolgt u. so sogar in vorher gekochten Proben zu einem Auftreten von I führt. (Arch. Biochemistry 18. 511—12. Sept. 1948. Minneapolis, Minn., Univ. of Minn., Med. School.) HESSE. 4210

Irving M. Klotz und F. Marian Walker, *Komplexe von Lysozym*. Die Wrkg. des in pflanzlichen Geweben wie in Mikroorganismen weit verbreiteten *Lysozims* (I) wird nach MEYER u. Mitarbeitern, (C. 1936. I. 4171) von einer Hydrolyse der Mucopolysaccharide der Bakterienmembranen begleitet. Da aber Gründe für die anderen dabei beobachteten Erscheinungen, z. B. die Anfärbbarkeit, nicht bekannt sind, werden Komplexe zwischen I u. verschied. Substanzen von biol. Bedeutung untersucht. Im allg. handelt es sich um Substanzen von anion. Charakter, da für diese Bldg. in Komplexen mit I, welches bei pH ca. 11 positiv geladen ist, wahrscheinlich ist. Unlös. Komplexe wurden erhalten mit Na-Salzen der *Thymusnucleinsäure* u. der *Hefenucleinsäure*, nicht aber mit Adenylsäure. Von proteolyt. Enzymen führt *Pepsin* zur Bldg. eines Nd., nicht aber Trypsin u. Chymotrypsin. Dabei ist bemerkenswert, daß nur *Pepsin* zur Verdauung von (vorher nicht erhitztem) I befähigt ist; es scheint also die Spezifität der biol. Wrkg. parallel zu gehen mit dem physikal.-chem. Verhalten. — I wird aus wss. Lsg. auch durch *Natriumdodecylsulfat* gefällt, wenn das Fällungsmittel in kleinen Mengen zugesetzt wird; größere Mengen lösen den Nd. wieder auf. Dies deckt sich mit Beobachtungen von PUTNAM u. NEURATH (C. 1945. II. 1034) an Serumalbumin. Allerdings wird bei I eine geringere Menge des Fällungsmittels benötigt. Die zum Wiederauflösen erforderlichen Mengen sind dagegen vergleichbar groß. — Aus dem Einfl. des pH auf diese Komplexe wird geschlossen, daß elektrostat. Kräfte sehr zur Stabilität der Komplexe beitragen. Die Bedeutung von VAN DER WAALS-Kräften als zusätzlicher Beitrag zur Bindungsenergie ergibt sich auch aus der Tatsache, daß I mit Methylorange bei pH 7,0 bzw. 7,6 keine Komplexe bildet. — Proteine des Plasmas, wie Rinderalbumin u. γ -Globulin, bilden ebenfalls keine unlös. Komplexe mit I. (Arch. Biochemistry 18. 319—25. Aug. 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) HESSE. 4210

Alexander L. Dounce und G. Thannhauser Beyer, *Die Arginase-Wirksamkeit von isolierten Zellkernen*. Die Zellkerne werden nach einer verbesserten, ausführlich beschriebenen Meth. isoliert, u. zwar aus folgenden Geweben: Leber von Ratten u. Kücken, Niere von Hund, Lamm, Ratte u. Küken sowie Pankreas des Schafes. Es wurde die Wirksamkeit der *Arginase* (I) in den Kernen dieser Gewebe verglichen. Diese liegt (berechnet auf Trockengewicht) bei Zellkernen der Rattenleber um 113% höher als im Homogenat der ganzen Leber, wenn dieses durch $MnSO_4$ aktiviert ist. Auf die I der Zellkerne ist $MnSO_4$ ohne Einfluß. — Bei den aus Niere isolierten Zellkernen ist die Wrkg. der I fast Null. Dagegen ist im Homogenat aus denselben Geweben eine deutlich nachweisbare Wrkg. von I vorhanden, die aber niedriger ist als die Wrkg. im Leberhomogenat. — Ein Übergang von I aus der 1. Cytoplasmafraktion an die Zellkerne während der Isolierung der Kerne ist unwahrscheinlich, da dieser Übergang offenbar zu klein wäre, um die beobachtete Wrkg. zu erklären. Ein Übergang von I an die cytoplasmatische Granula ist ebenfalls unwahrscheinlich. (J. biol. Chemistry 174. 859—72. Juli 1948. Rochester, New York, Univ. of Rochester.) HESSE. 4210

Eugene Roberts, *Bestimmung der Arginaseaktivität in Homogenaten*. Die Messung der *Arginase*(I)-Wirksamkeit erfolgte nach dem Verfahren von VAN SLYKE u. ARCHIBALD. Die Fermentwirksamkeit von Organen wurde geprüft durch Zugabe von 0,1, 0,2 oder 0,3 cm³ homogenisiertem Organ zu 0,5 cm³ Argininslg., der entweder 0,9, 0,8, 0,7 cm³ dest. W. oder die entsprechende Menge von 0,05 mol $MnCl_2$ -Lsg. zugefügt worden war. In anderen Vers. erfolgte eine Aktivierung durch Aufbewahrung der Homogenate in 0,05 mol. $MnCl_2$ -Lsg. bei 50°. Homogenate von Mäuselebern wurden immer 1:10 oder 1:20 mit W. oder 0,05 mol. $MnCl_2$ -Lsg. verdünnt. Eine Steigerung der Wirksamkeit der I war bei Aufbewahrung bei 50° nur bei Ggw. von Mn-Ionen vorhanden. Die I-Wirksamkeit der Epidermis war erheblich geringer als die der Leber. Sie konnte jedoch durch

5std. Aufbewahrung bei 50° etwa auf das 5fache derjenigen des frischen Homogenates gesteigert werden. Noch stärker war die Wirksamkeitssteigerung bei einem durch Methylcholanthren-Applikation hervorgerufenen Hautkarzinom. Die Aktivität stieg gegenüber dem frischen Karzinomhomogenat auf das 7fache an. Die Niere zeigte nur geringe I-Aktivität, die sich auch nicht nennenswert erhöhen ließ. Sehr geringe Wrkg. zeigten ferner Dünndarm, Lymphknoten, Schenkelmuskulatur u. Milz. Ohne Wrkg. erwiesen sich Herz, Pankreas, Magen, Gehirn, Testis, Gesamtblut u. gewaschene Erythrozyten. Für Gewebe, die eine I-Wrkg. zeigten, konnte eine Proportionalität zwischen angewandter Homogenatmenge u. gebildetem Harnstoff nachgewiesen werden. Die Injektion von 0,5 cm³ einer 75 mg Arginin enthaltenden Lsg. ergab bei 6—10tägiger Injektion keine Anstiege der I-Wirksamkeit. (J. biol. Chemistry 176. 213—22. Okt. 1948. St. Louis, Barnard Free Skin and Cancer Hosp.) HANSON. 4210

J. R. Stern, *Anhäufung von l-Glutaminsäure in isolierten Hirnschnitten.* Setzt man *l*-Glutaminsäure (I) zu isolierten Taubenhirnrindenschnitten, verschwindet unter aeroben Bedingungen bald ein Teil davon; Zusatz von Glucose (II), Fructose (III), Brenztraubensäure (IV), Oxallessigsäure, Phosphoglycerinsäure u. ATP oder ersterer für sich erhöhen diesen Verlust bis zu 120%. Milchsäure, Citronensäure, α -Ketoglutarinsäure, Bernsteinsäure, α -Glycerinphosphorsäure, ATP u. NH₃ hatten keine Wirkung. Ohne Zusatz eines Substrates nimmt unter obigen Bedingungen die Konz. an I laufend ab, Zusatz von II jedoch steigert den Geh. an I bis auf das 2,5-fache; in ähnlicher Weise wirken III, IV u. Laktose. Bei niedriger „Außenkonz.“ an I (16 μ Liter) kann der Geh. innerhalb des Schnittes das 20-fache davon betragen, bei höherer Außenkonz. innerhalb 30 Min. das 5—6-fache. Luminal, Malonsäure, Azide oder 5×10^{-4} Mol. Jodessigsäure verhindern die Oxydation der II u. damit die Anhäufung von I. Letztere unterbleibt auch bei anaeroben Bedingungen. (Biochemic. J. 42. Proc. LVII. 1948. Dep. of Biochemistry, Univ. Sheffield.) HANSON. 4210

Jesse P. Greenstein, Vincent E. Price und Florence M. Leuthardt, *Untersuchungen über die möglicherweise multiple Natur der Dehydropeptidase I.* Als *Dehydropeptidase I* wird von PRICE u. GREENSTEIN (C. 1948. E. 1461 u. frühere Arbeiten) ein in tier. u. pflanzlichen Geweben gefundenes Enzym bezeichnet, welches *Glycyldehydroalanin* spaltet. Da auch *Glycyldehydrophenylalanin* u. *d,l-Alanyldehydroalanin* durch Gewebextrakte gespalten werden, fragt sich, ob hier drei verschied. Enzyme vorliegen, oder ob ein Enzym vorliegt, das ein α -N-Atom benachbart zur Dehydropeptidbindung benötigt. Die Einw. von verschied. Rattengeweben auf Dehydropeptide ergab folgendes: Chloracetylalanyldehydroalanin wird von allen Geweben gespalten. Resistent sind Chloracetylglycyldehydroalanin u. Chloracetylglycyldehydrophenylalanin; Aminierung zu Glycylglycyldehydroalanin bzw. Glycylglycyldehydrophenylalanin führt zu spaltbaren Verbindungen. — N-methylierte Dehydropeptide werden langsamer hydrolysiert als die nichtsubstituierten Verbindungen. — Nach der p_H-Abhängigkeit scheinen die Substrate in Kategorien einzuteilen zu sein: Optimum p_H 8,0 für Glycyldehydroalanin, Methylglycyldehydroalanin, Glycyldehydrophenylalanin, Alanyldehydroalanin, Glycylglycyldehydroalanin, Alanyldehydrophenylalanin u. Methylalanyldehydrophenylalanin; Optimum p_H 8,8 für Glycylglycyldehydrophenylalanin u. Methylglycyldehydrophenylalanin; Optimum p_H 9 für Chloracetyldehydroalanin u. Chloracetylalanyldehydroalanin. Die verschied. Gewebe zeigen gegenüber verschied. Verbb. unterschiedliche Geschwindigkeiten der Spaltung. Hieraus entwickeln die Vff. die Vorstellung von einer multiplen Natur der Dehydropeptidase I. — *d,l*-Chlorpropionylphenylserin, C₁₅H₁₄O₄NCl, F. 161°. — *d,l*-Chlorpropionyldehydrophenylalanin, C₁₅H₁₂O₄NCl, F. 207°. — *d,l*-Alanyldehydrophenylalanin, C₁₂H₁₄O₃N₃, F. 230°. — *N*-Methyl-*d,l*-alanyldehydrophenylalanin, C₁₃H₁₆O₃N₂, F. 200° unter Zers. — *N*-Methylglycyldehydrophenylalanin, C₁₂H₁₄O₃N₂, F. 185° unter Zers. — *Chloracetyl-d,l*-alanyldehydroalanin, C₈H₁₁O₄N₂Cl, F. 132°. — *Chloracetyl-glycyldehydroalanin*, C₇H₉O₄N₂Cl, F. 163°. — *Glycylglycyldehydroalanin*, C₇H₁₁O₄N₃, F. 214° unter Zers. (J. biol. Chemistry 175. 955—62. Sept. 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) HESSE. 4210

Joseph Shack, *Zwischenprodukt bei der Hydrolyse von Glycyldehydrophenylalanin durch Dehydropeptidase I.* Bei Verfolgung der Änderungen im Absorptionsspektrum bei der Hydrolyse von *Glycyldehydrophenylalanin* durch *Dehydropeptidase I* (Ochseniere) wird in erster Stufe die Bldg. von α -Iminophenylpropionsäure u. in zweiter Stufe die spontane Zers. zu NH₃ + *Phenylbrenztraubensäure* wahrscheinlich gemacht. Dies ist eine Bestätigung der Vorstellungen von BERGMANN u. SCHLEICH (Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 205. [1932.] 65). (Vgl. auch PRICE u. GREENSTEIN, J. biol. Chemistry 171. [1947.] 477.) (Arch. Biochemistry 17. 199—201. April 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) HESSE. 4210

Walter Kocholaty und Laura E. Krejci, *Der Aktivierungsmechanismus und die physikochemischen Eigenschaften der Proteinase von Clostridium histolyticum*. In der Vermehrung befindliche Zellen von *Clostridium histolyticum* sezernieren eine Proteinase (I) in das Kulturmedium, deren Aktivität durch Schwermetalle u. SH-Verbb. verstärkt wird. Dies scheint typ. zu sein für Proteinasen der strikten Anaerobier. (WELL, KOCHOLATY u. SMITH, C. 1939. II. 2248.) Durch eine Kombination von Fällungen u. Elektrophorese wurde die I in Form eines offenbar einheitlichen Proteins erhalten. Dieses enthält weder SH- noch -S-S-Gruppen, wenig Tyrosin oder Tryptophan u. zeigt, analog dem Pepsin, eine erhöhte elektrophoret. Beweglichkeit in Lsgg. von erhöhter Ionenstärke. — Messungen der Wrkg. auf Gelatine u. Clupein mit u. ohne Zusatz des Fe²⁺-SH-Aktivators (FeSO₄ + Cystein-HCl) zeigten, daß die Grundlage für die dabei erhöhte Aktivität in einem Wechsel der Spezifität zu suchen ist. Bei Einw. auf Clupein scheint es so zu sein, daß ohne Aktivator nur Iminogruppen gespalten werden. Die Aktivierung ist unabhängig von der Aktivierungszeit. (Arch. Biochemistry 18. 1—11. Juli 1948. Newark, Del., Biochem. Res. Found.) HESSE. 4210

Donald E. Bowman, *Weitere Differenzierung von Trypsin hemmenden Faktoren der Bohnen*. Nach BOWMAN (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 57. [1944.] 139; Federat. Proc. 4. [1945.] 84) findet sich in „navy“-Bohnen (navy-beans) ein ausfällbarer Faktor, welcher die Wrkg. von *Trypsin* hemmt. Dieser ist verschied. von dem von KUNITZ (J. gen. Physiol. 29. [1946.] 149) aus Sojabohnen erhaltenen Faktor gleicher Wirkung. In Sojabohnen konnten noch 2 weitere Faktoren nachgewiesen werden, welche ebenfalls Trypsin hemmen, allerdings weniger stark als der Faktor von KUNITZ. (Arch. Biochemistry 16. 109—13. Jan. 1948. Indianapolis, Indiana Univ., School of Med.) HESSE. 4210

Robert P. Wagner und Herschel K. Mitchell, *Eine enzymatische Methode zur Untersuchung der Ernährung von Drosophila melanogaster*. Der Geh. der Larven von *Drosophila melanogaster* an Adenosindesaminase (I) kann mittels der Arbeitsweise von MITCHELL u. McELROY bzw. KALCKAR (Science [New York] 99. [1944.] 131) quantitativ best. werden. Der Geh. an I wächst mit dem Alter der Larven, u. es besteht Proportionalität zwischen Konz. von I bei einem best. Alter u. dem Geh. des Nährmediums an zugesetzter Trockenhefe, vorausgesetzt, daß dieser unter dem Optimum liegt. (Ohne diesen Zusatz wachsen die Larven auf dem künstlichen Nährboden nicht.) Diese Beziehung zeigt eine Proportionalität an zwischen Enzymgeh. der Larven u. dem erreichten Wachstum, so daß unter dieser Annahme eine enzymat. Meth. zur Best. der Wrkg. verschied. Nahrungsstoffe entwickelt wird, mit der eine Anzahl von Stoffen untersucht wird. (Arch. Biochemistry 17. 87—96. April 1948. California Inst. of Technol., Kerckhoff Labors. of Biol. Sciences.) HESSE. 4210

B. N. Ghosh, A. K. Chatterjee und A. C. Sinha, *Wirkung von Schlangengift auf das Cytochrom-Cytochromoxydase-System*. Cobragift (I) kann in geringen Mengen das Cytochromoxydase-System deutlich hemmen. Dadurch wird die Hemmung der Gewebsatmung erklärt. Diese Hemmung beruht nicht auf dem *Trypsin* (II)-Geh. von I. Der Hemmstoff (III) wurde bei fraktioniertem Aussalzen 1%ig. wss. I-Lsgg. bei pH 9,0 nicht gefällt u. aus dem Filtrat durch Ansäuern mit verd. H₂SO₄ bei pH 2,0 gefällt u. im Vak. getrocknet. III wurde so von II getrennt und gereinigt isoliert. (J. Indian chem. Soc. 25. 384—88. Aug. 1948. Calcutta, Univ., Coll. of Sci. and Technology, Dep. of Chem.) CARLS. 4210

B. N. Ghosh und A. K. Chatterjee, *Wirkung der Schlangengifte auf die Oxydation der Glukose und ihrer Abbauprodukte in Zellsuspensionen*. Die Oxydation der Glukose (I) durch eine Zellsuspension von Taubenhirn (II) wird durch die Gifte der Cobra (III) der Kreuzotter (IV) und der Russel-Viper (V) (0,033 mg/cm³) zu ca. 80—90% gehemmt. III wirkt auch auf die Oxydation von Milchsäure, Brenztraubensäure und Bernsteinsäure (VI) durch II in Ggw. von Luft hemmend. Die anaerobe Oxydation von VI wird durch III nur wenig beeinflußt, die anaerobe Oxydation von I dagegen sehr. Die hemmende Wrkg. von III scheint auf einem Einfl. auf das Cytochrom-Cytochromoxydase-Syst. zu beruhen. (J. Indian chem. Soc. 25. 359—64. Aug. 1948. Calcutta, Univ., Coll. of Sci. and Technology, Dep. of Chem.) CARLS. 4210

W. O. James, E. A. H. Roberts, H. Beevers und P. C. de Kock, *Über die sekundäre Oxydation von Aminosäuren durch die Brenzcatechinoxidase aus Belladonna*. Die Art der Oxydation von Aminosäuren durch Pflanzen-Polyphenolase in Ggw. von Phenolen wird untersucht. Das Enzym wurde aus Blattschößlingen von *Belladonna* gewonnen: Nach Homogenisieren in Aceton wurde der Rückstand getrocknet, zermahlen, mit W. gewaschen u. wieder getrocknet. Das Pulver zeigte hohe Enzymaktivität. O₂-Aufnahme wurde manometr. im WARBURG-App., der NH₃-Geh. der Lsg. titrimetr. bestimmt. Die Oxydationsverss. mit Glycin wurden in Phosphatpuffer, pH 7,8, bei 30° angestellt, das Enzym abfiltriert u. die Lsg. mit 0,1%ig. 2,4-Dinitrophenylhydrazinlsg. in 2nHCl behandelt. Das auskristall. Prod. wurde mit HCl u. W. gewaschen, mit Äthylacetat extrahiert u. das

Lösungsm. abgedunstet. Die gelborangen Kristalle wurden untersucht u. zeigten bei Mischung mit dem Hydrazon, welches frisch aus Glyoxylsäure hergestellt war, keine F.-Depression. Die Oxydation von Alanin wurde wie die von Glycin durchgeführt, der Nachweis der entstandenen Brenztraubensäure wurde mit einer modifizierten Meth. erbracht. Vff. fanden, daß das Enzym *Brenzcatechin* (I) schnell bis zu einer O₂-Aufnahme von 2 Atomen/Mol I oxydieren kann, die weitere O₂-Aufnahme erfolgt langsam. Auch *Phloroglucin*, *p-Kresol*, *Adrenalin*, *N-Methyladrenalin* u. *Äsculetin* wurden schnell, *Hydrochinon* u. *Gallussäure* langsamer, *Äsculin* sehr langsam u. *Resorcin* gar nicht oxydiert. p_H-Verschiebungen hemmten die Oxydationsgeschwindigkeit kaum (p_H 4,5—8,3), Cyanid ganz gering, Diacetyldithiocarbamat stärker. CO wirkte auch bei Lichtzutritt als irreversibler Hemmstoff. Eine sekundäre Oxydation von Glycin fand unter NH₃-Abspaltung u. O₂-Aufnahme statt; es wurde etwa doppelt so viel NH₃ abgegeben als O₂ aufgenommen. Aus dem Rk.-Gemisch konnte Glyoxylsäure isoliert werden. CO₂ wurde nicht abgegeben. Die Bldg. von Brenztraubensäure aus Alanin erfolgte langsamer als die Glyoxylsäurebildung. Die Oxydation von andern Aminosäuren verlief viel langsamer, einige wurden nicht oxydiert. Der Oxydation geht die Bldg. eines roten Farbstoffs voraus, dessen Red. durch Aminosäuren nicht enzymat. u. dessen Reoxydation in Ggw. von O₂ spontan erfolgt. Der red. fertige Komplex ist fähig, sich mit der Enzymoberfläche zu verbinden, die Reoxydation wird beschleunigt. Vff. nehmen an, daß dieser Komplex, wahrscheinlich ein *p-Amino-o-chinon* ist, der Aminosäuren direkt oxydiert, u. daß die Polyphenolase seine Oldg. u. Regeneration veranlaßt. (Biochemic. J. 43. 626—36. 1948. Oxford, Univ., Bxford Medicinal Plants Scheme, Dept. of Botany.) WOLFGANG ALBRECHT. 4210

H. Beevers und W. O. James, *Das Verhalten sekundärer und tertiärer Amine in Gegenwart von Brenzcatechin und Belladonna-Brenzcatechin-oxydase*. Die Wrkg. von Brenzcatechin-(I)-Oxydase aus Belladonna auf sek. u. tert. Amine u. die Oxydation von Glycin mit einem Komplex aus I u. sekundärem Amin wird beschrieben. Meth. s. vorst. Referat. Sek. Amine reagieren im Enzym-I-System mit Bldg. einer Verb. vor purpurner Farbe. O₂-Aufnahme ist durch die Ggw. sek. Amine nicht vermindert. Tert. Amine bilden diese Verb. nicht u. werden nicht oxydiert. Der Farbkomplex, welcher mit sek. Aminen gebildet wurde, oxydiert Glycin schnell. Wird dagegen das Amin zugesetzt, wenn sich das I-Oxydationsprod. schon kondensiert hat, ist die Glycinoxydation vermindert. — Vff. nehmen für die farbige Verb. die *p-Amino-o-chinolin*-struktur an. Entsprechende Verb. mit tert. N sind wohl das Ergebnis einer Kondensation mit sek. Aminen. Ihre relative Stabilität ermöglicht es der Verb., bei der Aminosäureoxydation mitzuwirken. (Biochemic. J. 43. 636—39. 1948. Oxford, Univ., Oxford Medicinal Plants Scheme, Dept. of Botany.) WOLFGANG ALBRECHT. 4210

H. G. Williams-Ashman, *Der Einfluß von Thyroxin und 2,4-Dinitrophenol auf die Succinoxidase-Wirksamkeit von Rattenleber*. Bestätigung früherer Angaben, wonach Thyroxin (I) die Aktivität der Succinoxidase (II) in Rattenleber steigert, solange kein Mangel an Vitaminen des B-Komplexes besteht. 2,4-Dinitrophenol (III) hatte keinen Einfluß. In vitro war I, III u. Thyreoglobulin ohne Wrkg. auf Leberbrei u. Succinohydase. Die Beobachtung von M. ALOISI u. D. CAVALLINI (Arch. fisiol. 41. [1941.] 1), wonach I durch Kälte wirkungslos gewordene II-Präpp. reaktivieren könne, konnte für Leberbrei nicht bestätigt werden, wohl aber konnte Succinatzusatz den Aktivitätsverlust verhindern. (Biochemic. J. 42. Proc. LI. 1948. Dep. of Biochem., Univ. London.)

HANSON. 4210

E. Werle, *Aminosäure-Decarboxylasen*. Fortschrittsbericht mit 116 Literaturzitaten im Anschluß an ein früheres Ref. von WERLE (C. 1943. I. 2207). Im 1. Hauptteil werden behandelt die Aminosäure-Decarboxylasen der Bakterien (Histidin-, Lysin-, Arginin-, Ornithin-, Tyrosin- u. Glutaminsäure-Decarboxylase). Es werden besprochen die Verteilung der 6 Decarboxylasen bei den verschied. Bakterienarten, ihre Bldg. in Abhängigkeit von Zus. u. p_H der Nährlsg., die Gewinnung zellfreier Enzymlysgg., die Eigg. der Decarboxylasen (Spezifität, p_H-Optima, Substrataffinität), die Trennung der Decarboxylasen in Apo- u. Coenzym, das Vork. der Codecarboxylase, Gewinnung u. Eigg. der Codecarboxylase, die chem. Natur der Codecarboxylase, Synth. u. chem. Konst. der Codecarboxylase (Pyridoxalphosphat), weitere Cofermentfunktionen des Pyridoxalphosphats (bei einem Tryptophan synthetisierenden Enzym aus *Neurospora sitophila* u. bei der Tryptophanase aus *B. coli*) u. die Bedeutung der Aminosäure-Decarboxylasen für die Bakterien. Im 2. Hauptteil folgen die Aminosäure-Decarboxylasen der Pflanzen (Glutaminsäure-, Histidin-, Dopa-Decarboxylase). Der 3. Hauptteil ist den tierischen Aminosäure-Decarboxylasen gewidmet. Es werden beschrieben die Histidin-, die Phenylalanin-, die Tyrosin- u. die Dopa-Decarboxylase (einschließlich deren Abgrenzung gegen Renin), die Oxyphenylserin- u. die Cysteinsäure-Decarboxylase. Zwei kürzere Abschnitte über den Rk.-Mechanismus u. die Funktion der Decarboxylasen im tierischen Organismus

beschließen die Übersicht. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 504—40. 1947/48. München, Univ., Wissenschaftl. Labor. d. Chirurg.-klin. Inst.) FRANKE. 4210

H. Blaschko und G. H. Sloane Stanley, *Die Decarboxylierung von Ortho-Tyrosin (o-Oxyphenylalanin)*. *Meta-Tyrosin* wird decarboxyliert durch Dopa-Decarboxylase aus Säugetiergeweben. Eine nunmehr durchgeführte Unters. des Verhaltens von *ortho-Tyrosin* ergab eine weitgehende Decarboxylierung mittels Extrakten aus Meerschweincheniere u. Rattenleber. Wahrscheinlich wird nur die *l*-Form angegriffen. Mit acetontrockneten Präparaten von *Strept. faecalis R.* wurde keine ausgesprochene Decarboxylierung beobachtet. *Ortho-Tyrosin* wurde oxydiert durch *d*-Aminosäureoxydase aus Schweineiere u. durch *l*-Aminosäureoxydase aus Cobragift. (Biochemic. J. 43. XXXVI. 1948. Oxford, Univ., Pharmakolog. Abtlg.) HEYNS. 4210

H. Blaschko, Pamela Holton und G. H. Sloane Stanley, *Enzymatische Bildung von (—)nor-Adrenalin*. Bei der Einw. von *Tyrosin-Decarboxylase* eines Acetontrockenpräp. von *Streptococcus faecalis R.* auf *3,4-Dioxyphenylserin* wurde ca. 50% der theoret. möglichen Menge an *nor-Adrenalin* (I) erhalten, das die doppelte blutdrucksteigernde Wrkg. wie *racem. I* zeigte; es war somit als (—)-I anzusehen. Da die im Bakterienpräp. wirksame *l-Tyrosin-Decarboxylase* auf *l*-Aminosäuren spezif. eingestellt ist, schließt Vf., daß die Hälfte des Substrates die *l*-Konfiguration am α -C-Atom u. die Konfiguration des (—)-I am β -C-Atom besitzt. (Biochemic. J. 42. Proc. XLVIII. 1948. Oxford, Univ., Dep. of Pharmacology.) HANSON. 4210

H. Fahrländer, P. Favarger und F. Leuthardt, *Untersuchungen über die Reaktion von Borsook und Dubnoff*. 1. Mitt. *Die Hemmung der Reaktion durch Malonat*. Vff. geben in zahlreichen Tabellen den Einfl. von Malonat u. Fumarat auf die Argininbildg. u. den Geh. an *Bernsteinsäure* u. labilem Phosphat (*Adenosintri-phosphat* (A.T.P.)) wieder. Das gebildete Arginin (I) wird als Harnstoff bestimmt, der im Leberhomogenat durch die Arginase sofort abgespalten wird. Die Bldg. von I aus Citrullin u. Glutaminsäure (II) (Rk. von BORSOOK u. DUBNOFF) im Leberhomogenat wird durch Malonat gehemmt, dabei wird mindestens eine dem gebildeten I äquivalente Menge *Bernsteinsäure* angehäuft u. gegenüber malonatreien Ansätzen der Geh. an labilem Phosphat stark vermindert. Fumarat hebt die Hemmung u. die Phosphatminderung auf. Bei Verwendung von *Asparaginsäure* (III) statt II, treten die gleichen Erscheinungen auf, doch kann Fumarat die Bldg. von I aus III in malonatreien Ansätzen noch steigern. Vff. nehmen an: die Oxydation der *Bernsteinsäure* liefert die Energie für die Resynth. des A.T.P., II liefert nicht nur das N-Atom für den Aufbau der Guanidgruppe, sondern auch die *Bernsteinsäure*, deren Oxydation die Neubildung des A.T.P. bewirkt; da Malonat die Succinoxidation hemmt, wird die Erhaltung einer genügend hohen Konzentration des A.T.P. verhindert. (Helv. chim. Acta 31. 942—57. 30/4. 1948. Genf, Univ.) DETHLOFF. 4210

H. Fahrländer, H. Nielsen und F. Leuthardt, *Untersuchungen über die Reaktion von Borsook und Dubnoff* 2. Mitt. *Der Einfluß der Ketonsäuren und des Ammoniak; Wirkung der Cocarboxylase*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei der Reaktion von BORSOOK u. DUBNOFF läßt sich die *Glutaminsäure* (II) durch α -Ketoglutarat (III) + NH₃ ersetzen, wobei etwas mehr NH₃ verschwindet, als dem gebildeten Harnstoff (Arginin) entspricht. *Brenztraubensäure* (IV) + NH₃ liefert weniger Harnstoff als die äquivalente Menge II. Im Leberhomogenat von B₁-avitaminot. Ratten wird die Bldg. von Arginin (I) bei Ggw. von Pyruvat, nicht aber von α -Ketoglutarat durch *Aneurinphosphat* gesteigert. Aneurin ist unwirksam. Vff. nehmen an, daß die Cocarboxylase nötig ist für die Umwandlung von IV in Oxallessigsäure oder III, die bei Ggw. von NH₃ zu den entsprechenden Aminosäuren red. werden. Die Bldg. von I aus Citrullin u. II wird durch III oder IV gehemmt, NH₃ hebt die Hemmung auf. NH₃ allein steigert die Bldg. von I, vermutlich weil dadurch Citrullin aus Ornithin regeneriert wird. Die Harnstoffsynth. in der Leber wird diskutiert. (Helv. chim. Acta 31. 957—73. 30/4. 1948. Genf, Univ.) DETHLOFF. 4210

Martin B. Mathews, *Die Reduktion der Cozymase durch Natrium-Borhydrid*. *Cozymase* (Diphosphopyridinnucleotid) (I) kann nach Red. mit Natriumbisulfit (III) durch seine Adsorption bei 340 μ bestimmt werden, jedoch stört ein Überschuß des Red.-Mittels, weil es im gleichen Wellenlängenbereich absorbiert. Zur Ausschaltung dieses Störfaktors wird *Natrium-Borhydrid* (II) (Na · BH₄) auf seine Brauchbarkeit für die Red. von I untersucht. II absorbiert bei 340 μ nicht. In wss. Lsg. hydrolysiert II leicht in Na⁺, BO₂⁻ u. H₂. Bei 100° ist diese Hydrolyse schon in 1 Min. vollständig, bei 4° in einer 5%ig. Lsg. jedoch erst an 1 Tage zu 10%. Die Darst. von II erfolgte nach HOEKSTRA. Als I-Präp. diente ein nach OHLMEYER dargestelltes Produkt. 0,5 mg I in 3 cm³ 0,1 m Phosphatpuffer pH 7,0 wurden durch 2 mg II in 1 Min. red., was spektrophotometr. festgestellt wurde. Die Absorptionsbande bei 265 μ , die auf Verunreinigungen durch Adeninderivv. zurückzuführen ist, wird durch II nicht beeinflußt. Die enzymat. Reoxydation des mit III reduzierten I erfolgt durch brenztraubensaures Natrium u. Milchsäure-

dehydrogenase zu 100%. Mit II red. I wird jedoch unter gleichen Bedingungen nur zu 45—51% reoxydiert. Die Ursache dafür bleibt zunächst noch ungeklärt. (J. biol. Chemistry 176. 229—32. Okt. 1948. Department of Chemistry, University of Chicago.)

HANSON. 4210

M. G. Kritzmann, L. M. Jakobsson und A. Ss. Konikowa, *Bildung von Amino-stickstoff aus Ammoniak und α -Ketosäuren durch Fermentpräparate aus B. subtilis*. Die Aceton-Fermentpräpp. aus der vegetativen Form von *B. subtilis* bilden aus NH₃ (I) u. Brenztraubensäure (II) in Ggw. von Cozymase (III) u. Glucose (IV) Aminosäuren (V). Das Optimum der V-Synth. liegt bei pH 8,5. Bei 8 mg III wird ein Maximum erreicht. Im Phosphatauszug ist die V-Synth. prakt. dieselbe wie im ursprünglichen Acetonpräparat. Die Sporensuspension u. die mit Aceton behandelten Sporen zeigen kein V-Bildungsvermögen. Das Acetonpräp. katalysiert auch die V-Bldg. aus I u. α -Keto-glutarensäure. IV dient als H-Quelle, III als Coenzym, das die V-Synth. aus I u. II katalysiert. (Биохимия [Biochimia] 13. 327—31. Juli/Aug. 1948. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chem. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 4210

H. G. Buyze und Chr. Engel, *Die Wirksamkeit der Verdauungsenzyme auf Pteroyl-glutaminsäure (Folsäure) und auf Pteroylhexaglutaminylglutaminsäure (Folsäure-Konjugat)*. Im Anschluß an die Befunde von WELCH, HEINLE, NELSON u. NELSON (Ann. New York Acad. Sci. 48. [1946.] 347) wurde die Einw. verschied. Verdauungsfermente auf Folsäure-konjugat an der Menge der freigesetzten Folsäure (I) untersucht. Als Konjugat wurde eine Hefezubereitung verwendet. Folsäure wurde mikrobiolog. nach LUCKEY, BRIGGS u. ELVEHJEM (C. 1945. I. 676) mittels *Streptococcus lactis* bestimmt. — Eine „Konjugase“ (II) konnte in Magensaft (pH 2—pH 7) nicht nachgewiesen werden. Jedoch wird das Konjugat aus Hefe durch n. menschlichen Magensaft sowie durch Glycerinextrakt aus Schleimhaut des Schweinemagens bei pH 2 (nicht aber bei pH 7) verändert. Dabei entsteht jedoch nicht freie I; auch kann II (Rattenleber) aus dem Inkubationsprod. keine I freisetzen; das beruht nicht etwa auf Ggw. von Inhibitoren der II. — Bei den an perniziöser Anämie leidenden Patienten hatte der Magensaft pH 7. Da bei diesem pH eine Veränderung der II nicht erfolgt, könnte der Mangel an I bei diesen Patienten durch ihre Unfähigkeit zur Umsetzung des Konjugates erklärt werden. Duodenalsaft kann nicht I freisetzen. — Der Mangel an I bei nichttrop. Sprue kann nicht in der gleichen Weise erklärt werden, da hier der Magensaft ein n. pH aufweist. — Beim Schwein kann durch Pankreasenzyme aus dem Konjugat freie I gebildet werden. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 217—22. Juni 1948. Utrecht, Central Inst. for Nutrit. Res. T. N. O.)

HESSE. 4210

O. E. Olson, E. E. C. Fager, R. H. Burris und C. A. Elvehjem, *Die Verwendung einer Konjugase aus Schweineiere bei der Untersuchung von pflanzlichen Materialien auf Folsäure*. Gegenüber den verschied. mikrobiol. Methoden (mit *Streptococcus faecalis* oder *Lactobacillus casei*) zur Freilegung von Folsäure (I) aus ihren Konjugaten ist die Behandlung mit einer Konjugase (II) aus Schweineiere vorzuziehen. Als II wurde ein wss. Extrakt aus Schweineiere nach BIRD u. Mitarbeitern (C. 1946. II. 444) verwendet. Allerdings wird nicht immer die Gesamtmenge der I freigesetzt. Vers., an Stelle der II andere proteolyt. Enzyme zu verwenden, führten zu weniger günstigen Ergebnissen. — Wenn die in den pflanzlichen Geweben vorhandenen Enzyme vorher durch Hitze zerstört werden, so wird damit eine Zerstörung des Vitamins bei der Behandlung mit II sowie auch das Freisetzen von andersartig gebundener I vermieden. (Arch. Biochemistry 18. 261—70. Aug. 1948. Madison, Wisc., Univ. of Wisconsin.)

HESSE. 4210

E. Lederer und M. Lourau, *Antagonistische Wirkung gewisser zweiwertiger Kationen auf ein von der Magenschleimhaut sezerniertes Enzym, welches bei der Blutbildung eine Rolle spielt*. In der Magenschleimhaut findet sich ein Enzym, welches die Merkmale des „intrinsic factor“ von CASTLE aufweist. Dieses wird durch Pb gehemmt. Antiperniciöse Substanzen wirken dieser Wrkg. von Pb entgegen u. stellen die volle Aktivität wieder her. In gleicher Weise wirken Ni u. Co, u. zwar bereits in sehr geringen Konzentrationen. Der „intrinsic factor“ ist daher in seinem Verh. den zahlreichen, durch zweiwertige Kationen aktivierbaren Enzymen ähnlich. — In einer Nachschrift wird auf die Befunde von SMITH (C. 1948. E. 1294) über einen Geh. von 4% Co in Vitamin B₁₂ eingegangen u. die Theorie aufgestellt, daß der „intrinsic factor“ Co in seiner prosthet. Gruppe habe u. daß seine Wrkg. darin bestehe, dieses Metall in einen „extrinsic factor“ einzuführen, der dazu bestimmt ist, Vitamin B₁₂ zu bilden. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 278—85. Aug. 1948. Paris, Inst. de Biologie Physico-Chimique.)

HESSE. 4210

Betty St. C. Gilson und Robert E. Parker, *Staphylokokken-Penicillinase: Charakteristika des Enzyms und seine Verbreitung*. Es wird eine Meth. zur Herst. von Staphylokokken-(I)-Penicillinase (II) beschrieben, die in der mehrfach wiederholten Aceton- u.

schließlich Ae.-Behandlung einer I-Suspension (aus 22—24std. Kultur) bei -20° u. schließlicher Trocknung im Vakuum besteht. Das erhaltene Pulver dient als II-Präparat. W.-Extraktion bringt keine nennenswerte II-Menge in Lösung. Der Penicillin-(III)-Schwund bei der Einw. von II auf III-Lsgg. bei 37° wurde nach Serrz-Filtration mittels pes Zylindertests (Testorganismus *Bac. subtilis*) ermittelt. 1 II-Einheit reduziert den Geh. von 1 cm^3 III-Lsg. bei 37° u. $p_{\text{H}} 7,0$ nach 30 Min. von 10 auf 5 III-Einheiten. Steigerung der Temp., der Rk.-Zeit u. der II-Menge erhöht den III-Umsatz in n. Weise. Der II-Geh. von 40 verschied. I-Stämmen wurde untersucht u. sehr verschied. befunden; etwa die Hälfte der Stämme zeigt II-Gehh. zwischen 0 u. 0,19 Einh./mg, die andere Hälfte zwischen 0,19 u. 125 Einh./mg. Wenn eine kleine Impfmenge (einige hundert Zellen) zur Prüfung der III-Empfindlichkeit eines I-Stamms verwendet wird, scheint diese Empfindlichkeit nicht eindeutig mit dem II-Geh. des Stamms verknüpft zu sein. Bei großen Impfmengen (10^7 Zellen) dagegen tritt eine derartige Beziehung deutlich in Erscheinung. (J. Bacteriol. 55. 801—12. Juni 1948. Cleveland, O., Univ., Hospitals of Cleveland.) FRANKE. 4210

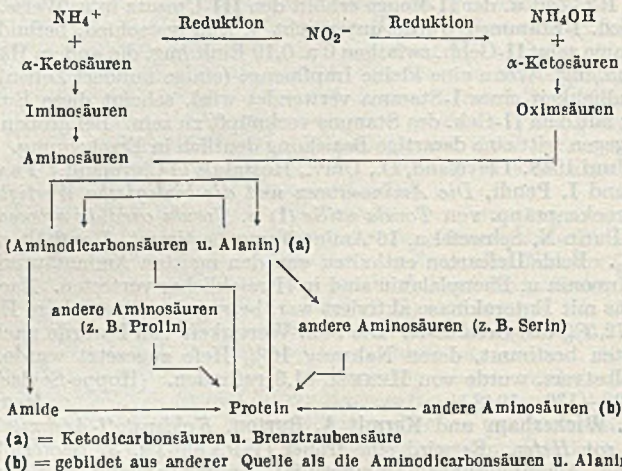
K. Felix und I. Pendl, *Die Aminosäuren und die biologische Wertigkeit des Hefe-eiweißes*. In Trockenpräpp. von *Torula utilis* (I) u. *Torula candida arborea* (II) wurden der Gesamt-N, Purin-N, Schwefel u. 16 Aminosäuren bestimmt. I enthält maximal 38% Eiweiß, II 41%. Beide Hefearten enthalten von den meisten Aminosäuren die gleichen Mengen, nur Threonin u. Phenylalanin sind in II reichlicher vertreten. Nach Verdauung mit Trypsin, das mit Enterokinase aktiviert war, betrug der verwertbare Eiweiß-N bei I 77,4%, bei II 72,5% des Gesamt-N. Die biol. Wertigkeit von I wurde nach der Bilanzmeth. bei Ratten bestimmt, deren Nahrung 10% Hefe zugesetzt wurde. Sie betrug 63—66. Im Selbstvers. wurde von HENKEL 61,3 gefunden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 283. 128—139. 1948.) HOTHUM. 4270

Lynferd J. Wickerham und Kermit A. Burton, *Kohlenstoff-Assimilationsteste zur Klassifizierung von Hefen*. Es wird eine früher (WICKERHAM, J. Bacteriol. 52. [1946.] 293) angegebene, Alkaliphosphat, Ammonsulfat, Spurenelemente u. Vitaminmischung enthaltende synthet. Grund-Nährlg. (p_{H} ca. 5,2) durch eine C-Quelle komplettiert u. nach Beimpfung 24 Tage inkubiert. Nach 7 u. 24 Tage wird die Wachstumsintensität auf Grund der Sichtbarkeit eines hinter die Kulturröhrchen gestellten Syst. paralleler Tuschelinien abgeschätzt. Zur Hefesystematik erwiesen sich außer den bisher schon verwendeten Verbb. Glucose, Galaktose, Maltose, Rohrzucker, Milchzucker u. Raffinose folgende bes. geeignet: d-Xylose, d- u. l-Arabinose, d-Ribose, l-Rhamnose, l-Sorbose, Cellobiose, Melibiose, Trehalose, Inulin, lösl. Stärke, dl-Erythrit, Adonit, Dulcit, d-Mannit, d-Sorbit, 2-Keto-d-gluconat, 5-Keto-d-gluconat, d-Gluconat, Bernsteinsäure, dl-Milchsäure u. Citronensäure. Etwas weniger gut geeignet sind A., Glycerin, Brenztraubensäure, Acetessigeste, dl-Inosit u. Saccharat. Zur Information über α - u. β -Glucosidase-Aktivität kommen noch hinzu Melezitose, α -Methyl-d-glucosid u. Salicin. Für den Fall von *Hansenula anomala* wird gezeigt, wie aus diesen Verbb. diejenigen ausgewählt werden, denen gegenüber sämtliche Stämme derselben Art gleichartiges Verh. zeigen. Eine Aufgliederung der Gattung *Hansenula* (10 verschied. Arten) nach Assimilations- u. Gärungstesten wird vorgenommen. Bisherige Fehlplatzierungen in der Gattung *Candida* werden mit dem Assimilationstest aufgedeckt. — Einige *Endomycopsis*- u. *Zygosaccharomyces*-Arten wachsen nicht in dem oben erwähnten synthet. Medium, wohl aber nach Zugabe von *Methionin* bzw. *Tryptophan*, die dem Grundmedium daher jetzt meist zugesetzt werden (je 10 mg/l). — Die erweiterten Assimilationsteste können auch bei der Klassifizierung von Bakterien, Schimmelpilzen u. Algen gute Dienste tun. (J. Bacteriol. 56. 363—71. Sept. 1948. Peoria, Illinois, Northern Regional Research Laboratory.) FRANKE. 4270

Artturi I. Virtanen, Tihamér Z. Csáky und Niilo Rautanen, *Der Einfluß von Nitrat- und Ammoniak-Stickstoff auf die Bildung der verschiedenen Stickstoff-Fractionen in *Torula utilis**. *Torula utilis*, welche einen niedrigen N-Geh. hat, nimmt beim Belüften in Nitratlsgg. rasch N auf. Die N-Aufnahme aus Ammoniumsulfatlsgg. erfolgt noch rascher. Untersucht man die verschied. Fractionen in der *Torula*, so findet man einige Unterschiede in der Art der Aufnahme des N. Aus NH_3 -N wird zunächst eine in 8%ig. Trichloressigsäure vollständig lösl. Fraction gebildet. Während der ersten halben Std. ist der Unterschied in der Zunahme an Gesamt-N u. lösl. N sehr gering. Aufnahme von 344 mg N, davon nur 91 mg = 29% Protein-N. Erst nach einer Std. beginnt Synth. von Protein. Mit Nitrat-N beobachtet man dagegen nur eine geringe Anhäufung an lösl. N sowie sofortigen Beginn der Synthese. Bei einer Aufnahme von insgesamt 162 mg in 75 Min. betrug der Anteil an Protein-N 100 mg = 62%. Trotz der verschiedenen gebildeten Mengen ist die Zus. der aus den beiden N-Quellen gebildeten Proteine gleich. Fast die gesamte lösl. Fraction besteht in der Hauptsache aus *Aminodicarbonsäuren*, vor allem *Glutaminsäure*, u. deren Amiden, ferner *Alanin* sowie einer kleinen Menge von

NH₃-N u. Oxim-N. Letzterer wird mit Ammoniumsulfat nicht gebildet. (Acta chem. scand. 2. 533—34. 1948. Helsinki, Univ., Biochem. Inst.) HESSE. 4270

Artturi I. Virtanen, Tihamér Z. Csáky und Niilo Rautanen, *Über die Bildung von Aminosäuren und Proteinen in Torula utilis bei Ernährung mit Nitrat*. Ausführliche Angaben zu der vorst. ref. Arbeit. — Für die Vorgänge bei der Proteinbildung wird folgendes vorläufige Schema gegeben:



(Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 3. 208—14. Helsinki, Univ., Biochem. Inst.) HESSE. 4270

Atturi I. Virtanen und Tihamér Z. Csáky, *Bildung von Oxim-Stickstoff in Torula-Hefe bei Verabreichung von Kaliumnitrat*. Bldg. von Oxim-Stickstoff wurde bereits bei Azotobacter sowie bei höheren Pflanzen nachgewiesen, wenn Nitrat als einzige N-Quelle verwendet wurde. Beim Studium der Synth. von Aminosäuren in Torula, welche in Lsg. von (NH₄)₂SO₄ suspendiert war, wurde durch ROINE (Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Sarja A. II. [1947.] Nr. 26.) eine große Zunahme von lösl. N, u. zwar von Aminodicarbonsäuren u. ihren Amiden sowie von Alanin gefunden. Suspensiert man Torula utilis in Lsgg., welche 1,5% Kaliumnitrat enthalten, so findet man bei Durchleiten eines starken Luftstromes außer den von ROINE angegebenen Verb. auch noch eine rasche Bldg. von Oxim-N (bestimmt durch Hydrolyse mit 3nH₂SO₄ in 6 Std. auf dem kochenden Wasserbad u. Best. des Hydroxylamins (I)). Das Maximum wurde in 10 Min. erreicht; dann erfolgte eine Abnahme. Ohne Nitrat, nur in Ggw. von Ammoniumsulfat, erfolgte diese Bldg. von Oxim-N nicht. Dabei war kein Unterschied zwischen Hefen mit hohem u. solchen mit niedrigem Geh. an N nachweisbar. Neben dem Oxim findet sich auch I. — Torula wächst auf Agar mit I als einziger N-Quelle, nicht aber in Lsgg., welche I enthalten. (Nature [London] 161. 814—15. 22/5. 1948. Helsinki, Univ., Biochem. Inst.) HESSE. 4270

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

W. F. J. Cuthbertson, *Die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der mikrobiologischen Methoden*. Übersichtsbericht: Extraktionsverf., Methoden, Aminosäurenbest., Best. von K u. Mn, Verwendung von Protozoen, Pilzen u. Bakterienmutanten, Lochplattentest, Auswertung u. Fehlerrechnung; 64 Literaturzitate. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 761—69. Dez. 1948. Greenford, Middx., Glaxo Lab.) K. MAIER. 4300

Berthe Delaporte und Maurice Lemoigne, *Ein Fall einer Infektion von Brot durch Bacillus megatherium De Bary*. Im Sommer 1947 beobachteten Vff. in Pariser Brot (50% Maismehl), das fadenziehend wurde, B. mesentericus u. B. subtilis. In einem Fall wurden 1940 in klebrigem Brot zahlreiche Stäbchen, B. megatherium DE BARY, festgestellt. Eine derartige Infektion ist ungünstiger, da dieser Mikroorganismus niedrigeres pH verträgt u. daher durch die üblichen sauren Agenzien weniger wirksam bekämpft werden kann. (Ann. Inst. Pasteur 74. 522—23. Juni 1948. Inst. Pasteur.)

K. MAIER. 4310

L. le Minor, *Modifikation des Nährbodens von Peizer und Steffen zur Gonokokkenisolation*. Vff. modifizierte den Nährboden von PEIZER u. STEFFEN (J. vener. Diseases Inf.

23. [1942.] 224) zur Isolierung von Gonokokken, wobei durch Zusatz von *Penicillinase* (I) u. *p-Aminobenzoensäure* (II) etwaige Störungen durch im Patientenblut vorhandenes *Penicillin* oder *Sulfonamid* ausgeschaltet wurden. 20 g Pepton (*„Chapoteaut“*), 5 g NaCl, 25,5 g Agar u. 1000 cm³ W. werden mit Na₂HPO₄ auf p_H 7,4 eingestellt u. sterilisiert (A). Ferner wird eine sterile Mischung aus 15 (cm³) Pferdeplasma, 25 Pferdehämoglobin (5 cm³ Erythrozyten in 95 cm³ W.), 0,35 Glukose (30%ig), 45 Na₂HPO₄ (15%ig.) u. 0,5 I-II-Mischung (INST. PASTEUR) hergestellt u. zu 150 cm³ A (auf 55–60° erkalte) gegeben. Die Kulturen werden 48 Std. bei 35° in einer feuchten Atmosphäre, die 10% CO₂ enthält, gehalten. (Ann. Inst. Pasteur 75. 381–82. Okt. 1948. Inst. Pasteur, Service des Vaccins.)

K. MATER. 4310

C. F. Niven jr., Mary R. Washburn und J. C. White, *Wachstumsbedürfnisse von Streptococcus bovis*. Es wurden 8 humane u. 7 bovine Stämme von *Streptococcus bovis* auf ihren Bedarf an Wuchsstoffen untersucht. Ein absol. Vitamin-Bedürfnis bestand nur für *Biotin*. *Nicotinsäure* u. *Pantothensäure* stimulierten das Wachstum nur schwach, *Thiamin* deutlicher. Für optimales Wachstum waren jedoch alle 4 Vitamine erforderlich. Keine einzige Aminosäure wurde festgestellt, die für das Wachstum unerlässlich war; Subkulturen waren in Nährmedien möglich, die nur *Arginin* u. *Glutaminsäure* als einzige Aminosäure enthielten. Der S-Bedarf der Organismen konnte durch Na₂S (1–5 mg/10 cm³) gedeckt werden. (J. Bacteriol. 55. 601–6. Mai 1948. Ithaca, New York, Cornell Univ., Lab. of Bacteriolog.)

IRRGANG. 4310

Boris Imelik, *Die Oxydation von Heptan durch Pseudomonas aeruginosa*. Unter Zugabe von 0,05% Glukose zur Nährlösung (vgl. C. 1949. I. 902) kann *Pseudomonas aeruginosa* Heptan als Kohlenstoffquelle verwerten. Durch Zugabe von CaCO₃ konnten einige Spaltprod. abgefangen werden, u. zwar: *Valeriansäure*, *Essigsäure* u. *Formaldehyd*. Als Zwischenprod. wird *Butyläthylketon* angenommen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1178–80. 29/11. 1948.)

IRRGANG. 4310

D. E. Hughes, *Glutamin und das Wachstum von Staphylococcus aureus*. Vf. konnte eine Wachstumshemmung von *Staphylococcus aureus* durch *L-Glutamin* (I) (vgl. Grossowirtz, C. 1949. II. 222) nur bei unreinen Präpp. feststellen. Gereinigtes I zeigte in Mengen von 2–40 mg auf 5 cm³ Nährlg. keinerlei Hemmwirkung. Die Hemmung durch Zn⁺⁺ (0,001 u. 0,005 mg ZnCl₂/5 cm³) konnte durch 2 mg *L-Glutamat* oder 10 mg I aufgehoben werden. Es wird gefolgert, daß die durch Grossowirtz (l. c.) beobachtete Hemmwirkg. auf Verunreinigungen des verwendeten I zurückzuführen ist. (J. biol. Chemistry 176. 1473–74. Dez. 1948. Sheffield, Univ., Med. Research Council Unit for Cell Metabolism, Department of Biochemistry.)

IRRGANG. 4310

B. T. Bornstein und H. A. Barker, *Die Ernährung von Clostridium kluveri*. Für *Cl. kluveri* wird folgende vollsynthet., sehr gutes Wachstum ermöglichende Nährlg. angegeben: 0,8 g A., 0,8 g krist. Na-Acetat, 2,5 cm³ mol.-Phosphatpuffer p_H 7,0, 50 mg (NH₄)₂SO₄, 20 mg krist. MgSO₄, 1 mg krist. CaSO₄, 0,5 mg krist. FeSO₄, 0,25 mg krist. MnSO₄, 0,25 mg krist. Na₂MoO₄, 3 γ Biotin, 5 γ *p-Aminobenzoensäure*, 50 mg Na-Thioglykolat, 10 mg NaCO₃, 100 cm³ dest. Wasser. Thioglykolat kann durch 20 mg krist. Na₂S ersetzt werden, Acetat durch Propionat oder, weniger vorteilhaft, durch Butyrat. A. ließ sich durch Propyl- oder Butylalkohol, Lactat oder Pyruvat nicht ersetzen. *Cl. kluveri* greift Glucose, Brenztraubensäure oder andere gebräuchliche Gärungssubstrate nicht an. CO₂ wird während des Wachstums verbraucht u. geht nach Verss. mit C¹⁴O₂ zu wenigstens 70% in die Zellsubstanz ein; nichts oder fast nichts davon findet sich in den Fettsäuren, den Hauptprod. der Gärung. — Die Verwendung des obigen synthet. Mediums erleichtert die Isolierung von *Cl. kluveri* aus natürlichen Vorkommen (dunkler Schlamm) sehr; zur Eliminierung von sulfatreduzierenden u. CH₄-bildenden Bakterien wird weitgehender Ersatz des Sulfats durch Chlorid u. Red. des Carbonatgeh. auf 1 mg pro 100 cm³ empfohlen. (J. Bacteriol. 55. 223–30. Febr. 1948. Division of Plant Nutrition, Univ. of California, Berkeley.)

FRANKE. 4310

J. L. Karlsson, B. E. Volcani und H. A. Barker, *Die Ernährungsbedürfnisse von Clostridium acetivum*. *Cl. acetivum*, ein Bodenanaerobier, der aus CO₂ u. H₂ Essigsäure zu synthetisieren vermag, kann in einer Nährlg. definierter Zus. anaerob gezüchtet werden. Sie enthält in 100 cm³ dest. W. (in mg): 200 K₂HPO₄, 100 (NH₄)₂SO₄, 50 MgSO₄ · 7 H₂O, 1,5 CaSO₄, 0,25 FeSO₄ · 7 H₂O, 0,05 MnSO₄ · 4 H₂O, 0,05 Na₂MoO₄ · 2 H₂O, 50 Thioglykolat, 1000 Na₂CO₃, 1000 Glucose, 100 säurehydrolysiertes, vitaminfreies Casein, 0,001 Biotin, 0,1 Pyridoxamin, 0,2 Ca-Pantothentat; p_H-Einstellung (mit HCl) auf 7,8. Caseinhydrolysat kann durch 40 mg Glutaminsäure ersetzt werden, wodurch jedoch das Wachstum langsamer u. schwächer wird. (J. Bacteriol. 56. 781–82. Dez. 1948. Division of Plant Nutrition, Univ. of California, Berkeley.)

FRANKE. 4310

Jindra Málkova und Ivan Málek, *Die Entwicklung von Tuberkelbakterien auf Nährböden mit Tween 80-Zusatz*. Es wurde das Wachstum von Tuberkelbakterien auf synthet.

Nährmedien (KIRSCHNER, DUBOS) in Ggw. von Tween 80 (I), das die Entw. begünstigt u. in Verb. mit verschied. anderen Substanzen untersucht. Aus I freiwerdende Ölsäure, übt, besonders bei geringen Inoculatmengen, eine tox. Wrkg. auf die Zellen aus, die durch *Ascitesfl.* teilweise, durch rohe *Serumalbumine* (Ggw. von *Lipase!*) nicht unterdrückt wird. *Eialbumin* wirkt, auch bei kleineren Inoculaten, günstig. *Cholesterin* zeigt einen gewissen, jedoch unzureichenden Entgiftungseffekt. Die entgiftende Wrkg. des von DUBOS angegebenen *krist. Albumins* wird annähernd auch durch *lösl. Stärke* (1%) erzielt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1049—53. Aug. 1948. Prague, Univ. Charles IV, Inst. de microbiol. et d'immunol.) K. MAIER. 4310

A. Andrejew, *Die Verwertung einiger stickstoffhaltiger Substanzen durch Oxydation seitens des Koch'schen Bacillus*. Es wurde der Verbrauch (Oxydation) verschied. *Aminosäuren* (I) u. anderer N-haltiger Verbb. durch Suspensionen von Tuberkelbakterium (virulenter Stamm H 512, Typus hum.), die durch Übertragung in ein Hungermedium (II, isoton. Lsg., mit oder ohne Phosphatpuffer) von Reservestoffen weitgehend befreit waren, im WARBURG-App. untersucht. *Glykokoll* (III) u. Sarcosin, als einzige C-Quellen, steigerten die Atmungsintensität, die unter sonst gleichen Bedingungen der mit *Glukose* (IV) erzielten nur um 10—20% nachstand. In Ggw. von III kann ein gewisses Wachstum der Bakterien erfolgen, das in diesem Fall als C-Quelle dient. *Arginin* (V) senkt die Atmung, während die meisten anderen I in II keinen merklichen Einfl. erkennen lassen. In Ggw. einer C-Quelle u. von überschüssigem V (1%) findet in SAVTON-Nährlg. eine mäßige Stimulierung des Gasaustausches ohne Erhöhung des Respirationsquotienten (0,84) statt. *Methylacetamid*, *Acetanilid*, *Triäthanolamin* u. *Cadaverin* beeinflussen Q_{O_2} in schwach negativem Sinne, während NH_4 -Lactat die Atmung verdreifacht. 1% gereinigtes Rinderserumalbumin bzw. 1% IV steigern in II Q_{O_2} um 33,5 bzw. 21%. Die in II noch eine Zeitlang bestehende, wenn auch abnehmende Atmung (Q_{O_2} ca. 0,7) deutet auf eine Oxydation von Fetten hin, die den körpereigenen Lipiden entstammen. Diese „Autoernährung“ ermöglicht den Bakterien, monatelang der Entziehung der Nährstoffe zu widerstehen. (Ann. Inst. Pasteur 74. 464—77. Juni 1948. Inst. Pasteur, Laborr. de Recherches sur la tuberculose.) K. MAIER. 4320

B. Nisman, M. Raynaud und G. N. Cohen, *Untersuchung der Reaktion von Stickland. A., Acetaldehyd, Brenztraubensäure u. Glucose* können bei der Desaminierung von *Glycin* (I) durch *Cl. sporogenes*-Suspensionen als H-Donatoren an Stelle von Aminosäuren dienen. Mit Na-Lactat, Na-Formiat u. Na-Succinat erfolgt keine Desaminierung von I. Die Rk. von STICKLAND erfolgt auch bei folgenden streng anaeroben Organismen, die mit Ausnahme von *Cl. butyricum* proteolyt. wirken: *Cl. flabelliferum*, *Cl. histolyticum*, *Cl. saprotoxicum*, *Cl. sordellii*, *Cl. bififormans*, *Cl. acetobutylicum*, *Inf. indolicus* u. *Cl. butyricum*, während *Cl. saccharobutyricum*, *Cl. jodophilum*, *Pl. tetani*, *Pl. tetanomorphum*, *Inf. teras* u. *W. perfringens*, die ebenfalls streng anaerob sind, jedoch nicht proteolyt. wirken, die Rk. nicht zeigen. Ebenso erfolgt sie nicht im Stoffwechsel der Aeroben *E. coli*, *St. aureus*, *P. vulgaris* u. *Klebsiella pneumoniae*. In den Kulturen der untersuchten Anaerobier wurden papierchromatograph. Glutaminsäure, Asparaginsäure u. Alanin nachgewiesen. (Ann. Inst. Pasteur 74. 323—27. April 1948. Inst. Pasteur, Annexe de Garches.) Service des Anaérobies.) K. MAIER. 4320

Albert-Jean Rosenberg, *Der Stoffwechsel von Glucosamin. Steigerung der Sauerstoffabsorption und die Abspaltung von Ammoniak durch E. coli in Gegenwart von Azid*. Suspensionen gewaschener *E. coli*-Bakterien in 0,1 mol. Phosphatpuffer (I) (pH 6,5) verbrauchen in Ggw. von *Glucosamin* (II) im WARBURGapp. 1,5 O_2 je Mol II. Die Hälfte des II-N erscheint als NH_3 ; Q_{O_2} 200; Respirationsquotient 0,90. Die O_2 -Aufnahme ist gegen 0,02 mol. NaF, gegen 0,01 mol. Na-Malonat oder 0,002 mol. H_2S unempfindlich; sie wird zu 80% durch 0,002 mol. $AsO_3^{''}$, zu 100% durch 0,004 mol. KCN gehemmt. In Ggw. von 0,004 mol. NaN_3 steigt die O_2 -Absorption von 80 auf 95% (2,75 Mol O_2 je Mol II) u. die NH_3 -Bldg. von 70 auf 90%; Q_{O_2} 388; QR 0,86. Anaerob wirkt NaN_3 nicht auf die Dehydrierung, hemmt aber die Desaminierung vollkommen. Mit Glyoxalinpuffer (III) ohne NaN_3 sind absorbierte O_2 - u. gebildete NH_3 -Mengen ebenso groß wie bei I mit NaN_3 . Anaerob wird in III I nicht desaminiert. *E. coli* kann aerob I auf 2 verschied. Wegen, je nachdem ob NaN_3 anwesend ist oder nicht, abbauen, im ersteren Falle wahrscheinlich ohne Phosphorylierung, da diese durch NaN_3 gehemmt wird. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 1751—53. 24/5. 1948.) K. MAIER. 4320

R. Y. Stanier, *Die Oxydation aromatischer Verbindungen durch Fluorescenten der Pseudomonas-Gruppe*. 22 Stämme von Fluorescenten der *Pseudomonas*-Gruppe von denen 3 als *Ps. pyocyanea*, *Ps. chlorographis* u. *Ps. fluorescens* identifiziert werden konnten, wurden auf einem Mineralsalz-Agar gezüchtet (2% Agar, 0,1% NH_4NO_3 , 0,1% K_2HPO_4 , 0,05% $MgSO_4$, pH 7,2) dem verschied. organ. Verbb. als einzige C-Quelle zugegeben wurden. Die Verwertung dieser Verbb. erfolgte durch adaptive, streng spezif. Enzym-

systeme. *Benzoate* (I) wurden von 20 Stämmen verwertet, *p-Oxy-I* von 21 Stämmen, während die entsprechenden *o- u. m-Verbb.* nur von je einem Stamm als C-Quelle verwendet werden konnten. Die vollständige simultane Adaptierung an mehrere organ. Substanzen ist nur dann möglich, wenn diese Substanzen Glieder einer normalen Reaktionskette sind, wie z. B.: *Mandelsäure-Benzoylameisensäure-Benzaldehyd* (II)-*Benzoessäure*. Für *Phenol*, *p-Oxy-II* u. *Phenyllessigsäure* bestehen eigene Fermentsysteme. — Eine auswählende Rk. zwischen opt. Isomeren wurde nicht beobachtet. (J. Bacteriol. 55. 477—94. April 1948. Berkeley, California, Univ., Department of Bacteriol.)

IRRGANG. 4320

Mary B. Houlahan und Herschel K. Mitchell, *Der Beweis für die Verknüpfung des Stoffwechsels von Lysin, Arginin und Pyrimidinen bei Neurospora*. An den Pyrimidinmangelmutanten *pyr 3a* u. *pyr 3a—s* konnten Vff. früher (Proc. nat. Acad. Sci. USA 33. [1947.] 223) zeigen, daß eine Beziehung zwischen dem Stoffwechsel von *Arginin* (I) u. *Lysin* (II) u. *Pyrimidinderiv.* (III) bei *Neurospora* besteht. Dieser Zusammenhang wird jetzt dadurch bestätigt, daß die II-Mangelmutanten *ly3* u. *ly4 III* im Kulturmedium anhäufen, während die Mutanten *ly1* u. *ly2* das nicht tun. Aus 15 Litern Kulturfl. von *ly3* wurde durch Adsorption an Norit, Elution mit 10%ig. Anilinslg., Fällung mit AgNO_3 u. Zerlegung des Nds. mit H_2S *Uracil* isoliert, F. (Zers.) 335° (korr.), gleiches UV-Absorptionsspektr. u. gleiche biol. Aktivität für *Neurospora pyr 3a* wie ein Präp. anderer Herkunft. Daneben ist in den Filtraten noch eine verwandte Verb. von stärkerer biol. Aktivität enthalten; das UV-Absorptionsspektr. in InNaOH u. InHCl spricht für *Uridin*. — Zur weiteren Klärung wurde der Nährstoffbedarf von Doppel- u. Tripelmutanten mit den Genen *ly1* bzw. *ly3*, *pyr 3a* u. *s* untersucht u. tabellar. dargestellt. Abweichend vom Verh. der Einzelmutanten sind folgende Befunde: *ly1—s* kann nicht wie *ly1* mit α -*Aminoadipinsäure* (IV) allein statt II wachsen, sondern braucht dazu noch I, Citrullin (VI) oder Ornithin (V). *Ly1—pyr 3a* kann IV nur verwenden, wenn etwas II vorhanden ist. *ly3—pyr 3a—s* benötigt außer II u. III noch I zum Wachstum. Diese Mutante ähnelt im Nährstoffbedarf der I-Mangelmutante Nr. 36703, da weder VI noch V I ersetzen kann u. beide Stämme durch II gehemmt werden. — Ein Schema für die Stoffwechselvorgänge läßt sich noch nicht aufstellen. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 34. 465—470. Okt. 1948. Pasadena, California Inst. of Technology, Kerckhoff Labor. of Biology.) P. KARLSON. 4320

James B. Evans, *Untersuchungen an Staphylokokken unter besonderer Berücksichtigung der koagulase-positiven Typen*. Zur Prüfung auf Koagulase (I) wurde eine 3,3%ig. wss. Lsg. von Difco-Koagulase-Plasma mit 2 Tropfen einer 24std. Staphylokokken-(II)-Kultur in Rinderbouillon 24 Std. bei 35° inkubiert u. auf Koagulation geachtet. Die 19 untersuchten I-positiven II-Stämme (aus klin. Infektionen, Nahrungsmittelvergiftungen u. gefrorenen Nahrungsmitteln) stellten eine ziemlich homogene Gruppe dar. Sie konnten von den 66 untersuchten I-negativen II-Stämmen (aus gefrorenen Nahrungsmitteln) durch ihre Fähigkeit, Mannit auch unter anaeroben Bedingungen zu vergären, u. ihr Vermögen, in einem synthet. biotinfreien Medium zu wachsen, abgetrennt werden. Unter den I-negativen II wurden 6 Stämme gefunden, die Pantothenensäure, u. 2, die Pyridoxin zum Wachstum benötigten. Diese Bedürfnisse scheinen unter II ziemlich einzeln dazustehen. (J. Bacteriol. 55. 793—800. Juni 1948. Labor. of Bacteriol., Coll. of Agriculture, Cornell Univ., Ithaca, New York.) FRANKE. 4320

Mary Barber, B. W. L. Brooksbank und G. A. D. Haslewood, *Abbau von Harn-glucuronid durch Bakterien*. Vff. haben versucht, festzustellen, welche Organismen die anscheinend vollständige Zerstörung von Pregnandiol-ähnlichen *Glucuroniden* (I) im nicht konservierten menschlichen Harn verursachen. Zahlreiche gewöhnliche Bakterien waren wirkungslos. Gewisse Stämme von *Staphylococcus albus* (II) zerstörten sowohl I als auch zugegebenes *Pregnandiolglucuronid-Natrium* beim Wachstum auf sterilen glucuronidhaltigen Harn. Die Wrkg. scheint nicht nur auf einer Hydrolyse zu beruhen, da nicht immer *Glucuronsäure* als Hydrolyseprod. nachweisbar war. Es ist noch nicht erwiesen, ob auch andere Bakterien an dem Abbau von I beteiligt sein können. II gelangt als Verunreinigung bei der üblichen Sammlungsmeth. in den Harn. (Nature [London] 162. 701—02. 30/10. 1948. London, Brit. Postgraduate Med. School u. Guys Hosp., Med. School.) CARLS. 4320

J. L. Karlsson und H. A. Barker, *Beweis gegen das Auftreten eines Tricarbonsäure-cyclus bei Azotobacterium agilis*. Die an der Substratoxydation beteiligten Enzyme von *Azotobacter. agilis* sind im allgemeinen adaptiv, d. h., sie werden nur gebildet, wenn das entsprechende Substrat vorhanden ist oder während des Wachstums gebildet wird. Das Vorhandensein einer Rk.-Meth. von der α -*Ketoglutar Säure* über *Bernsteinsäure* (I), *Fumarsäure*, *Äpfelsäure* u. *Brenztraubensäure* (II) zur *Essigsäure* (III) wird gestützt durch die Tatsache, daß jede der anderen Oxydationsstufen die Anpassungsfähigkeit an alle weiter oxydierten Verbb. hervorruft. Aber da die niederen Stufen nicht das Anpassungsver-

mögen an die höheren Verbb. verursachen, wie es die Tricarbonsäurecyclustheorie erfordert (WOOD 1946), kann der Cyclus die II- oder III-Oxydation in diesem Organismus nicht bewirken. Hierfür spricht auch, daß I- u. Oxalacetat-Bldg. aus III auch mittels ¹⁴C-Markierung nicht nachgewiesen werden kann. Es muß also einen anderen Mechanismus für den Acetatabbau geben. (J. biol. Chemistry 175. 913—21. Sept. 1948. Berkeley, Univ. of California, Div. of Plant Nutrition.) CARLS. 4320

Walter Goeters, *Die experimentelle Meningokokkeninfektion der weißen Maus*. Durch intraperitoneale Mucin (I)- u. Eigelb (II)-Aktivierung ist die experimentelle Meningokokken-Infektion der weißen Maus möglich. Die II-Aktivierung ist der mit I überlegen. Diese Verff. können auch zur Best. des Virulenzgrades eines Meningokokkenstammes dienen. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 13—21. 1948. Düsseldorf, Med. Akademie, Klinik f. Kinderheilkunde.) DOERNER. 4325

Richard J. Hickey, *Eine Notiz über Störungen durch Reinigungsmittel beim Reihenverdünnungstest von Penicillin unter Verwendung von Bacillus subtilis*. Wurde zum Reinigen der verwendeten Reagensgläser „Calgonite“ (hauptsächlich aus Alkalisilicaten u. -hexametaphosphaten bestehend) benutzt, so traten trotz gründlichen Nachspülens mit W. bisweilen unregelmäßige bakteriostat. Effekte schon ohne Penicillinzusatz auf. Derartige offenbar auf einen anhaftenden Film des Reinigungsmittels zurückgehende Unregelmäßigkeiten wurden nicht beobachtet, wenn Reinigungsmittel vom Alkylsulfat-typus (z. B. „Duponol“) verwendet wurden. (J. Bacteriol. 55. 43—44. Jan. 1948. Terre Haute, Indiana, Research and Development Division, Commercial Solvents Corporation.) FRANKE. 4330

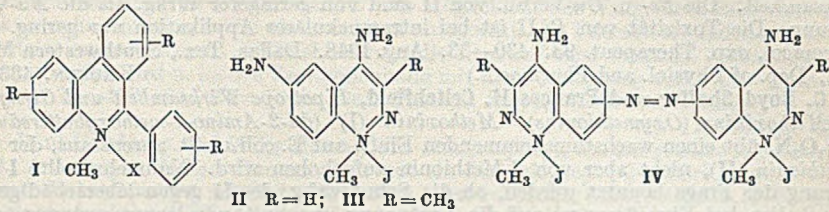
George H. Hitchings, Gertrude B. Elion und Henry Van der Werff, *Die Begrenzungen der Hemmungsanalyse*. Die von ROGERS u. SHIVE (C. 1949. II. 552) vorgeschlagene „Hemmungsanalyse“, nach der eine Substanz, wenn sie bei Zusatz zu einer durch einen Antimetaboliten gehemmten Bakterienkultur die Hemmung aufhebt, als n. Stoffwechselprod. anzusehen ist, führt häufig zu falschen Schlüssen. Das wird daran gezeigt, daß das Wachstum von Lactobacillus casei durch 5-Nitrouracil kompetitiv mit Pteroylglutaminsäure gehemmt wird u. daß diese Hemmung durch Bromuracil aufgehoben wird. (J. biol. Chemistry 174. 1037—38. Juli 1948. Tuckahoe, New York, Wellcome Res. Lab.) HESSE 4330

Tapio Savolainen, *Untersuchungen über die Wachstumshemmung gewisser anaerober Bakterienstämme durch organische Verbindungen*. 1300 chem. Verbb., davon ca. 99% organ., werden an 4 anaeroben u. 4 aeroben Bakterienstammes in Plattentesten auf Hemmwirkg. geprüft. Stoffklassen mit deutlicher Wirksamkeit waren: Nitroverbb., Farbstoffe, anorgan. Verbb., phenolähnli. Verbb., verschied. S-Verbb., Halogen-carbonsäuren, Alkaloide u. Aldehyde. Schwächer wirkten Carbonsäureanhydride, aliph. Carbonsäuren, Ketone u. Halogenverbb.; in den übrigen untersuchten Klassen kamen gelegentlich Verbb. mit deutlich ausgeprägter Wirksamkeit vor. Kohlenhydrate u. Verbb. mit der -CO-NH₂-Gruppe waren inaktiv. Im allg. erwiesen sich die anaeroben u. aeroben Stämme als nahezu gleich empfindlich, oder die aeroben waren etwas resistenter. Die Best.-Technik u. Berechnung der Aktivität von 25 Substanzen bei 27 Anaerobiern u. 21 Aerobiern wird beschrieben. (Ann. Med. exp. Biol. fenn., Suppl. 26. 3—177. 1948. Helsinki, Univ., Dep. of Serol. and Bacteriol.) K. MATER. 4330

N. H. Horowitz und Adrian M. SRB, *Wachstumshemmung bei Neurospora durch Canavanin und ihre Aufhebung*. l-Canavanin (I) aus der Jackbohne (*Canavalia ensiformis*) ist ein starker Wachstumshemmer für einige wilde *Neurospora*-Stämme. Das Wachstum der empfindlichsten Stämme wird bei einer Konz. von $5,55 \times 10^{-6}$ Mol I-Sulfat, (C₆H₁₂O₃N₄) · H₂SO₄, völlig, bei einem anderen Stamm teilweise, bei einem 3. gar nicht aufgehoben. Die Wrkg. ist innerhalb bestimmter Grenzen unabhängig von Temp. u. pH-Wert. Resistenz u. Empfindlichkeit scheinen genet. bedingt zu sein. Die Hemmung wird aufgehoben durch l-Arginin (II), bei einigen Stämmen auch durch l-Lysin (III) u. Methionin; die Racemate wirken halb so stark, lebensunwichtige Aminosäuren gar nicht. Der Antagonismus von I u. II beruht auf gegenseitiger Verdrängung, indem bei den empfindlichsten Stämmen etwa 3 Mol II zur Neutralisierung von 1 Mol I, bei weniger empfindlichen 0,3 Mol II nötig sind; III wirkt nur 1/4 so stark wie II. Der Mechanismus der Hemmungswirkg. von I ist noch ungeklärt. Die relative Immunität mancher Stämme spricht für das Vorliegen individueller Entgiftungsmöglichkeiten. Eine Störung der II-Synth. durch I erscheint ausgeschlossen. (J. biol. Chemistry 174. 371—78. Mai 1948. Pasadena, California Inst. of Technol., William G. Kerckhoff Labor. of Biol. Sciences.) SCHULENBURG. 4330

J. R. Keneford, E. M. Lourie, J. S. Morley, J. C. E. Simpson, J. Williamson und P. H. Wright, *Cinnolinderivate als Chemotherapeutica für Trypanosoma congolense-Infektionen* (Vgl. LOURIE, C. 1946. I. 1741.) Bei der Suche nach einfacheren Ersatz-

stoffen für die gegen *Trypanosoma congolense*-Infektionen wirksamen Phenanthridinium-Verbb. des Typs I (2R NH₂, das 3·RH) wurden quaternäre Salze von Mono- u. Diaminocinnolinen, -chinazolinen u. chinolinen hergestellt. Sie zeigten geringe oder keine trypanocide Wirkung. Zwei der Cinnolinderivv., die auf zwei verschied. Wegen gewonnen wurden, waren in reinem Zustand inakt., zeigten aber als Rohprod.



eine Wirkung. Es sind dies: 4,6-Diamino-1-methylcinnoliniumjodid (II), C₉H₁₁N₄J, F. 273—274° u. 3-Methyl-4,6-diamino-1-methylcinnoliniumjodid (III), C₁₀H₁₃N₄J·H₂O, F. 283—284° (Zers.). Die Wirksamkeit ist abhängig von den Bedingungen für die Red. der als Ausgangsmaterial verwendeten quaternären 6-Nitrosalze. Es erscheint möglich, daß die Wrkg. durch Azoverbb. des Typs IV hervorgerufen wird. (Nature [London] 161. 603—04. 17/4. 1948. Liverpool, School of Tropical Medicine; Warrington Yorke, Dep. of Chemotherapie.)

OFFE. 4330

K. C. Winkler und P. G. de Haan, *Über die Wirkung von Sulfanilamid*. 12. Mitt. Eine Gruppe nichtkonkurrierender Sulfanilamidantagonisten für *Escherichia coli*. (8. Vgl. C. 1944. I. 297; vgl. auch ANTONIE VAN LEUWENHOEK 9. [1943.] 115; Verss. mit *E. coli* u. *Salmonella typhimurium* zeigten, daß mit zunehmender Sulfanilamid (I)-Konz. nacheinander 4 Enzymsysteme gehemmt werden, wobei Methionin (II), Xanthin (III), Serin (IV) u. Pteroylglutaminsäure (V) die nichtkonkurrierenden Antagonisten der gehemmten Rkk. sind. V ist uns in Ggw. von II, III u. IV ein nichtkonkurrierender Antagonist. Mit diesen 4 Substanzen findet in Ggw. von 2000 mg I/Liter optimales Wachstum ohne Anwesenheit von *p*-Aminobenzoesäure (VI) statt. Jedoch erfolgt das Wachstum langsamer (72 Std.) als bei der Kontrolle (24 Std.). Normale Entw. wird jedoch in Abwesenheit von VI bei Ergänzung von II—V durch Valin erreicht, während Lysin oder Isoleucin weniger wirksam sind. Für Sulfathiazol, Sulfapyridin u. 5-Sulfa-2-methylpyrimidin ergibt sich die gleiche Reihenfolge der Antagonisten. II ist durch Na₂S, Cystein, Homocystein (VII) oder VII + Cholin nicht ersetzbar. Thymin kann an Stelle von V treten. Andere Purine, wie Adenin, Hypoxanthin u. Guanin vermögen I nicht im gleichen Maße wie III zu beeinflussen. Bei einer I-Konz. von 2000 mg/Liter wird das Wachstum von *E. coli* durch 3000 γ VI/Liter wiederhergestellt, so daß der antibakterielle Index I/VI 650 ist. II vergrößert diesen um das 10fache, II + III nochmals um das 3—10fache; II + III + IV steigern ihn auf 6 \times 10⁶. (Arch. Biochemistry 18. 97—107. Juli 1948. Utrecht, Univ., Labor. of Hygiene.)

K. MAIER. 4330

Anne Stewart Youmans, *Die Beziehung zwischen Alter der Bakterienkultur und Verzögerung der Sulfonamid-Bakteriostase*. Eine volle bakteriostat. Wrkg. von Sulfanilamid (I) gegen *Escherichia coli* wurde nur an älteren u. sich langsamer vermehrenden Kulturen beobachtet. Während der logarithm. Wachstumsphase wurde eine Verzögerung der I-Wrkg. beobachtet. (J. Bacteriol. 55. 503—15. April 1948. Chicago, Ill., Univ., Medical School, Department of Bacteriol.)

IRRGANG. 4330

W. E. van Heyningen, *Hemmung von aeroben sporenbildenden Bakterien durch Hämatin*. Durch Hämatin (I) (1:20000) werden gehemmt: *Bac. brev.*, lichenform., megather., alvei, coagul.; *Bac. subt.* wird partiell schon bei 1:500000, völlig bei 1:125000 gehemmt. Von vielen untersuchten Bakterien werden nur noch *Corynebact. diphth. mitis* u. *gravis*, *C. hofmanni*, *C. zerosis* gehemmt. Haematoporphyrin, Koproporphyrin III u. Mesoporphyrin wirken so gut wie nicht. — Gesamtblut, Erythrozyten u. hämolysiertes Blut (II) hemmen nicht, mit der Ausnahme, daß II in Ggw. von Trypsin hemmt. (Nature [London] 162. 114—15. 17/7. 1948. Oxford, Univ., Sir William Dunn School of Pathol.)

KLINGMÜLLER. 4330

Andres Goth und Fabian J. Robinson, *Chemotherapeutische Untersuchungen an einer Reihe von Dithiocarbamaten und deren Wismutverbindungen*. Es wurden geprüft: Na-Dimethyl- (I), Na-Diäthyl- (II), Na-bis-(2-Oxyäthyl)-, Na-Äthyl-*sek*-butyl-, Na-Morpholyl-, Na-Äthylisoamyl-, Na-Phenyläthyl- (III), Na-Dibenzyl-, Piperidin-1-piperidyl-dithiocarbamat (IV), Bi-I, Bi-II, Bi-III, Bi-IV, Bi-NH₄-Citrat u. Na-Bi-Thioglykolat. In-vitro-Hemmung auf Kulturen von *Staphylococcus aureus* in Konz. unter 1 mg/100 ml zeigten Na-I, Na-II, Piperidin-IV, Bi-I, Bi-II u. Bi-IV. In Ggw. von 10% Citratplasma

hemmten nur *Bi-I* u. *Bi-II* in Konz. von je 0,2 mg/100 ml das Wachstum von *St. aureus*. alle anderen Substanzen erst über 1 mg/100 ml. Experimentell mit *Pneumococcus* infizierte Mäuse zeigten nach 1—2 Injektionen von 500 mg/kg *Bi-II* intramuskulär Überlebensraten von 26—55%, während unbehandelte Tiere nur zu 0—16% überlebten. In vitro zeigte *Bi-II* auch gegen *Brucella melitensis*, *Mycobacterium* u. *Escherichia coli* hohe Wirksamkeit. Die *Fe-* u. *Cu-Verbb.* von II sind von geringerer Wrkg. als die *Na-Verbb.* Die Toxizität von *Bi-II* ist bei intramuskulärer Applikation nur gering. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 430—33. Aug. 1948. Dallas, Tex., Southwestern Med. Coll., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) KRUSEN. 4330

C. Boyd Shaffer und Frances H. Critchfield, *Lipotrope Wirksamkeit und Giftigkeit des Methoxinins (Oxymethionins)*. *Methoxinin* (I) (*d,l-2-Amino-4-methoxybuttersäure*), $C_5H_{11}O_3N$, übt einen wachstumshemmenden Einfl. auf *E. coli* u. *St. aureus* aus, der von *l-Methionin* (II), nicht aber von *d-Methionin* aufgehoben wird. Nunmehr sollte I zur Klärung der Frage benutzt werden, ob die Schutzwrgk. des II gegen leberschädigende Chemikalien bei Eiweißmangel auf die Ergänzung von Sulphydrylensystemen oder durch seine Rolle als lipotroper Faktor bedingt wird. Als Vorarbeit hierzu wird geprüft, ob I lipotrope Wirksamkeit besitzt u. giftig ist. An Ratten, die auf Eiweißmangeldiät gehalten wurden, konnte die lipotrope Wirksamkeit des I bestätigt werden. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die Giftigkeit des I so groß ist, daß die ins Auge gefaßten Verss. nicht durchgeführt werden können. (J. biol. Chemistry 174. 489—93. Juni 1948. Pittsburgh, Mellon Inst., Multiple Fellowship on Chem. Hygiene.) OFFE. 4330

Leah Bichowsky-Slomnitzki, *Die Wirkung aromatischer Diamidine auf das Bakterienwachstum*. 1. Mitt. *Der Wirkungsmechanismus*. Die *Verbb.* 4,4-Diamidino-(I)-diphenyläther, I-diphenylbenzyläther, I-diphenoxyäther, I-stilben (Stilbamidin) u. I-diphenoxypentan (Pentamidin) wurden im Reihenverdünstungstest an *Esch. coli* u. *Staph. aureus* auf antibakterielle Wrkg. geprüft. Die minimale mol. Konz., die im 48 Std.-Vers. noch Wachstum verhinderte, fiel in der obigen Reihenfolge der Stoffe bei *E. coli* von 2×10^{-4} auf 4×10^{-5} , bei *S. aureus* von 1×10^{-4} auf 1×10^{-5} . Obwohl unter gleichen Bedingungen *E. coli* gegenüber der wachstumshemmenden Wrkg. von Stilbamidin u. Pentamidin resistenter war als *S. aureus*, war der Konz.-Bereich bakteriostat. ohne baktericide Wrkg. im ersteren Falle enger als im letzteren. (J. Bacteriol. 55. 27—31. Jan. 1948. Jerusalem, Hebrew Univ., Department of Hygiene and Bacteriol.) FRANKE. 4330

Leah Bichowsky-Slomnitzki, *Die Wirkung aromatischer Diamidine auf das Bakterienwachstum*. 2. Mitt. *Der Antagonismus von Nucleinsäuren und Polyaminen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Viele komplexe Materialien wie Pepton, Fleischextrakt, saures Caseinhydrolysat, Marmit u. dgl. (Konz. 1—5%), nicht dagegen defibriniertes Blut oder Blutsrum (Konz. bis 10%) schwächer die wachstumshemmende Wrkg. von Diamidinen (I) gegenüber *E. coli* u. *S. aureus*. Von einer Anzahl wichtiger Metabolite zeigen nur die Nucleinsäuren (II) aus Hefe oder tierischen Geweben eine ähnliche antagonist. Wrkg., nicht hingegen Kreatin, Kreatinin, Guanidin, Arginin u. andere Aminosäuren sowie die Vitamine der B-Gruppe. Die Anti-I-Wrkg. der II wurde in einem weiten Konz.-Bereich der I beobachtet. Die Hemmung der Pentamidin-Wrkg. erfordert höhere II-Konz. (0,2—2%) als die der Stilbamidin-Wrkg. (0,05—0,3%). Hydrolysierte II zeigten den gleichen Effekt wie unbehandelte II. Mononucleotide (Adenylsäure u. Guanylsäure) hatten nur 1/20 der II-Wrkg., Adenosin u. Guanosin wie auch die Purinbasen u. Uracil waren wirkungslos. — Natürliche Polyamine (III) wie Spermin u. Spermidin üben in hoher Konz. (5×10^{-4} mol.) selbst antibakterielle Wrkg. aus, in niedriger zeigen sie Anti-I-Effekt. Die synthet. Prodd. Diäthylentriamin, Triäthylentetramin u. Tetraäthylpentamin haben diese Wrkg. nur gegen die niedrigsten I-Konzentrationen. Es wird angenommen, daß die I Stoffwechselstörungen der Zellnucleotide durch Bindung von Nucleinkörpern bewirken. Der Antagonismus der III scheint mit ihrer Konkurrenz um die gleichen Zellsubstanzen verknüpft zu sein. (J. Bacteriol. 55. 33—41. Jan. 1948.) FRANKE. 4330

Shigehiro Katsura, Kazuo Tamura, Shigehiro Hatori und Sadamasa Maeda, *Über die baktericide und entwicklungshemmende Wirkung von l-Rhodinsäure, d-Citronellsäure und Hinokitiol im Vergleich mit Caprinsäure und den ihr nahe verwandten Fettsäuren*. Die Arbeit umfaßt die Unters. über eine baktericide bzw. entwicklungshemmende Wrkg. von *l-Rhodinsäure* (I), *d-Citronellsäure* (II) u. *Hinokitiol* (III) auf Tuberkelbazillen in vitro; zum Vgl. wurden *Caprin-*(IV), *Undecyl-*(V), *Undecyl-*(VI) u. *Laurinsäure* (VII) untersucht. Zur Aktivitätsprüfung wurden Tuberkelbazillen mit Fettsäureemulsionen versetzt, dann ausgeimpft u. ihre Entw. beobachtet. Die stärkste Hemmwrgk. besitzt VII, dann folgen VI, IV u. V; I u. II wirken am schwächsten. In vitro schwach wirkende Säuren können in vivo starke Wrkg. besitzen. III besitzt eine vielfach stärkere Wrkg. als VII u. IV. Lokale Anwendung von I bei tuberkulösen Erkrankungen (Fistelbildg.; Pyothorax, Harnblasentb.) ist sehr aussichtsreich, mit I u. II ist kein nennenswerter Erfolg zu erwarten. (Tohoku

J. exp. Med. 49. 357—64. 11/10. 1948. [Orig.: deutsch.] Taiwan, Taihoku Kaiserl. Univ., Katsura-Naika Klinik.) GOEBEL. 4330

A. Guellin, *Bakterienauflösung durch Bakteriophagenfiltrat ohne Vermehrung der Phagenteilchen*. Der *Coli-dysenteriae* Bakteriophage C 16 (I) bewirkt nach Fixierung an das Bakterium die Auflösung von *B. coli* 36, ohne daß gleichzeitig eine Vermehrung von I erfolgt oder sich der I-Titer ändert. Die Möglichkeit der Wrkg. eines bakteriellen oder Bakteriophagenlysins, sowie einer anderen antagonist., im Filtrat vorhandenen Substanz erscheint ausgeschlossen. Vielleicht beruht die Lyse auf einer unspezif. Zellrk., die von I hervorgerufen wird u. keinen Zusammenhang mit der Vermehrung von I hat. (Ann. Inst. Pasteur 75. 472—84. Nov. 1948. Inst. Pasteur, Service du Bactériophage.)

K. MAIER. 4331

Paul Hauduroy und Willy Rosset, *Ein Bakteriophage, welcher gewisse Mycobakterien löst*. Aus einigen Gramm Gartenerde wurde ein Bakteriophage (I) isoliert u. gegen 70 verschied. Bakterienarten getestet. 14 wurden total gehemmt, 8 nur teilweise, u. 50 blieben resistent. I wird bei 70° zerstört. Er wächst am besten in gewöhnlicher Bouillon. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 917. 3/11. 1948.) KORTE. 4331

Pierre Goret, Louis Joubert, Fernand Boyer, Françoise Grumbach und Emile Arquie, *Über die Extraktion eines Antibiotikums aus dem Mycel von Actinomyces griseus. Die Wirksamkeit in vitro und in vivo*. Aus dem Mycel eines Stammes von *Actinomyces griseus* wurde mittels Trichloressigsäure (I) eine antibiot. wirksame Substanz extrahiert (C. 1948. II. 1426). Der I-Auszug erwies sich *in vitro* als wirksam gegen: *Streptococcus* (8,3; 8,3), *Staphylococcus aureus* (OXFORD-Stamm; 8,3; 8,3), *Diplococcus pneumoniae* (8,3; 8,3), *Corynebacterium diphtheriae* (3,33; 5), *Escherichia coli* (5; 6,25), *Klebsiella pneumoniae* (1,25; 1,11) u. *Mycobacterium tuberculosis* (Stamm B.C.G.; 0,14; 0,14), wobei die Zahlen die hemmende Grenzdosis des Rohextrakts u. einer *Streptomycin*(II)-Lsg. (MERCK.) in Einh./cm³ angeben. Der I-Extrakt kann in der für die Wiedergewinnung von II aus Urin beschriebenen Weise konz. u. gereinigt werden. Die Aktivität *in vivo* wurde an Mäusen, die mit *Klebsiella pneumoniae* infiziert waren, geprüft. Das Ergebnis war das gleiche wie bei den mit II behandelten Tieren. Die antibiot. Substanz aus dem Mycel gleicht demnach II, das aus der Kulturfl. von *A. griseus* erhalten wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2011—13. 14/6. 1948.) K. MAIER. 4340

Odd A. Wager, *Über die Fähigkeit thermophiler Bakterienstämme zur Bildung antibiotischer Substanzen*. Die Unters. der antibiot. Eigg. von 16 obligat. thermophilen, aus Schimmel u. Dung isolierten Bakterienstämmen, sowie von 4 fakultativ thermophilen, aus Käse bei *Salmonella paratyphi B*, *Escherichia coli*, *Corynebacterium diphtheriae* (*mitis*), *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus haemolyticus*, *Sarcina lutea* u. *Azotobacter chromococcum* ergab, daß die obligat. thermophilen Keime gegenüber den Testbakterien sich weder bakteriostat. noch bakteriolyt. zeigten, während alle fakultativ thermophilen eine Substanz mit bakteriolyt. Wrkg. auf *S. lutea* bildeten. Ein fakultativ thermophiles Bakterium bildete ferner eine Substanz mit bakteriolyt. Wrkg. auf *Str. haemolyticus*, ein anderes eine solche mit bakteriolyt. oder bakteriostat. Wrkg. auf *Str. haemolyticus*. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 26. 119—25. 1948. Helsinki, Univ., Dep. of Serol. and Bakteriolog.) K. MAIER. 4340

Robertson Pratt und Jean Dufrenoy, *Cytochemische Mechanismen der Penicillinwirkung*. 6. Mitt. *Der Einfluß von Kobalt auf die optimale bakteriostatische Penicillinkonzentration*. (5. vgl. J. Bacteriol. 55. [1948.] 525.) Die Ggw. von Spurenkonz. von Co im Kulturmedium senkt die zur Hemmung der Vermehrung von *Staph. aureus* erforderliche Penicillin(I)-Konz. merklich. Die I-Teste erfolgten nach der Reihenverdünnungsmeth. u. wurden durch die Endpunktsbest. mittels geeigneter r_H- u. p_H-Indikatoren ergänzt. Mkr. Unters. der Zellen zeigte bei den Verss. mit u. ohne Co die gleichen morpholog. u. cytochem. Veränderungen, nämlich Neigung zur Bldg. streptokokkenähnlicher Ketten geschwollener Zellen, die sich schließlich in diplokokkenartige Formen auflösen. Bei Behandlung mit Vitalfarben erfolgt eine bipolare Anfärbung im Gegensatz zur n. Speicherung im zentralen vakuolären Zellmaterial. Es existiert eine optimale I-Konz., ober- u. unterhalb derselben die Hemmung der Zellaktivität weniger stark ist. Eine solche optimale Konz. wurde auch in Testen mit dem 9-Aminoacridinsalz von I bei *Bacillus subtilis* gefunden. Die die I-Grenzkonz. erniedrigende Wrkg. von Co bei der Bakteriostatose *in vitro*, möglicherweise auch *in vivo*, beruht vielleicht auf Bldg. von Komplexen unter Mitwrkg. von SH-Gruppen. Verss. mit Ir, Fe, Zn, Cr, Cd, Li, Cu, Ag, Au u. Bi zeigten, daß Co eine Sonderstellung einnimmt. (J. Bacteriol. 55. 727—38. Mai 1948. San Francisco, Univ. of California, Coll. of Pharmacy, Med. Center.) K. MAIER. 4340

F. Gros, M. Macheboeuf und Ulf Rambech, *Die Wirkung der Antibiotica auf den Eiweißstoffwechsel der Bakterien*. 2. Mitt. *Untersuchungen über den Aminosäurestoffwechsel*. (1. vgl. C. 1948. E. 1277.) *Penicillin* (I) u. *Streptomycin* (II) beeinflussen die Desaminie-

rung der Aminosäuren (III) durch *Clostridium sporogenes* u. *Cl. saccharobutyricum* nicht. *Tyrothricin* (IV) stört die direkte Desaminierung der α -NH₂-Gruppe nicht, verhindert jedoch die Abspaltung von NH₃ aus der Guanidgruppe von Arginin. *Tyrocidin* (V) zeigt die gleiche Wrkg., während *Gramicidin* unwirksam ist. I, II u. IV hemmen die STICKLAND-Rk., d. h. die gekoppelte Desaminierung zweier III, wobei eine als H-Donator, die andere als H-Akzeptor fungiert. Jedoch sind die Rk.-Mechanismen verschieden: I u. II wirken auf die *Alanindehydogenase* nicht, während IV diese stark hemmt. I u. II scheinen die H-Übertragung zu beeinflussen, während V auf die Dehydrierung des H-Donators einwirkt. Auf die NH₃-Fixierung durch *Clostridium*-Suspensionen in Ggw. von *Brenztraubensäure* (VI) sind I u. II ohne Wrkg., während sie durch IV aktiviert wird. IV hemmt die Umwandlung von VI in *Acetylphosphat* stark, dagegen sind I u. II hierauf ohne Einfluß. (Ann. Inst. Pasteur 75. 446—57. Nov. 1948.) K. MATER. 4340

John W. Klimek, Chester J. Cavallito und John Hays Bailey, *Gegenüber verschiedenen Antibiotica induzierte Resistenz von Staphylococcus aureus*. Durch Kulturpassagen von *St. aureus* 209 P (ATTC 6538 P) in Medien, die die gerade noch verträgliche Konz. versch. Antibiotica enthielten, wurden folgende Ergebnisse gezeitigt: Gegenüber *Penicillin*-(I) nahm die Resistenz nach 64 Passagen um das 20000-fache, nach weiteren Passagen um das 80000-fache zu. Hierbei gingen die fermentativen Prozesse ständig zurück u. kamen beim Erreichen 20000-facher Resistenz völlig zum Stillstand: Die Pigmentation verschwand, die Hämolyse wurde verzögert, die Koagulierungs-Rk. verlief negativ. Die Kultur wurde pleomorph, gramnegativ u. zeigte Übergänge von der Kokken- zur Kokkenbacillen- u. diphteroiden Form. — Gegenüber *Streptomycin* (II) stieg die Resistenz wie bei I auf das 80000-fache. Bis auf die merkbar verzögert verlaufenden fermentativen Prozesse blieben im Gegensatz zu I Morphologie u. Färbbarkeit unverändert. Gegenüber dem wirksamen Prinzip von *Asarum canadense* (III) stieg die Resistenz nach 16 Passagen etwa auf das Doppelte. Mit ähnlichen Erscheinungen wie bei I beobachtet. — Gegenüber *Gliotoxin* (IV) stieg die Resistenz nach 32 Passagen auf das 10fache, gegenüber dem *Pyocyanin* (V) nach 20 Passagen auf das 3 $\frac{1}{2}$ -fache. Die gegenüber den Wirkstoffen von *Allium sativum* (VI) u. *Arctium minus* (VII) beobachtete Resistenz war gering. Unbeeinflusst blieb die Empfindlichkeit gegenüber *Aspergillus*säure u. HgCl₂. — Die bei IV, V, VI u. VII eintretenden Veränderungen entsprachen etwa den bei II beobachteten. Bis auf II riefen alle anderen Antibiotica nach Auslösung einer bestimmten Resistenz im weiteren Ansteigen große Resistenzschwankungen hervor, in bes. Maße auch gleich beim Beginn der Vers. das IV. — Rückpassagen mit wirkstofffreien Medien: Die gegen I 20000-fach resistenten Keime gewannen innerhalb der ersten 10 Rückpassagen ihre typ. morpholog. u. fermentativen Eigg. zurück, wurden grampositiv u. gleichmäßig abnehmend resistent. In den folgenden Passagen verzögerte sich die Resistenzverminderung derart, daß erst nach insgesamt 64 Passagen n. Empfindlichkeit herrschte. Die gegen I 80000-fach resistenten Keime blieben in einigen Verss. nach 40 Passagen unverändert resistent, in anderen konnte verminderte Resistenz u. Rückkehr zu n. morpholog. u. biochem. Eigg. beobachtet werden. Die Regenerierung der II-resistenten Keime war unsicher, im ganzen sehr gering. Die IV-resistenten Keime verhielten sich ähnlich wie die I-resistenten. Die gegen V u. VI resistenten Keime waren nach 22 bzw. 48 Passagen völlig regeneriert. Die Regenerierbarkeit der anderen Keime wurde nicht untersucht. — Die gegenüber I bis zu 20000-fach resistenten Keime zeigten gegenüber II keine, die stärker I-resistenten Keime eine 30—40-fache II-Resistenz. Umgekehrt zeigten die II-resistenten Keime gegenüber I etwa 20-fache Resistenz. Bringt man die erzielten Unters.-Ergebnisse in Beziehung zu dem Verh. der geprüften Stoffe gegenüber SH-Verbb., so fällt auf, daß die mit letzteren reagierenden durchweg hohe Resistenz, zum Teil in irreversiblen, morpholog. u. biochem. Veränderungen auszulösen vermögen, die anderen dagegen wenig oder gar nicht. (J. Bacteriol. 55. 139—45. Febr. 1948.) C. O. LAUBSCHAT. 4340

W. Dexter Bellamy und John W. Klimek, *Eigenschaften penicillinresistenter Staphylokokken*. Gegenüber 1—4 mg *Penicillin*-(I) pro cm³ resistente Stämme, behielten diese Resistenz sowohl nach 60 Passagen durch Medien entsprechender I-Konz., als auch nach 54 Passagen durch I-freie Medien bei. Ihr Stoffwechsel war tiefgreifend gestört u. geändert. Von gebotenen Kohlenhydraten vermochten sie lediglich die Glucose, nicht aber die Saccharose, Lactose, Galaktose, Maltose u. Mannit zu Säuren abzubauen. Sie wuchsen weder in 6,5% NaCl-haltigen Medien, noch reduzieren sie *Nitrate*. Im Gegensatz zu den Eigg. des Elternstammes (209 P) erzeugten sie in *Nicotinsäureamid* (II) freien Medien II in für ihr Wachstum ausreichender Menge, quantitativ der II-Produktivität von *B. subtilis* S₂ entsprechend, die von *E. coli* 41 57 um das 6-fache übertreffend. Desgleichen von den Eigg. des Elternstammes abweichend bilden sie in I-haltigen, nicht aber I-freien Medien extracelluläre *Penicillinase*. Die morpholog. Veränderungen entsprachen den im vorst. Ref. bezeichneten. Mehrere Passagen durch eine *Glucose*, *K₂HPO₄*, II, *Thiamin* u.

0,05% Hefeextrakt enthaltendes Nährmedium vermochten die resistenten Stämme bzgl. ihrer physiol.-chem. Eig., ihrer Färbbarkeit, Morphologie u. I-Empfindlichkeit fast völlig zu regenerieren. Zur Deutung der die tiefgreifende Veränderung wie auch die Regeneration der Staphylokokken bewirkenden Umstände stehen, bisher unentschieden, die Möglichkeit der Anpassung, sowie der spontanen u. der induzierten Mutation zur Diskussion. (J. Bacteriol. 55. 153—60. Febr. 1948. New York, Sterling-Winthorp Res. Inst.)

C. O. LAUBSCHAT. 4340

R. Raus und J. Van der Cruys, *Das Verhalten einiger Staphylokokkenstämme gegenüber den Bakteriophagen und Penicillin*. Die Unters. von 15 Staphylokokkenstämmen auf das Verh. gegenüber dem Antistaphylokokkenphagen (I) u. Penicillin (II) ergab, daß 10 I-empfindlich waren u. 14 durch 0,02 E. II/cm³ gehemmt wurden. Der I-resistente Stamm entwickelte sich in Ggw. von 10 E. II/cm³ u. war anscheinend prim. resistent, bildete jedoch keine Penicillinase. 2 mit Hilfe abgetöteter Kulturen I-empfindlicher bzw. -resistenter Staphylokokken erhaltene Antistaphylokokkenserien (Kaninchen) ergaben auf Grund der Agglutinationsverss. zwischen den empfindlichen u. zwischen den resistenten Stämmen keine antigene Identität. Die beiden Seren schützten die Staphylokokken gegen die lyt. I-Wrkg., so daß n. Entw. der Keime in Ggw. von I erfolgte. N. Serum verhinderte die I- u. II-Wrkg. nicht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1068—69. Aug. 1948. Louvain, Univ., Labor. de Bactériol.)

K. MAIER. 4340

A. J. Shanahan und F. W. Tanner, *Weitere Studien über die Morphologie von Escherichia coli unter Einwirkung von Penicillin*. 24 Stämme von *Escherichia coli* wurden verschied. Penicillin(I)-Konz. ausgesetzt. Alle Stämme bildeten unter I-Einw. fusiforme Zellen. (J. Bacteriol. 55. 537—44. April 1948. Urbana, Ill., Univ., Department of Bacteriol.)

IRRGANG. 4340

Robert Tulasne, Roger Vendrely und Raymond Minck, *Bakterienkerne und Streptomycin*. Eine 24 Std.-Kultur von Colibakterien wurde auf Agar, der die halbe letale Dosis Streptomycin (I) enthielt, geimpft u. der Entwicklungsverlauf untersucht. Nach der Latenzphase setzte nicht die n. exponentielle Wachstumsphase ein; Teilungen waren selten. Nach ca. 5 Std. traten neben n. aussehenden Zellen solche n. Breite, aber 2—3-facher Länge auf. Sie enthielten häufig 2 längliche Kerne u. an einem oder beiden Enden eine Art Vakuole, die nicht nach GIEMSA färbbar ist. Ferner erschienen vereinzelt Zellen n. Aussehens, deren Basophilie des Kernes teilweise verlorengegangen war. Bei Behandlung mit Ribonuclease verloren diese Zellen die Basophilie vollständig. Bei höheren I-Konz. erschienen nach 6—10 Std. außerdem runde oder ovale Gebilde (meist < 1 μ) vom Aussehen einer Einzelspore, die ein kleines, leicht basophiles Zentralkörperchen aufwiesen. Die I-Wrkg. auf Bakterien erscheint nach diesen Befunden grundsätzlich von der des Penicillins verschied. zu sein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1012—14. Aug. 1948.)

K. MAIER. 4340

Riley D. Housewright, Richard J. Henry und Sam Berkman, *Eine mikrobiologische Methode zur Bestimmung von Subtilin*. Vff. geben eine Platten-Meth. unter Verwendung von *Bacillus cereus* 247 als Testorganismus zur Best. von Subtilin an. Die Probelsgg. (u. der Standard) werden auf Filterscheiben (SCHLEICHER u. SCHÜLL, Nr. 740 E) aufgezogen u. die Durchmesser der Hemmhöfe nach einer Eich-tabelle ausgewertet. (J. Bacteriol. 55. 545—50. April 1948. Frederick, Md., Camp Detrick.)

IRRGANG. 4340

Marcelle Delaunay und Jacqueline Schlaepfer, *Die Wirkung antagonistischer Komplexe in vitro auf pathologische Produkte, welche aus infiziertem Material stammen*. Die Wrkg. eines „antagonist. Komplexes“ (vgl. RAMON u. RICHOU, Revue Immunologie 11. [1947.] 197 u. Presse méd. 53. [1948.] 625) wird mit Kulturfiltrat von *Actinomyces griseus* am Sputum eines Bronchitiskranken demonstriert. — Unter „Antagonist. Komplex“ verstehen Vff. Kulturfiltrate der verschied. Hemmstoffe erzeugenden Mikroorganismen (*Pen. notatum*, *Actinomyces griseus*, *B. subtilis* u. a.), in denen außer den bekannten antibiot. Prinzipien noch Stoffe anderer Wrkg. (antidot., virulid., enzymat. etc.) oft maskiert vorhanden sind, die im Kampf gegen die Infektion eine größere Bedeutung erlangen können. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 227. 1185—87. 29/11. 1948.)

IRRGANG. 4340

Selman A. Waksman, H. Christine Reilly und Dale A. Harris, *Streptomyces griseus* (Krainsky) Waksman und *Henrici*. *S. griseus* stellt eine außerordentlich variable Organismengruppe dar. Nur einige der aus natürlichen Vork. (meist Böden) isolierten *S. griseus*-Kulturen vermochten Antibiotica zu produzieren; von diesen erzeugten einige Streptomycin (I), einige andere Antibiotica. Es werden 4 Kategorien von *S. griseus*-Kulturen unterschieden: 1. I-produzierende, 2. Grisein-produzierende, 3. ein von I oder Grisein verschied. Antibioticum produzierende, u. 4. kein Antibioticum produzierende.

Aus I-erzeugenden Kulturen lassen sich durch Züchtung auf I-haltigen Nährböden Varianten oder Mutanten erhalten, die sich in ihrer Fähigkeit zur I-Produktion unter den gleichen oder verschied. Kulturbedingungen quantitativ unterscheiden. Einige der Varianten bilden kein I, andere offenbar ein anderes Antibioticum. — Eine Untors. der morpholog. u. Kultureigg. verschied. *S. griseus*-Stämme ergab hinreichende Ähnlichkeit, um sie als Glieder einer einzigen sehr variablen Species erscheinen zu lassen. (J. Bacteriol. 56. 259—69. Sept. 1948. New Brunswick, New Jersey Agricultural Experiment Station.)

FRANKE. 4340

Alma J. Whiffen, *Die Bildung, Bestimmung und antibiotische Wirksamkeit von Actidin, einem Antibioticum aus Streptomyces griseus*. Die Ausbeuten an Actidin (I) u. Streptomycin (II) können unabhängig voneinander mit Änderungen in der Zus. der Nährlg. variieren. Eine Mutation, die die Fähigkeit eines *S. griseus*-Stamms zur I-Synth. zerstört, muß keinen ähnlichen Effekt hinsichtlich der II-Ausbeute zeigen, obwohl in der Mehrzahl der Fälle die Ausbeuten sowohl von I wie von II durch Mutation verringert werden. — Ein Papierscheibchen-Agarplatten-Test für die Best. von I wird beschrieben. Für eine bestimmte I-Konz. nimmt der Durchmesser der Hemmungszonen mit steigender Menge des Impfmaterials (*Saccharomyces pastorianus*) ab. Es wird die Abhängigkeit des Durchmessers der Hemmungszone von der I-Konz. für verschied. Zellmengen des Testorganismus durch Kurvenscharen veranschaulicht. Das antibiot. Spektr. von I für Bakterien, Hefen u. menschenpathogene Pilze wird mitgeteilt. Im Gegensatz zu II war I unwirksam gegen eine Reihe grampositiver u. gramnegativer Bakterien, dagegen hochaktiv gegen gewisse Hefen, einschließlich des pathogenen *Cryptococcus neoformans*. — Es bestehen ausgesprochene Artunterschiede hinsichtlich der Toxizität von I für Tiere. Die mittlere Letaldosis (DL₅₀) variierte zwischen 2,5 mg/kg für Ratten u. 150 mg/kg für Mäuse. (J. Bacteriol. 56. 283—91. Sept. 1948. Kalamazoo, Mich., Research Laboratories, The Upjohn Company.)

FRANKE. 4340

H. Boyd Woodruff und Myrle Ruger, *Untersuchungen zur Physiologie eines streptomycinbildenden Stammes von Streptomyces griseus auf einem Prolin-Nährboden*. Ausbeuten von 1 g Streptomycin (I) pro Liter wurden mit *S. griseus* in einer Nährlg., die Prolin (II) als einzige N-Quelle enthielt, erhalten. Die verlängerte Fermentationszeit in diesem Medium kann durch Zugabe von (NH₄)₂HPO₄-Spuren verkürzt werden. Ein Überschuß von Ammon-N verringerte die Ausbeute an I. Vegetatives Impfmateriel von *S. griseus*, das sich auf einem II-Medium entwickelt hat, ist für die I-Gewinnung vorteilhafter als auf Nitrat-Medium gewachsenes. Während des Wachstums im II-Medium oder bei der Wrkg. gewaschener Zellen produziert *S. griseus* ein nichtidentifiziertes Amino-N enthaltendes Zwischenprod. durch einen Mechanismus, der sich von dem für andere Mikroorganismen beschriebenen unterscheidet. Das Zwischenprod. wirkt wie II, indem es erhöhte I-Bldg. durch *S. griseus* unterhält. (J. Bacteriol. 56. 315—21. Sept. 1948. Rahway, N.J., Research Laboratories of Merck & Co., Inc.)

FRANKE. 4340

A. M. Wild, *Untersuchung über die jodometrische Methode zur Bestimmung von Penicillin*. Der jodometr. Meth. zur Best. von Penicillin nach J. F. ALICINO (C. 1947. 888) haftet eine Reihe von Fehlern an, die Vf. systemat. untersucht. Temp. u. Konz. von KJ in der 0,01n Jodlg. u. das p_H der Lsg. haben einen großen, die Jodkonz. nur einen geringen Einfl. auf das Ergebnis. Die Beeinflussung von Verunreinigungen auf die Jodabsorption wird eingehend studiert, wobei gefunden wird, daß bei größeren Mengen von Verunreinigungen die Jodabsorption nicht mehr genau kontrollierbar ist. Das Verf. eignet sich daher für Penicillin geringer Reinheit nicht ganz. *Erforderliche Vorratslösungen*: 0,1nNa₂S₂O₃-Lsg. mit 0,2 g Na₂CO₃·10H₂O/Liter; 0,1n-Jodlg. mit 2% KJ; wss. Phosphatpufferlg. (I), p_H 7,0 aus 2,835 g NaH₂PO₄·2H₂O u. 9,76 g Na₂HPO₄·12H₂O/Liter; wss. Phosphatpufferlg. (II), p_H 6,24 aus 4 Vol. ¹/₁₅ mol. KH₂PO₄ u. 1 Vol. ¹/₁₅ mol. Na₂HPO₄; n-HCl; n-NaOH; 1%ig. Stärkelsg. in W.; ¹/₂₅ cm³ 0,01nNa₂S₂O₃-Lsg. durch Verdünnen von 0,1n-Lsg. mit dest., CO₂-freiem W.; 250 cm³ 0,01nJodlg. aus 0,1n-Lsg. mit etwa 125 cm³ Phosphatpuffer II u. Auffüllen mit dest. Wasser. — *Ausführung*: Nicht weniger als 50 mg der Probe genau wägen, in reinem, trockenem 250 cm³-ERLENMEYER-Kolben mit soviel Phosphatpuffer I (=v) verdünnen, daß eine Stärke von nicht mehr als 900—1000 Einheiten je cm³ resultiert. Je 5 cm³ dieser Lsg. in 2 Glasstöpselflaschen (A u. B) pipettieren. Zu A 10 cm³ 0,01nJodlg. zugeben u. genau 5 Min. dunkel stehen lassen, anschließend sofort mit 0,01nNa₂S₂O₃-Lsg. titrieren (=a cm³), Zugabe von 2 cm³ Stärkelsg. gegen Ende der Titration. Genaue Innehaltung der Zeit vom ersten zugegebenen Tropfen der Jodlg. bis zum Beginn der Titration. Zu B 1 cm³ n-NaOH, nach 30 Min. mit 1 cm³ n-HCl neutralisieren (Faktoren berücksichtigen). Danach 10 cm³ 0,01n-Jodlg. zugeben u. 30 Min. lang zusammen mit einer 3. Flasche C, die W. u. ein Thermometer enthält, dunkel stehen lassen. Danach

somit mit 0,01N-Na₂S₂O₃-Lsg. u. 2 cm³ Stärkelsg. wie bei A titrieren (= b cm³). Temp. in C ablesen. — Berechnung: % Gesamt-Penicillin

$$= \frac{(b-a) \cdot v \cdot 100}{(2,31 + 0,015 [t-20]) \cdot (\text{Einwaage}) \cdot 5}$$

Bei Proben mit hohem Geh. an Penicillin G gilt genügend genau:

$$\frac{(b-a) \cdot v \cdot 1660}{(2,31 + 0,015 [t-20]) \cdot (\text{Einwaage}) \cdot 5}$$

Folgende Punkte sind zu beachten: 1.) Stärkelsg. u. 0,01N-Na₂S₂O₃-Lsg. stets frisch bereiten; 2.) Benutzung einer 10 cm³-Mikrobürette, unterteilt in 0,02 cm³; 3.) Temp. der Flasche A muß der von B annähernd gleich sein; 4.) Schnelle Titration der Blindprobe; 5.) Genaue Innentemperatur der Temp. von B auf ±1°, evtl. unter Benutzung eines Thermostaten bei 25°; 6.) 5 cm³ der Lsg. müssen 4500 ± 500 Einheiten enthalten. — Genauigkeit der Best. ±1,5%, Fehler bis zu 3% sind selten u. verringern sich mit steigender Reinheit der Probe. (J. Soc. chem. Ind. 67. 90—92. März 1948. Chemical Inspection Department, Ministry of Supply.) GRAU. 4340

Jacques Panijel, *Die Wirkung von Nucleinsäuren auf die Aktivität gewisser Antibiotica*. Die Phospholipide (I), besonders *Cephalin*, hemmen die bakteriostat. Wrkg. von *Tyothricin* (II). Gramnegative Bakterien bleiben von II unbeeinflusst, Gram-positive können verschied. reagieren. Vf. untersuchte den hemmenden Einfl. verschied. Nucleinsäurepräp. auf die Wrkg. von II gegenüber *Staphylococcus aureus* in Peptonbouillon bei 37°. *Ribonucleinsäure* (III) (Rinderpankreas, Hefe) polymerisiert oder nicht, war inakt.; *Thymonucleinsäure* (IV) (Heringssperma, Kalb) verschied. Polymerisations- u. Reinigungsgrads (P-Geh. 6—9%) war depolymerisiert sehr wirksam, u. zwar stärker als die gleichfalls sehr akt. polymerisierte Säure; *Thymonucleohiston* (Kalbsthymus, P-Geh. 4,6%) zeigte nur schwache Wirksamkeit, *Thymonucleoprotamin* (Heringssperma) keine. II wirkt anscheinend auf die Ribonucleoproteinsynthes. der Gram-positiven Bakterien. Das Verhältnis IV/III ist bei den Gram-negativen größer als bei Gram-positiven Organismen, so daß sich erstere trotz Ggw. von II entwickeln können. Es ist möglich, daß die höherpolymere IV erst einen Zerfall in kleinere Moll. erleidet, bevor sie in Wechselwrkg. mit II tritt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 2023—25. 14/6. 1948.) K. MATER. 4340

Ivan Malek und Jaroslav Sterzl, *Die Kernsubstanzen des Tuberkelbakteriums*. In Tuberkelbakterien (*Typus humanus*), die auf verschied. Nährmedien gezüchtet worden waren, konnten in der Kernsubstanz Granulastrukturen nachgewiesen werden, die aus *Desoxyribonucleinsäure* bestehen. Ferner wurde gezeigt, daß diese Strukturen mit den von anderen Autoren (MUCH, YEPIAN) beschriebenen Granulabildungen ident. sind. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1053—55. Aug. 1948. Prague, Univ. Inst. de microbiol. et d'immunol.) K. MATER. 4350

János Horváth und András Krámlí, *Über mikrobiologische Umgestaltung von Sterinen*. 1. Mitt. *Oxydation von Cholesterin durch Azotobacter*. Aus Komposterde wurde eine fakultativ anaerobe neue *Azotobacterspezies*, *A. oxydans*, auf saccharosereichem synthet. Nährboden gezüchtet. Zugewetztes, fein dispergiertes Cholesterin wurde in 2 Wochen bei 34° teilweise in *Cholestenon* u. *7-Dehydrocholesterin* übergeführt. Daneben entstanden, wahrscheinlich durch Abspaltung der Seitenkette, höhere aliph. Aldehyde u. Ketone. Das Bakterium bildet einen rosafarbenen u. einen gelben Farbstoff, die in W. unlösl., in A., Chlf. u. Bzl. lösl. sind, u. aus den Zellen nach alkal. Aufschluß u. Ansäuern extrahiert werden können. (Arch. biol. hungarica [2] 18. 19—24. 1948. Tihanya. Balaton, Ung. Biol. Forschungsinst.) K. MATER. 4350

F. van Deinse, J. Solomides und M. Haritonoff, *Monocytogene Wirkung alter, in Auflösung befindlicher Suspensionen toter Tuberkelbazillen*. Suspensionen von hitzgetöteten Tuberkelbazillen in dest. W. zeigen bei Aufbewahrung in verschlossenen Ampullen im Brutschrank bei 38° eine fortschreitende Auflösung der Erreger. Sie zeigen mit Stämmen des *Typus humanus* vom 3. Monat, beim *Typus bovinus* vom 6. ab eine monocytogene Wrkg., wenn sie Kaninchen intravenös injiziert werden. Die Monocytose hält ca. 24 Std. an. Daneben wird eine hypochrome Anämie beobachtet. Mit fortschreitender Auflösung scheint die monocytogene Aktivität in Suspensionen des *Typus humanus* vom 7. Monat ab wieder zu verschwinden. Die in Lyse befindlichen Bazillen üben keine immunisierende Wrkg. mehr aus. (Ann. Inst. Pasteur 74. 388—93. Mai 1948.) K. MATER. 4350

Walter Blechteler, *Zur Biochemie und Pathogenität der hyperaciden Pseudodiphtheriebakterien (Paradiphtheriebakterien)*. Literaturübersicht. Unter 2616 Rachenabstrichen wurden 11 hyperacide *Pseudodiphtheriebazillen* gefunden, unter 915 Nasenabstrichen 5, bei 107 Wunden 22, bei 113 Fällen von *Otitis media* 24. Bes. häufig in Lochialsekret.

Oft waren sie mit anderen Keimen u. a. auch mit *Di-Bazillen* vergesellschaftet. Auf dem CLAUBERG-III-Nährboden ohne Metachromgelb gutes Wachstum ebenso auf der Dextrose-indikatorplatte nach SCHROER. Dextrose wird gespalten. Alkalibildung. Saccharose wurde auf der Platte nach BURTSCHER gespalten, Alkalibldg. hier seltener. Stärke wurde in der HOEHNsche Reihe nicht gespalten. Hämolyse ist nach der Meth. von HAMMERSCHMIDT auf 10%ig. Rinderblutplatte nicht nachweisbar. Auf der Harnstoffplatte nach KLEINSORGEN u. COMMICHAU mit Kresolrot als Indikator keine Spaltung des Harnstoffes. Auf der Blutellurplatte nach SCHROER schwächere Te-Red. als bei echten *Di.-Bakterien*, ferner stärkeres Wachstum. Mkr. ist mit der Färbung nach NEISSER kein sicherer Unterschied gegen *Di.* Nach intracutaner Injektion kam es bei Kaninchen manchmal zur Rötung u. zur Infiltration der Injektionsstelle. Beim Menschen keine Wirkung. Artfremdes Eiweiß wirkt im Tiervers. gleich. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 39—55. 1948. Innsbruck, Univ., Hygien. Inst.) MEYER-DÖRING. 4350

Hubert S. Loring, George L. Ordway und John G. Pierce, *Eine Methode zur Cytidin- und Uridinbestimmung mittels eines Pyrimidin-freien Stammes von Neurospora*. Die *Neurospora-Mutante Nr. 1298* bedarf zum Wachstum Pyrimidin-ribonucleoside (I) oder Ribonucleotide. Es wurde eine Meth. entwickelt, die erlaubt, aus der Zunahme des Mycel-trockengew. I in einem Bereich von 0,05—0,6 mg/5 cm³ mit einer Abweichung von ca. 5% zu bestimmen. *Cytidin* (II) u. *Uridin* (III) rufen gleiche Wachstumssteigerung hervor. Zur Best. von II u. III, welche gemeinsam in Ribonucleinsäure vorkommen, wird II als schwerl. Salz (IV), (C₉H₁₂O₅N₃)₂·H₃PO₄·12 WO₃·18 H₂O, mit Phosphor-12-wolframsäure (V) gefällt; Löslichkeit von IV in nHCl 0,08 mg/cm³ (berechnet als II). Hydrolysate von gereinigtem Ammoniumnucleat aus Hefe, erhalten durch Erhitzen mit 2,5%ig. NH₃ auf 140—150°, zeigten nach 4 Std. eine maximale I-Konz. von 23,4% oder 0,42 Mol I/Mol. P. Fraktionierung mit V ergab gleiche Mengen II u. III. (J. biol. Chemistry 176. 1123—29. Dez. 1948. Stanford Univ., Californien, Dep. of Chemistry and School of Med.)

K. MAIER. 4360

A. C. van der Linden, *Praktische Erfahrung bei mikrobiologischen Bestimmungen unter Verwendung von Milchsäurebakterien*. Vf. berichtet über Erfahrungen bei der Best. von Aminosäuren bzw. Vitaminen mit Hilfo von *Str. faecalis R.*, *L. mesenteroides P 60* bzw. *L. casei*, *L. arabinosus 17—5*, *Str. faecalis R*; Angabe verschied. method. Einzelheiten, Beschreibung einer automat. Pipette für kleine Mengen, Hinweis auf einen einfachen App. zur Herst. von Bakterienkulturpräpp. durch Gefrier-trocknung. Die Schwierigkeiten der Best. von *Cystin* u. *Glutaminsäure* werden besprochen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 805—12. Dez. 1948. Amsterdam, Niederl. Inst. für Ernährung.)

K. MAIER. 4360

Jean Constantine Levaditi, Pierre Lépine und Jacques Augier, *Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen der intrazellulären acidophilen Einschlusskörper bei Tollwut, Pocken und der Bornaschen Krankheit*. Es wird eine Meth. zur fluoreszenzmikroskop. Abb. der NEGRISCHEN- (*Tollwut*), GUARNIERISCHEN- (*Pocken*) u. JOEST-DEGENSCHEN- (*Borna*)-Einschlusskörper beschrieben. Die acidophilen, intracellulären Einschlüsse fluoreszieren leuchtend blau u. heben sich scharf von der goldgelben Färbung des Protoplasmas ab. Vf. nehmen an, daß die Einschlusskörper aus Virusteilchen bestehen u. von einer Hülle umgeben sind, die aus Antikörpern aufgebaut ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1061—63. 15/11. 1948.)

GRALHEER. 4370

N. Haworth und M. Stacey, *Die Chemie der Immunopolysaccharide*. Polysaccharide (I) von Pneumo-, pathogenen Strepto-, Meningokokken, *Salmonella marcescens*, Gram-negativen Bakterien u. Allergenen, immunolog. Eigg. von *Dextranen* u. bakteriellen *Lävanen*, Blutgruppen-spez. I; 93 Lit.-Zitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 97—114. 1948.)

K. MAIER. 4370

Frank W. Putnam, Carl Lamanna und D. G. Sharp, *Physikalisch-chemische Eigenschaften von kristallinem Clostridium-botulinum-Typ-A-Toxin*. Es werden weitere Einzelheiten physikal.-chem. u. serolog. Eigg. des *Clostridium botulinum-Typ-A-Toxin* mitgeteilt. Das krist. Toxin erwies sich im Elektrophorese- u. Diffusions-Vers. als einheitlich. Auch in quantitativer Präzipitinrk. war serolog. der einheitliche Charakter nachweisbar. Bei Unterss. mit der Ultrazentrifuge trat eine etwas breitere Bando zutage, so daß auf eine gewisse Labilität u. Mol.-Heterogenität des Toxinproteins geschlossen wird. Das sich aus den Sedimentations- u. Diffusionskonstanten ergebende Mol.-Gew. ist 900000. Der einheitliche Charakter des Toxins konnte immer wieder in gleicher Weise festgestellt werden, unabhängig von den verwendeten Darst.-Methoden für das krist. Toxin. (J. biol. Chemistry 176. 401—412. Okt. 1948. Camp Detrick, Frederick, Maryland, u. Department of Surgery, Duke Univ. School of Med., Durham, North Carolina.)

HANSON. 4370

Gaston Ramon, Rémy Richou und Jean-Pierre Thiery, *Bei Tieren durch ein Gemisch von Tetanusanatoxin und Latex aus Hevea brasiliensis hervorgerufene Immunität. Theoretische und praktische Folgerungen.* Die von den Vff. bereits früher beschriebene (vgl. C. 1948. II. 1426) Steigerung der immunisierenden Wrkg. von Diphtherieanatoxin durch Zusatz von Latex aus *Hevea brasiliensis* wurde jetzt auch am Tetanusanatoxin (I) bei Kühen festgestellt. Die Tiere erhielten hierbei subcutane Injektionen von 15 cm³ I mit u. ohne Zusatz von 5% Latex, u. 35 Tage nach dieser Injektion wurde das im Blut vorhandene I in üblicher Weise bestimmt. Es wird empfohlen, Latex von *Hevea brasiliensis* an Stelle des bisher üblichen Tapiokazusatzes bei Injektionen von Tetanusanatoxin zu verwenden, da die damit hergestellten Emulsionen haltbarer sind als solche mit Tapioka. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 575—77. 20/9. 1948.) KALIX. 4370

René Schubert, *Neue Wege der Entgiftung durch Infusion niedermolekularer Kollidfraktionen.* Kollidon (I) geht mit Globulin eine Bindung ein, die in der Niere zur Lsg. kommt, wobei dann das I über die Niere den Körper wieder verläßt. Die Erfahrungen mit dem nicht nierenfähigen Geigyblau, das bei gleichzeitiger intravenöser Infusion mit I, Mol.-Gew. 26800, nierenfähig wird, wurden im Prinzip auf Toxine übertragen. Untersucht wurden im Tiervers. die nicht nierenfähigen *Botulismustoxine A, B, C*. Nähert man sich bei steigender Toxindosis der mindesttödlichen Dosis, dann werden die Lebenszeiten der I-Tiere eindeutig länger als die der Kontrollen. Bei Toxin + I überlebten 23 von 25 Tieren; von 24 Kontrollen starben 14. Analog konnte nachgewiesen werden, daß I *Diphtherie-* u. *Tetanustoxine* sowie *Schlangengifte* bindet. Besprechung von Inhalationsvers. mit I bei Allergosen. (Dtsch. med. Wschr. 73. 551—53. 19/11. 1948. Tübingen, Univ., Med. Klinik.) DOSSMANN. 4370

Richard Bieling und Lilly Oelrichs, *Toxoidartige Antigene der Rickettsia prowazeki.* Aus dem Dottersack eines mit *Rickettsia prowazeki* geimpften Hühnereres wurde durch Zerreiben in physiol. NaCl-Lsg. bei p_H 7,5 u. nach kurzem Zentrifugieren das Toxin (I) gewonnen. Die Giftwrkg. wurde im Mäusevers. festgestellt. Nach dem Klarzentrifugieren zeigte der Abguß keine Giftwrkg. mehr. Der Bodensatz enthielt I. Nach dem Erhitzen auf 60° C war der Rückstand ungiftig. Der ungiftige Abguß des Zentrifugats immunisiert aber Kaninchen. Das Serum unterdrückt die Hautinfektion eines anderen Kaninchens u. neutralisiert die I-Wirkung. Der Abguß wirkt in dieser Hinsicht wie atox. gewordene oder gemachte *Rickettsia-Leiber*. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 250—54. 1948. Marburg a. d. Lahn, Behringwerke.) DOERNER. 4370

Maurice Piettre, *Proteine und Antikörper der antimikrobiellen Seren.* Antikörper (I) liegen in Blut u. Körperfl. nicht frei, sondern verknüpft mit Eiweißmol. vor. In antitox. Seren (Diphtherie, Tetanus) ist das Antitoxin zu mehr als 80% an Serumalbumin gebunden, bei den Schlangengiftseren nur zu 60—70%. Die WASSERMANNSCHE Rk. wird ausschließlich mit dem Globulinextrakt von Syphilitiker-Serum erhalten. In präzipitierenden Seren ist das Präzipitin vollständig im Globulin lokalisiert. Hämolysierende Seren enthalten das Hämolysin quantitativ an Albumin gebunden. In agglutinierenden Seren (Paratyphus B) findet sich das Agglutinin während der letzten Phasen der Immunisierung im Albumin. Die Isoagglutinine sind mit Globulin, die Immunsine vorwiegend mit Albumin verbunden. Die Trennung der Proteine zweier nach BASSER hergestellter antimikrobieller Seren (II, „antirouget“; III, „antisymptomatique“) u. Titration der I ergab Verteilung der Immunsine zwischen 60—80% (II), 80% (III), u. Globulin; Agglutinine bei II im Albumin, bei III im Globulin. — Vff. diskutieren die Möglichkeit, daß I die mit einem Teil ihres Mol. mit Eiweiß verbundenen Antigene (IV) darstellen, wobei der freie Rest chem. oder physikal. derart verändert ist, daß Sättigung oder Ausflockung von IV *in vivo* wie *in vitro* bewirkt wird. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1817—19. 31/5. 1948.) K. MAIER. 4370

P. Lépine und V. Pavilanis, *Bestimmung der Größe des Virus der infektiösen Leukopenie der Katzen durch Ultrafiltration.* Der Durchmesser des Virus der infektiösen Leukopenie der Katzen wurde durch Ultrafiltration virulenter Emulsionen aus der Leber von Tieren, die an der typ. Erkrankung eingegangen waren, zu 80—100 m μ ermittelt. (Ann. Inst. Pasteur 74. 155—56. Febr. 1948. Inst. Pasteur, Service des Virus.)

K. MAIER. 4374

W. I. Towarnitzki und M. I. Karlina, *Komplexe des Grippevirus mit organischen Basen und Kationen-, „Detergents“.* Wird die Grippevirussuspension aus der Mäuselunge (1:100), geimpft mit dem Stamm PR 8, mit 0,1%ig. Arginin, Piperidin, Anabasin, Coffein u. Chinolin im Verhältnis 1:1 behandelt u. am nächsten Tag Nd. u. Zentrifugat auf die Virusaktivität untersucht, dann zeigt sich im Vgl. zu den Virusproteincomplexen eine starke Verschiedenheit in der Ausfällbarkeit des Virus u. in seiner biol. Aktivität. Die Fällbarkeit nimmt mit der Komplizierung der Basenstruktur zu. Infolge der leichten Dissoziation an der schwachen Bindung des tert. N werden die Komplexe *in vivo* leicht

gespalten. Zum Unterschied von den bas. Eiweißen bewirken die organ. Basen keine Blockierung der Carboxylgruppen der Viruseiweißstoffe u. keine Bldg. biol. inakt. Komplexe. Hierzu ist das kompliziertere Mol. von Globin, Papain, Cytochrom, Clupein erforderlich. Bei der Behandlung der Grippevirususpension (1:20 bis 1:100) mit 0,4—1,0 ml einer 1%ig. Detergentslg. erfolgt eine Virusausfällung nur mit Kationendetergents. Die Virusedetergentkomplexe sind ähnlich den Virusprotein-komplexen in W. nicht oder schwer lösl. u. in Salzlsg. leicht spaltbar. Die Bindung ist lockerer, in vivo tritt eine teilweise Virusreaktivierung ein. Das Virusverhalten zu den Detergents ist dasselbe wie bei den einfachen Eiweißstoffen, nur die Denaturierung erfolgt leichter. Es eröffnet sich damit die Möglichkeit einer Virusblockierung durch Nichteiweißkörper mit strukturell komplizierten Kationenkomplexen. (БИОХИМИЯ [Biochimia] 13. 477—81. Nov./Dez. 1948. Moskau, Inst. für Virusforschung der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Biochem.)

LEBTAG. 4374

Thomas F. Anderson, *Die Aktivierung des Bakterienvirus T 4 durch l-Tryptophan*. Vf. führte Verss. durch, in denen Bakterienvirus T 4 dem Adsorptionscofaktor *l-Tryptophan* (I) unter verschied. Bedingungen ausgesetzt wurde. Es wurde untersucht die Aktivität des Virus in Abhängigkeit von der I-Konz., ihre Aktivierung durch I als Funktion der Temp., des pH u. der Einwirkungs-dauer von I. Es wurde dabei gefunden, daß der %-Satz der Virus, der an die Wirtszellen adsorbiert war, variierte mit den Bedingungen, unter denen das Virus dem Cofaktor ausgesetzt worden war. Die Aktivierung war zu vernachlässigen bei Ggw. von $0,1 \gamma$ I/cm³ u. hatte ein Maximum bei 2γ . Das Temp.-Maximum lag bei 35°, das pH Optimum bei pH 8. Das Gleichgewicht mit 2γ I hatte sich bei 26° prakt. vollständig eingestellt nach 2 Minuten. Wenn das Virus nach Behandlung mit I in synthet. Nährmedium verd. wird, nimmt die Adsorbierbarkeit rasch ab u. kann durch Zusatz von I bis zur gleichen Konz. wieder hergestellt werden. Das Bakterienvirus T 4 wird also durch I reversibel aktiviert. Es werden mögliche Funktionen von I im Adsorptionsmechanismus der Viren diskutiert. (J. Bacteriol. 55. 637—49. Mai 1948. Philadelphia, Penns., University of Pennsylvania, Eldridge Reeves Johnson Res. Foundation.)

ARMBRUSTER. 4374

C. F. Barwell, *Die antigenischen Komponenten von Psittacosivirus*. Es werden 2 antigen. Komponenten des *Psittacosivirus* festgestellt, die sich in verschied. Eig. unterscheiden. Der eine Faktor bleibt auch nach 30 Min. Erhitzen auf 135° im Autoklaven erhalten u. ist unempfindlich gegenüber proteolyt. Enzymen. Durch Behandlung mit 0,001 mol. Kaliumperjodatlg. bei 27° wird dieser Faktor innerhalb 30 Min. zerstört. Dies läßt auf eine Zus. schließen, die zum größten Teil aus Kohlenhydrat besteht. Der 2. Faktor wird durch proteolyt. Enzyme angegriffen u. durch Erhitzen zerstört. Er ist gegen Perjodat beständiger u. besitzt wahrscheinlich Proteinnatur. (Nature [London] 162. 460—61. 18/9. 1948. London, London Hospital, Med. College, Dep. of Bacteriology.)

ARMBRUSTER. 4374

F. H. Johnson, M. B. Baylor und D. Fraser, *Die thermische Denaturierung von Tabakmosaikvirus in Beziehung zum hydrostatischen Druck*. Vff. untersuchen den Einfl. des Druckes bis zu 680 at auf die therm. Denaturierung des *Tabakmosaikvirus* bei 68,8° bzw. 72,5° in neutraler Lösung. In Übereinstimmung mit LAUFFER u. PRICE (C. 1940. II. 216) finden Vff. die Denaturierung als Rk. 1. Ordnung. Der experimentell bestimmte Denaturierungsgrad stimmt bei den verschied. Drucken mit den nach EYRING (J. chem. Physics 3. [1935.] 107) theoret. berechneten überein. Für die Aktivierung wurde eine Volumänderung von 100 cm³/Mol ermittelt, was in derselben Größenordnung liegt wie bei der Denaturierung einfacher Proteine wie *Invertase*, *Human- γ -Globulin* u. dgl. Auch Aktivierungsenergie u. Entropieänderung liegen in derselben Größenordnung, was auf entsprechende Vorgänge bei der Denaturierung schließen läßt, trotz des beträchtlichen Größenunterschieds der Moleküle. Die Tatsache, daß die Druckabhängigkeit der Denaturierung bei weniger als 1000 at u. 70° entgegengesetztes Vorzeichen besitzt wie bei 30° u. 5—10000 at zeigt verschied. Denaturierungsmechanismen an. Die hohen Drucke bewirken wahrscheinlich Strukturänderung des Lösungsmittels. (Arch. Biochemistry 19. 237—45. Nov. 1948. Princeton, N. J., Department of Biology, Univ.)

ARMBRUSTER. 4374

A. Pellissier und R. Lumaret, *Über ein Ultravirus, welches im Gebiet von Oubang bei einer Ikerusepidemie isoliert wurde*. Bei einer Epidemie von infektiösem Ikerus konnten Vff. im Blut der Erkrankten ein *Virus* (I) fassen, welches durch subkutane Injektionen an Meerschweinchen weitergezüchtet werden konnte. Andere Ikeruserreger wie *Spirochaeten* konnten ausgeschlossen werden. I, welches beim Menschen im allg. gutartig war, verursachte den Tod der Tiere am 9.—12. Tag unter Fieber u. Abmagerung, jedoch ohne ikter. Zeichen. Nieren u. Milz waren stark bluthaltig, die Leber blaß. I ist für Kaninchen u. Affen pathogen, Maus u. Ratte verhalten sich resistent. Nach intracere-

braler Applikation des infektiösen Bluts an Meerschweinchen konnte jedoch eine Adaption an das Gehirn von Mäusen erzielt werden, wobei die Mäuse unter Konvulsionen, Kontraktionen u. Exzitation eingingen. Alle bakteriolog. u. parasitolog. Unters. waren negativ. (Ann. Inst. Pasteur 74. 507—08. Juni 1948. Inst. Pasteur de Brazzaville.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4374

A. Dönhardt, Zur Liquordiagnose der Poliomyelitis. Durch fortlaufende Punktionen wird ein „Längsschnitt“ der Liquorveränderungen während des Krankheitsverlaufes erhalten. 1180 Liquores wurden dabei auf Zellzahl, NONNE- u. PANDY-Rk., Gesamteiweiß u. Eiweißrelationen nach KAFKA, Kolloidrk. u. zum Teil auch auf Chloride u. Zucker untersucht u. die Ergebnisse in Diagrammen wiedergegeben. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 300—07. Mai 1948. Hamburg-Altona. Allg. Krankenh.)

GRALHEER. 4374

Gaston Ramon, Remy Richou und Jean-Pierre Thiéry, Die Darstellung eines abgeschwächten und von seinen bakteriellen Verunreinigungen befreiten Pockenvirus durch gleichzeitige Einwirkung von Formalin und mäßiger Wärme. Durch Entfernen von Gewebeteilchen u. bis zu einem gewissen Grade auch der bakteriellen Verunreinigungen durch Zentrifugieren kann die zur Abschwächung der Virulenz u. Keimfreimachung der Viruslg. benötigte Menge Formalin verringert (0,03%) u. die zur Vervollständigung des Prozesses benötigte Temp. auf 15° erniedrigt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 882—84. 3/11. 1948.)

GRALHEER. 4374

Marjorie L. Bird, F. Challenger, P. T. Charlton und J. O. Smith, Studien zur biologischen Methylierung. 11. Mitt. Die Wirkung von Schimmel auf anorganische und organische Arsenverbindungen. (10. vgl. nachst. Ref.) *Scopulariopsis brevicaulis* (I) führt Arsenige Säure u. Methylarsonsäure in Trimethylarsin über. Andere Alkylarsonsäuren liefern Alkyldimethylarsine. *Penicillium notat.*, *P. notat. sp.*, *P. Chrysog.* u. 2 Stämme von *Aspergillus niger* sind gegen Arsenige Säure inert, methylieren aber alkylarsonige Säure. *A. glaucus* gibt mit Arseniger Säure u. Methylarsonsäure Trimethylarsin. Phenylarsonsäure, Phenylmethylarsonsäure im Glukose-CAPEK-DOX-Medium (II) u. *m*-Xylarsonsäure u. Benzylarsonsäure in Gehirnkulturen geben mit I keine flüchtige Arsenverbindung, jedoch Phenyldimethylxyloxyarsoniumnitrat. In Kulturen von I in II wird Phenyl-bis-(1-oxyäthyl)-arsin zu Acetaldehyd hydrolysiert. Das Verhalten von Oxyarsin zu HgCl₂ wurde studiert. In Gehirnkulturen von I mit Arseniger Säure u. Triäthylchlorinchlorid oder Triäthylbetain wird nur Trimethylarsin gebildet. Transäthylierung tritt nicht ein. (Biochemic. J. 43. 78—83. 1948. Leeds, Univ. Dep. of org. Chem.)

KUNZMANN. 4380

Frederick Challenger und Philip T. Charlton, Biologische Methylierung. 10. Mitt. Spaltung der Mono- und Disulfidbindungen durch Schimmelpilze. (9. vgl. C. 1943. II. 1546.) Kulturen von *Scopulariopsis brevicaulis* (I) bewirken, wie in früheren Arbeiten angeführt (J. chem. Soc. [London] 1937. 868 u. 1938. 1872), Spaltung der S—S-Bindung von Disulfiden R—S—S—R (R = Methyl- bis zum *n*-Amylrest) unter Bldg. von Mercaptanen (RSH) u. Alkylmethylsulfiden (R·S·CH₃); anorgan. Sulfat wird nicht verändert. *Schizophyllum commune* (II) (BIRKINSHAW, Biochem. J. 36. [1942.] 526) auf Nährböden mit Glucose u. anorgan. Sulfat dagegen spaltet Methylmercaptan u. Spuren von H₂S ab u. beweist somit die Möglichkeit einer Methylierung von anorgan. S durch einen mikrobiol. Prozeß. Vff. erweitern die Arbeiten u. weisen in kleinen Mengen Dimethylselenid aus Na-Selenat, schwarzes Tellur aus K-Tellurit u. geringste Mengen gasförmiger Prodd. (Arsenoxyd, Methylarsinsäure, Kakodyl u. *n*-Propylarsinsäure) nach. Neben Methylmercaptan wird auch Dimethylsulfid, verunreinigt mit Dimethyldisulfid, aufgefunden. Methylmercaptan wird durch Mercuricyanidlg. abgefangen, Dimethylsulfid u. Dimethyldisulfid in Mercurichloridlg. als Dimethylsulfidmercurichlorid, 2(CH₃)₂S, 3HgCl₂, Methylthiomercurichlorid, CH₃SHgCl u. CH₃SHgCl, HgCl₂ gefällt. Dimethylsulfidmercurichlorid wird mit NaOH unter Bldg. von Dimethylsulfid zerlegt, Methylthiomercurichlorid u. sein Mercurichloriddoppelsalz bleiben unverändert. Methansulfonsaures bzw. methansulfinsaures Na, Dimethylsulfoxyd u. Dialkylsulfid geben kein Dialkylsulfid bei II. Da Dimethyl-, Diäthyl- u. Di-*n*-butyldisulfid durch II in die entsprechenden Mercaptane zerlegt werden, ist es unwahrscheinlich, daß Dialkyl-disulfide als erste Spaltungsprodd. bei II auftreten. Spuren von H₂S entstehen wahrscheinlich durhe Red. von Sulfat oder Thiosulfat zum Sulfid, oder durch Spaltung eines Disulfids, z. B. CH₃S—S—CH₃ zu CH₃SH u. Methylsulfensäure CH₃SOH mit entsprechendem Zerfall in Formaldehyd u. H₂S-dl-Methionin CH₃S·(CH₂)₂·CH·(NH₂)·COOH gibt mit II überraschenderweise nur Spuren von CH₃·SH u. (CH₃)₂S. Bei I tritt jedoch unter gleichen Bedingungen Abspaltung von CH₃SH u. (CH₃)₂S ein. Analog entstehen mit S-Äthyl- u. S-*n*-Propylcystein die entsprechenden Alkylmercaptane u. Alkyläthylsulfide. Äthylthioessigsäure gibt weder Äthylmercaptan noch Methyläthyl-

sulfid. Da Methionin durch Nieren- u. Leberschnitte, also unter physiolog. Bedingungen, in die Ketosäure $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ übergeführt wird (BOREK u. WÄELSCH, J. biol. Chem. 141. [1941.] 99.), diese durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien CH_3SH abspaltet (WÄELSCH u. BOREK, C. 1939. II. 3273), wird vermutet, daß CH_3SH u. $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ erst aus der intermediär gebildeten Ketosäure entstehen, Methionin-jodmethylat gibt bei I nur Dimethylsulfid und kein Mercaptan. (J. chem. Soc. [London] 1947. 424—29. März. Leeds, Univ.) PÖHLIS. 4380.

Giovanni Borzini und Alberto Malquori, *Reaktionsfähigkeit und fungistatische Wirkung des Schwefels*. Die Vff. wandten nach verschied. Verff. bereite S-Präpp. gegen den bes. S-empfindlichen Pilz *Clasterosporium carpophilum* ADERH. an u. beobachteten die schädigende Wrkg. der S-Präpp. teils direkt nach dem Aufsprühen, teils nach 3std. Belichtung der aufgesprühten Präparate. Dabei zeigten die Präpp., die am wenigsten mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reagierenden S enthielten, den stärksten Wirksamkeitsverlust durch Belichtung (bis 85%), während die Präpp., die viel akt. (hydrophilen) S enthielten, durch Belichten gar keinen (kolloidalen S) oder nur geringen Wirksamkeitsverlust erfuhren. Allgemein erwiesen sich Zubereitungen aus S und Montmorillonit-Ton (Bentonit) solchen aus S mit Halloysit-Ton überlegen. Gegen *Kryptogamen* u. *Oidien* ist die Wirksamkeit verschied. S-Zubereitungen sehr unterschiedlich, u. zwar wirken Präpp. mit chem. akt. S stärker gegen *Kryptogamen*, während Präpp. mit weniger akt. (hydrophobem) S besser gegen *Oidien* sind. (Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. 18. 781—84. Juli 1948. Pavia, Lab. crittogamico; Centro di studio per la Chim. generale.) IFFEN. 4380

E₄. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

V. Plouvier und A. Sosa, *Biochemische Untersuchungen an den Blüten einiger Forsythia-Arten (Oleaceae)*. Aus den Blüten aller untersuchten *Forsythia*-Arten (*F. suspensa* VAHL, var. *sieboldii* REHD. u. *atrocaulis* REHD., *F. intermedia* ZABEL, *F. europaea* DEG et BALD., *F. ovata* NAKAI) wurde das *Rutosid* (I) isoliert, wobei var. *atrocaulis* eine maximale Ausbeute von 3,61% lieferte. Trotz verschied. Unterschiede im botan. Charakter zeigten die untersuchten Arten hinsichtlich der Biochemie ihrer Blüten große Einheitlichkeit: reichlicher Geh. an reduzierendem Zucker u. Saccharose, Ggw. von I u. durch Emulsin hydrolysierbarer *Glykoside*, sowie Saccharase, β -Glucosidase, Amylase u. eines Ascorbinsäure oxydierenden Enzyms. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 273—78. Mai/Juni 1948. Museum Nat. d'Histoire Naturelle, Laborr. de Phys. Végétale et de Chim. Organ. K. MAIER. 4420)

Giovanni Battista Marini-Bettolo, *Chemische Untersuchungen über Komponenten der Polyclados Abietinus Philippi*. Die in den Hochebenen zwischen Chile u. Bolivien gefundene Pflanze *Polyclados abietinus Philippi* wurde chem. untersucht u. festgestellt, daß das mittels Ae. extrahierte Harz als Hauptbestandteil ein Flavonprod. enthält, das die charakterist. Flavonrkk. gibt. Ob es sich um ein Oxyflavon oder ein Oxyflavonol handelt, ist nicht geklärt. (Ricerca sci. 18. 627—28. Mai/Juni 1948. Univ., Católica de Chile, Lab. de Quimica.) P. G. SCHEURLEN. 4420

I. I. Rikovski und R. Bessarić, *Untersuchung einheimischer Früchte auf ihren Gehalt an Vitamin C*. 4. Mitt. In den untersuchten frischen Früchten werden (je 100 g) folgende Geh. an Vitamin C gefunden: Eierfrucht (Aubergine) 7,8—8,4 mg, Mehlsbeere 8,5 mg, Johannisbrot (Bockshorn) 20 mg, meldenblättriger Teufelszwirn (gemeiner Bocksdorn) 5,5 mg, Schlehe 5,6—6,8 mg, Ölweide (Paradiesbaum) 33 mg. Zur Vitamin C-Best. wird die Meth. von TILLMANS mit 2,6-Dichlorphenolindophenol verwendet. Ласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 211—18. 1948. Belgrad, Univ., Land- u. forstwirtsch. Fak., Chem. Labor.) R. K. MÜLLER. 4425

I. I. Rikovski und R. Bessarić, *Untersuchung einheimischer Früchte auf ihren Gehalt an Vitamin C*. 5. (vorl.) Mitt. (4 vgl. vorst. Ref.) In den einzelnen Teilen der Mistel werden folgende Mengen an Vitamin C (mg 100 g) gefunden: Beeren (mit Pericarp u. Samen) 750, Blätter 75, Blüten 26. Die Mistelbeeren entsprechen also in ihrem Vitamin C-Geh. Hagebutten, Paprika, Citrone usw., weshalb eine nähere Unters. von Interesse ist. Ласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 14. 129—32. 1949. Belgrad, Univ., Land- u. forstwirtsch. Fak., Chem. Labor.) R. K. MÜLLER. 4425

F. Wokes, J. R. Barr, L. Brunskill und A. C. Shaw, *Der Vitamin-C Gehalt englischer Tomaten*. Die von verschied. Untersuchern festgestellten bis 400% betragenden Unterschiede im Vitamin C-Geh. (I) von *Tomaten* werden zu erklären u. auf die einzelnen dafür verantwortlichen Faktoren zurückzuführen versucht. 5 Sorten wurden in einem sorgfältig angelegten Vegetations- u. Düngungsvers. gezogen u. die Früchte an 5 Terminen in den Monaten Sept./Okt. geerntet. Abgesehen von einigen Verss., in denen der Einfl. des Lichtes auf die Reifung ermittelt werden sollte, erfolgte die Best. des I entweder so-

fort nach der Ernte oder später in den bis dahin im Dunkeln eingefrorenen Früchten. Die Vorbereitung zur Analyse erfolgte unter Berücksichtigung aller Kautelen in bekannter Weise; gewisse Fehler wurden durch ungleichmäßige Reifung u. ungünstige Witterungsverhältnisse bedingt. Der Einfl. der Sorte kam darin zum Ausdruck, daß die Sorte *New Invincible II* mit 17,4 mg% doppelt soviel I wie die anderen 4 Sorten (7,7—8,8 mg%) aufwies. Düngung unter wechselnder Verwendung von NPKCa führte zu einer erheblichen Steigerung von I auf 11,3—20,3 mg% u. glich einige, aber nicht alle, Unterschiede aus. 15 verschied. Düngungsverss., die mit 2 Sorten ausgeführt wurden, führten bei einzelnen Sorten zu wechselnden Ergebnissen, doch war die Anzahl der Verss. zu gering, um eindeutige Effekte sicherzustellen. Auch klimat. Einfl. verändern I. Die Beziehungen zwischen der Photosynth. von I in Frucht u. Blättern müssen noch weiter erforscht werden. (J. Soc. chem. Ind. 67, 262—64. Juni 1948.)

SCHNEURT. 4425

L. W. Poel, *Wirkungen der Lüftung auf Farn- und Heidekrautgewächse in Nährlösung*. *Pteridium aquilinum* u. *Calluna vulgaris* wurde in Nährlsg. (pH 6) für 2 Monate unter verschied. Lüftungsverhältnissen kultiviert. Die ständig gelüfteten Pflanzen entwickelten sich normal. Nicht gelüftete Pflanzen bildeten unterentwickelte Wurzeln. Mit N₂ behandelte Pflanzen zeigten Welkeerscheinungen u. Bldg. von Adventivwurzeln. (Nature [London] 162, 115—16. 17/7. 1948. Glasgow, Agric. Coll., Dep. of Bot.)

RANG. 4450

H. E. Street, *Die Ernährung der grünen Pflanze mit Stickstoff*. 2. Mitt. *Vergleich von Ammonium- u. Nitrationen als Stickstoffquellen*. (1. vgl. NIGHTINGALE, Bot. Rev. 3. [1937.] 85.) Vf. bespricht Ergebnisse neuerer Arbeiten über den relativen Wert von NH₄⁺ u. NO₃⁻ als N-Quellen für grüne Pflanzen (abhängig von Arten, Entwicklungsstadien, O₂-Zutritt zu den Wurzeln, N-Koeff. u. Ggw. anderer Ionen) u. die Umsetzung von NH₄⁺ u. NO₃⁻ in den Pflanzen (u. a. Bldg. von Aminosäuren durch Einw. von NH₂OH oder HNO₂ auf Oxalessigsäure, Einfl. von Belichtung usw.). (School Sci. Rev. 30, 82—88. Okt. 1948. Nottingham, Univ.)

BLUMRICH. 4470

J. Czosnowski, *Wirkung der β-Indolylessigsäure auf das Wachstum in vitro kultivierter Gewebe von Dahlia variabilis*. Das Wachstum von Teilstücken des Vascularparenchyms von Dahlienknollen wird in halbverdünnter KNORSCHER Lsg. unter Zusatz von 3% Saccharose u. verschied. Konz. an β-Indolylessigsäure (I) (10⁻⁹ bis 10⁻⁵) untersucht. Die Proliferation der Teilstücke ist bei der höchsten I-Konz. (10⁻⁵) am stärksten. Die rhizogene Wrkg. dieser Konz. zeigte sich bei 1/4 der Kulturen. I-Konz. ab 10⁻⁷ sind prakt. wirkungslos. Vf. schließt aus den erhaltenen Ergebnissen, daß I ein notwendiger Wachstumsfaktor für das Vascularparenchym der Knollenwanderung von *Dahlia variabilis* ist. (Bull. Soc. Amis Sci. Lettres Poznań, Sér. B Nr. 9, 138—42. 1948. Univ. de Poznań, Botan. Inst.)

NEHRING. 4485

W. H. Schopfer und M. L. Bein, *Wirkung von isomeren Hexachlorocyclohexanen auf das Wachstum von Pisumwurzeln in steriler Organkultur*. γ-Hexachlorocyclohexan (I) zeigt in einer Konz. von 10 γ/cm³ starke hemmende Wrkg. auf das Wachstum von Pisumwurzeln in steriler Organkultur. Mesoinosit (II) hat auch in starker Konz. keine Anti-I-wirkung. α-Hexachlorocyclohexan ist inaktiv. Diese Ergebnisse widerlegen die Hypothese von SLADE, daß I u. II bei analoger Struktur gleiche Raumkonfiguration haben sollen u. die Giftwirkung von I als „Antivitamin“ auf der Verdrängung von II im Organismus beruhe. (Experimentia [Basel] 4, 147—49. 15/4. 1948. Bern, Univ., Botan. Inst. u. Botan. Garten.)

MACHOLDT. 4495

E₅. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

G. F. Asprey, *Eine Apparatur zur Verfolgung des Gaswechselverlaufs im lebenden Gewebe*. Die App. ist eine Weiterentwicklung der 1936 von FENN beschriebenen. Sie dient der Unters. der Atemluft von Wurzeln u. Wurzelknöllchen von Leguminosen u. gestattet die gleichzeitige Best. der CO₂-Ausscheidung u. des O₂-Verbrauchs, u. zwar CO₂ konduktometr., O₂ manometrisch. Zur CO₂-Best. wird die Atemluft mit Ba(OH)₂ oder NaOH in Berührung gebracht u. die Änderung der Leitfähigkeit der Lauge mit Hilfe einer WHEATSTONEschen Brücke über einen Kopfhörer verfolgt. Die Leitfähigkeitsmessung wird in einer bes. Zelle, die über eine Glasfritte mit dem Rk.-Gefäß in Verb. steht, mittels Platin-Elektroden durchgeführt. Wird die App. mit bekannten Mengen CO₂ geeicht, so kann der CO₂-Geh. unmittelbar bestimmt werden. Bei Verwendung von Ba(OH)₂ darf kein BaCO₃ in die Meßzelle gelangen. Ein Verstärker dient zur Erhöhung der Empfindlichkeit des Meßinstrumentes. Die Vers.-App. wird auf eine Schüttelvorrichtung gestellt u. das Rk.-Gefäß mit der Leitfähigkeitszelle in einen Thermostaten eingehängt, dessen Temp. durch einen Hg/Toluol-Thermoregler auf 25° ± 1/50° konstant gehalten wird. Je eine Skizze der Vers.-App. u. der Schüttelvorrichtung werden gebracht. Ist die Konz. der vorgelegten

Meßlg. wesentlich stärker als 0,2 n, so geht die Empfindlichkeit der Meth. soweit zurück, daß gegenüber n. chem. Best.-Meth. kein Vorteil mehr besteht. Die Eichung der App. erfolgt in der Art, daß zunächst Rohrleitungen u. Rk.-Gefäß mit CO₂ von Atmosphären-Druck gefüllt werden. Dann werden über die CO₂-freier Luft gespülte Leitfähigkeitszelle 20 cm³ 0,02 n Ba(OH)₂ in das Rk.-Gefäß eingebracht, geschüttelt u. die Änderung der Leitfähigkeit gemessen. Schütteln u. Leitfähigkeitsmessung werden in kurzen Zeitabständen wiederholt bis nach etwa 10 Minuten der Vers. beendet ist. Die Best. wird mit wechselnden Mengen CO₂ mehrfach durchgeführt u. die jeweils gemessene Leitfähigkeit gegen die zur Anwendung gekommene CO₂-Menge aufgetragen. Die so erhaltene Kurve ist nahezu eine gerade Linie. Während eines Versuchszeitraumes von zwei Jahren ergab die App. stets die gleiche Eichkurve. Weiter wird der Einfl. der Schüttelgeschwindigkeit u. der Baryt-Konz. auf die CO₂-Absorption ermittelt u. kurvenmäßig dargestellt. Eine App.-Konstante ergibt sich daraus, daß die Baryt-Lsg. mit den Glasgefäßwänden reagiert. Vf. hat für seine Verss. eine CO₂-Konz. von 0,0048% als zweckmäßig ermittelt. Die Eichapp. ist schemat. dargestellt. Die Eichung des Manometers zur O₂-Best. erfolgt in der Art, daß unter Verwendung der obigen Eichapp. u. der gleichen Vers.-Bedingungen ein genau abgemessenes Volumen Luft dem Rk.-Gefäß entnommen und die zugehörige Niveau-differenz des Manometers in Zentimetern gemessen wird. Diese Messung wird wiederholt u. für verschied. Voll. durchgeführt. Die Meßgenauigkeit der App. beträgt für O₂ bei Paraffin als Manometerflüssigkeit $6,8 \cdot 10^{-6}$ g in einem Vol. von 250 cm³, für CO₂ bei Lauge von 0,1; 0,02 u. 0,0066 n $13,6 \cdot 10^{-5}$; $3,2 \cdot 10^{-6}$ u. $3,7 \cdot 10^{-6}$ g (ohne Verstärker). Die Meßgenauigkeit kann noch erhöht werden bei Verwendung kleinerer Rk.-Gefäße u. kleinerer Mengen verdünnter Barytlösung. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. B 63. 163—75. 1948. Univ. Aberdeen, Botan. Institut.) BRAUKMANN. 4500

E. M. Widdowson und R. A. McCance, *Geschlechtsunterschiede bei der Speicherung und im Stoffwechsel des Eisens*. Die Untersuchungen wurden an Ratten, Mäusen, Kaninchen, Meerschweinchen, Hühnern, Barschen u. Aalen durchgeführt. Das anorgan. Fe der Leber wurde nach SHACKLETON, McCANE bestimmt. Es ergibt sich, daß neugeborene männliche u. weibliche Ratten zwischen 14 u. 15 mg anorg. Fe in 100 g Frischleber enthalten. Nach 14 Tagen ist der Gehalt an anorgan. Fe auf weniger als 1 mg pro 100 g Leber angefallen, um bei vollausgebildeter Geschlechtsreife bei einem Lebensalter von etwa 200 Tagen bei den weiblichen Tieren wieder auf 34 mg, bei den männlichen Tieren auf nur 11 mg pro 100 g Frischleber anzusteigen. Während der Schwangerschaft u. der Lactation fällt der Fe-Geh. auf etwa 8 mg/100 g ab. Es wird durch Analysen der einzelnen Würfe gezeigt, daß der Fe-Geh. der neugeborenen Tiere etwa dem aus der Leber der Muttertiere verschwindenden anorgan. Fe entspricht. Die Kastration von männlichen u. weiblichen Ratten führte dazu, daß die männlichen Tiere eine Zunahme, die weiblichen eine Abnahme des anorgan. Fe in der Leber erkennen ließen. Die Verabreichung von *Stilboestrol* war bei den kastrierten männlichen Tieren ohne Wrkg., rief jedoch bei den kastrierten weiblichen Tieren einen leichten Anstieg des Fe-Geh. hervor. *Testosteron*-Verabreichung war ohne Wirkung. Die Lebern von männlichen, geschlechtsreifen Tieren (Ratten, Mäusen, Geflügel u. Aalen) hatten einen geringeren Geh. an anorgan. Fe in der Leber als die gleichaltriger, gleichernährter weiblicher Tiere. Bei Meerschweinchen, Kaninchen u. Barschen waren diese Unterschiede nicht feststellbar. (Biochemic. J. 42. 577—81. 1948.)

HANSON. 4510

S. J. Thannhauser und Nicholas F. Boncoddio, *Die chemische Natur der Fettsäuren von Gehirn- und Milz-Sphingomyelinen*. Das Vorkommen gesättigter und ungesättigter *Sphingosine* in dem *Sphingomyelinmolekül*. Vf. fanden eine Meth., *Sphingomyelin* (I) aus Gehirn darzustellen, das kein Hydrolecithin enthält. Das wie üblich gewonnene Rohprodukt von I wird 4—5 Tage mit 0,25n NaOH bei 37° geschüttelt u. nach Ansäuern mit Eisessig u. Aceton (II) wieder ausgefällt, filtriert u. die Filtrerrückstände mit Ä. zur Entfernung der Fettsäuren extrahiert. Danach mit PAE.-Methanol aufgenommen, filtriert, aus dem Filtrat nach Einengen die Phosphatide mit II ausgefällt, getrocknet u. zur Abtrennung anorg. Bestandteile dialysiert. Danach wurde I mit HCl u. II ausgefällt, enthielt aber noch Spuren von Cerebrosiden, die, nach Lösen in PAE.-Methanol, durch selektive Adsorption an Al₂O₃ entfernt wurden. Das reine I wurde dann mit II ausgefällt. Es stellt eine weiße, krist. Substanzen dar, lösl. in Bzl., leicht in warmen A. u. heißem Essigester, unlösl. in Ac. u. II. Bei 190—195° Verfärbung, F. 219—213° [α]_D²² + 6,25° (4%ige Lösg. in Chlf. u. Methanol). I der Milz zeigte F. 217°, [α]_D²² + 6,25°. Aus I wurden durch saure Hydrolyse die *Sphingosine* (III) als Sulfate dargestellt. Ihre Jodzahlen lagen deutlich unter denen des ungesätt. III-Sulfates, sie konnten durch Hydrierung mit PtO₂ als Katalysator auf 0—4,9 herabgedrückt werden. Annahme, daß die isolierten III eine Mischung gesätt. u. ungesätt. III darstellen. — Aus dem dann wie oben dargestellten I konnten Vf. über die Methyl ester die Fettsäuren abtrennen u. beweisen, daß sich in Gehirn-I

nur *Stearinsäure*, *Nervensäure* u. *Lignocerinsäure* befindet, es also frei von *Palmitinsäure* ist. — Entsprechend wurden I aus der Milz dargestellt u. daraus *Palmitinsäure* u. *Lignocerinsäure* isoliert. (J. biol. Chemistry 172. 141—47. Januar 1948. Research Labor. of the Boston Dispensary, the Joseph H. Pratt Diagnostic Hosp. and Tufts College Medical School, Boston.)

HANSON. 4520

S. M. Horvath, G. E. Folk, F. N. Craig und W. Fleischmann, *Die Überlebensdauer verschiedener Warmblüter bei extremer Kälte*. Tauben, Hühner, Kanarienvögel, Ratten u. Mäuse wurden in Einzelkäfigen einer Raumtemp. von ca. —35° C ausgesetzt u. der Verlauf der Körpertemp., die eintretenden Erfrierungen sowie die Überlebenszeit festgestellt. Die Anpassungsfähigkeit an tiefe Umgebungstemp. schwankt sowohl unter den verschiedenen Tieren als auch innerhalb einer Art. Am besten vermochten sich Tauben anzupassen, die 22—78 Std. aushielten. (Science [New York] 107. 171—72. 2/4. 1948. Pennsylvania, Univ., Depart. of Physical Med.; Lawrence, Mass., Climatic Research Labor.; Maryland, Army chem. Center, Med. Division.)

K. MAIER. 4550

Julius Michenfelder, *Über einen Fall von Fisch-Allergie mit tödlichem Ausgang*. Bericht über 1 Fall mit allerg. Konst., bei dem sich nach Reinigen u. Genuß von Heringen ein QUINKE-Oedem u. ein nässendes Exzem an beiden Ohrmuscheln bildete. Die Blasenbildung dehnte sich über den ganzen Körper aus. Trotz umgehender Behandlung (Strophanthin-Injektion u. Kreislaufmittel) Exitus. Die Erscheinungen traten nur in dem einen Fall auf. (Dtsch. med. Wschr. 73. 648. 17/12. 1948. Rhöndorf/Rhein, Hedwigs-Krankenhaus.)

DOSSMANN. 4551

Henry T. Howat und B. Schofield, *Ein doppelter Histamin-Test für Hemmstoffe der Magensekretion*. Verss. an Katzen in Chloralosenarkose u. nach 1 mg *Atropin* u. Ausspülung des Magens. *Histamin* wird mit 0,00115 mg-Base/kg u. Min. intravenös infundiert u. die Säureproduktion durch Ausspülen bestimmt (Vers.-Dauer 45 Min.). Nach Erholung wird nach Gabe der zu prüfenden Substanz die Infusion wiederholt. Eindeutige Hemmungswirkg. besaßen *Urogastron* (1—6 mg) u. *Enterogastron* (1 Hundeeinheit). *Neoantergan* (2—10 mg/kg) in kleinen Dosen war wirkungslos, in großen Dosen förderte es die Sekretion. (J. Physiology 107. 30 P—31 P. 30/9. 1948. Manchester, Univ., Dep. of Physiol.)

JUNG. 4555

Carl Müller, *Zur Endometrium-Aufbaudosis des Follikelhormons*. Während die vom n. Ovarium der Frau während der Proliferationsphase abgegebene Menge an *Follikelhormon* (I) aus ursprünglichen Verss. zu 300000 M. E. oder 30 mg *Östradiol-Monobenzoat* geschätzt, später von GIESEN auf Grund eines Implantationsverss. mit 3 mg angenommen wurde, macht es eine Beobachtung des Vf. wahrscheinlich daß der Organismus in der Lage ist, das Endometrium mit noch wesentlich geringeren I-Mengen aufzubauen. Berichte über eine 26-jährige Kastratin, bei der nach Implantation eines *Östradiol*-Kristalls von 8 mg eine monatliche Resorption von nur ca. 0,5 mg anzunehmen war, von denen überdies nur die Hälfte auf die Proliferationsphyse entfällt. Es wird hieraus der Schluß gezogen, daß auch die physiol. Proliferationsdosis an I nicht über 500 γ beträgt. (Schweiz. med. Wschr. 78. 369—70. 24/4. 1948. Bern.)

KLOCKMANN. 4559

T. N. A. Jeffcoate, Ursula M. Lister, Betty Hargreaves und H. Roberts, *Athinyl-Oestradiol*. Vff. berichten über klin. Erfahrg. bei der Anwendung von *Athinyl-Oestradiol* (I), einem Deriv. des α -*Oestradiols*. Sie bestätigen die Ansicht anderer Autoren, daß I wirksamer ist als alle bisher bekannten oestrogenen Stoffe. I wurde mit *Stilboestrol* (II) bzgl. der hemmenden Wrkg. auf die Lactation verglichen u. erwies sich als etwa 50mal wirksamer. Vermutlich wird I langsamer als II vom Körper absorbiert u. zur Wrkg. gebracht. Bei nicht-schwangeren Frauen rufen minimale Dosen von I Menstruationsstörungen, post-menopausale Blutungen usw. hervor. (Brit. med. J. 1948. II. 809—12. 6/11. Liverpool, Univ., Dep. of Obstetrics a. Gynaec.)

KOTHE. 4559

Jean Romani und Pierre Recht, *Blockierung der Lactation durch Östrogene und Progesteron*. Die gleichzeitige tägliche Injektion von 2,5 mg *Hexöströldipropionat* (I) u. 10 mg *Progesteron* (II) kann die Lactation bei n. Probanden unterbinden, wobei die zu verabreichende Menge I zwischen 7,5 u. 10 mg schwankt, um die Lactation völlig zum Stillstand zu bringen. Während für sich verabreichtes II ohne Einfl. auf die Lactation ist, verstärkt es in Verb. mit I dessen Wrkg. ganz erheblich. (Ann. d'Endocrinol. 9. 247—51. 1948.)

H. P. FIEDLER. 4559

Luz Heller, *Chemische, serologische und biologische Schwangerschaftsreaktionen*. Zusammenfassende Darst. folgender Schwangerschafts-Rkk.: Alimentäre Schwangerschafts-Glucosurie nach FRANK u. NOTHMANN, Histidin-Rk. nach KAPELLER-ADLER, Abwehrferment-Rk. nach ABDERHALDEN, Rk. von ASCHHEIM u. ZONDEK u. deren Modifikationen nach FRIEDHEIM u. nach SHAPIRO u. ZWARENSTEIN. Zur Rk. von KAPELLER-ADLER u. ASCHHEIM u. ZONDEK werden ausführliche Arbeitsvorschriften gegeben. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 213—16. 15/8. 1948. Frankfurt/Main.) P. KARLSON. 4559

J. W. B. Douglas, D. A. Hanson und S. Zuckerman, *Einfluß der Sexualhormone auf die Ausübung gelernter Verrichtungen*. Weibchen, sterilisierten Ratten wurden bestimmte, zur Erreichung des Futternapfes erforderliche Wege einstudiert u. die Zeiten bestimmt, die sie zur Erreichung ihres Zieles benötigten. Werden den Tieren dann 20 γ Östradiolbenzoat (I) in 0,1 cm³ Erdnußöl injiziert, benöti en sie zur Erreichung ihres Zieles eindeutig längere Zeiten. Das gleiche Ergebnis wird noch ermittelt, wenn 20 γ I in 0,1 cm³ Erdnußöl u. 200 γ Testosteronpropionat (II) in 0,4 cm³ Erdnußöl injiziert werden, während 20 γ I in 0,1 cm³ Erdnußöl u. 1 mg II in 0,4 cm³ Erdnußöl keinen Einfl. mehr erkennen lassen. Die sich gegebenenfalls abspielenden physiol. Vorgänge werden diskutiert. (J. exp. Biology 25. 395—405. Dez. 1948. Birmingham, Univ., Dep. of Anatomy.)

H. P. FIEDLER. 4559

Étienne Wolff und Georges Strudel, *Über eine bisexuelle Substanz mit zwei Aktivitätsschwellen: Androstendiol (3-cis-17-trans)*. Die meisten Substanzen der Androsteron-Gruppe zeigen sowohl eine maskulinisierende wie feminisierende Wrkg., wie am Hühnerembryo nachgewiesen wurde. Hydriertes Androsteron (*Androstendiol*) wird auf diese Wrkg. untersucht. Die an Hühnerembryonen durchgeführten Verss. ergeben, daß die Grenzen der Dosen zur Maskulinisierung von Weibchen zwischen 0,3 mg u. 1,5 mg liegen. Zur Feminisierung von Männchen werden 1,5 mg bis 2 mg gebraucht. Der Feminisierungseffekt tritt erst in Erscheinung, wenn der Maskulinisierungseffekt seinen Höhepunkt erreicht hat. Die Bedingungen, unter denen die in Rede stehenden Substanzen zur Anwendung kommen, sind somit maßgebend für die Richtung ihrer Wirkung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 689—90. 4/10. 1948.)

BRAUKMANN. 4559

R. Jéquier und C. Plotka, *Der Einfluß des Testosterons auf die Reaktion des durch Adrenalin behandelten Uterus und der isolierten Eingeweide. Testosteron (I) übt auf die Rk. des mit Adrenalin (II) behandelten infantilen Uterus u. der isolierten Eingeweide folgende Wrkg. aus: I in den Uterus injiziert, macht ihn empfindlich gegenüber II. Wird der Uterus zusammen mit den isolierten Eingeweideten in eine Tyrode-Lsg. eingebracht, so wird die Rk. der Eingeweide auf II im Vgl. zur direkten Einw. vermindert u. kehrt sich evtl. um. Die gleiche hemmende Wrkg. kann in vitro bei n. Tieren beobachtet werden gegenüber niedrigen I-Konzentrationen. Vermutlich kommt diese Wrkg. so zustande, daß I im Gegensatz zu Östradiol die Oxydation des II im Gewebe zu Adrenochrom beschleunigt, dessen cholinerg. Eigg. von den Vff. schon früher untersucht wurde. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 179—81. Febr. 1948. Services scientifique, Roussel.)*

BRAUKMANN. 4559

A. Jost, *Die androgene Wirkung der Hoden von Rattenembryonen, die auf erwachsene, kastrierte Ratten überpflanzt wurden*. Hoden von Rattenembryonen im Alter zwischen 15 u. 21 Tagen auf erwachsene kastrierte Ratten überpflanzt, erzeugen eine intensive, aber lokalisierte Aktivierung des Samenepithels. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 196—98. Febr. 1948. Lab. de physiologie générale du Muséum.)

BRAUKMANN. 4559

H. Croxatto, R. Croxatto und M. Reyes, *Die Wirkung des Hypertensins auf die Inaktivierung von Oxytocin durch das Serum schwangerer Frauen*. Es besteht eine enge Beziehung zwischen den enzymat. Systemen, die *Hypertensin* (I), *Oxytocin* (II) u. *Vasopressin* inaktivieren. Wenn *Cystein* oder *Glutathion* Gewebeextrakten, roten Blutkörperchen oder Plasma zugesetzt werden, ist die Fähigkeit dieser Präpp., die Hormone der Neurohypophyse zu inaktivieren, direkt proportional dem Geh. an *Hypertensinase* (III). Während der Schwangerschaft steigt der Geh. an *Oxytocinase* (IV) dauernd an u. erreicht in der letzten Schwangerschaftswoche den tausendfachen Wert gegenüber dem nichtschwangeren Zustand; der Anstieg von III ist demgegenüber nur etwa 4—10mal so stark. Die Verss. der Vff. zeigen, daß entweder III u. IV ähnliche enzymat. Eigg. oder eine große strukturchem. Ähnlichkeit ihrer Substrate besitzen. Bestimmte Aminosäuren in höheren Konz. können den Grad der Inaktivierung von II herabsetzen. Aus den Verss. ist zu schließen, daß I mit II als Substrat für IV konkurriert. *Cystein* u. *Glutathion* hemmen die Wrkg. von I in Konkurrenz mit II. (Science [New York] 108. 658—59. 10/12. 1948. Santiago de Chile, Kathol. Univ., Physiol. Labor.)

FUHRMANN. 4560

F. J. Kottke, C. B. Taylor, W. G. Kubicek, D. M. Erickson und G. T. Evans, *Nebennierenrinde und Höhentoleranz*. An Mäusen u. Hunden wird die Wrkg. von *Nebennierenextrakten* (I) auf die Resistenz gegen *Hypoxie* geprüft. Käufliche ölige I sowie *Desoxycorticosteronacetat* bewirken keinerlei Resistenzsteigerung. Nur wss. I nach KENDALL vermindern die Letalität von Mäusen. Höhere Sinnesfunktionen von Hunden in Hypoxie werden von ihnen nicht beeinflußt. (Amer. J. Physiol. 153. 16—20. Apr. 1948. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Dep. of Physiol.)

KRONEBERG. 4561

R. K. Richards und K. E. Kueter, *Antagonismus von Rutin bei den Capillareffekten von Natriumbisulfit und Procain*. Das Anwachsen der *Epinephrin*-(I)-Toxizität, die an Ratten mit Natriumbisulfit erzeugt wurde, konnte durch vorausgehende *Rutin*-(I)-verab-

reichung aufgehoben werden, während die Schädigung durch I-Hydrochlorid allein durch II nicht beeinflusst wurde. II-Vorbehandlung vermindert die Toxizität von Procainhydrochlorid-Lsgg. mit u. ohne Natriumbisulfit. Im Gegensatz dazu wurde die *Metrazol*-toxizität nicht verändert. Der Einfluß des Bisulfites wurde diskutiert u. für seine Wrkg. der Ausdruck „Bisulfit Phänomen“ geprägt, die Capillar-Wrkg. des II wird im Zusammenhang mit der Bisulfit-Wrkg. besprochen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 372—81. Dez. 1948. North. Chigaco, Ill., Abbott Res. Lab., Dep. of Pharmacol.)

KUNZMANN. 4561

Salomon Garb und Maynard B. Chenoweth, *Untersuchung über die durch Kohlenwasserstoff u. Epinephrin hervorgerufene Ventricularfibrillation*. Chlf. u. Bzl. erhöhen die Schwelle der myocardialen Reizbarkeit sehr erheblich, während Ac., A. u. Aceton nur geringe Wrkg. besitzen. *Dibenamin* übt gegen die durch „Kohlenstoffverbindung- u. Epinephrin“ erzeugte ventriculäre Fibrillation in Dosen, die den Pressoreffekt des Epinephrins nicht verändern, eine Schnittwrkg. aus. *Nor-Epinephrin* erzeugt ventriculäre Fibrillation während der Inhalation solcher KW-stoffe, während *N-Isopropyl-epinephrin* ohne Wrkg. ist. Unter „Kohlenstoffverbindung“ sind in der Arbeit Chloroform, Benzol, Äther, A. u. Aceton zusammengefaßt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 12—18. Sept. 1948. New York, N. Y., Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4561

David F. Marsh, M. H. Pelletier und C. A. Ross, *Vergleichende Pharmakologie der N-Alkylarterenole*. Die Wrkg. von *dl-1-(3,4-Dioxyphenyl)-2-aminoäthanol (Arterenol)* (I) u. seinen N-Alkyl-Homologen, [*Methyl-(dl-Epinephrin)*] (II) Äthyl-, Isopropyl-, *n-Propyl-, sec Butyl-* u. *tert. Butyl-*] wurden mit den üblichen pharmakol. Testen auch beim Menschen bestimmt. Die Präpp. haben excitator. u. inhibitor. Wrkg., I u. II haben die stärkste excitator. Aktivität, das Äthylderiv. einige u. die anderen nur geringe Wirkung. Die stärkste inhibitor. Wrkg. haben Isopropyl-, *tert. Butyl-* u. Äthylderiv., das Methylderiv. einige u. die anderen geringe, I fast keine. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 108—20. Februar 1948. Morgantown, West Virginia Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.)

KUNZMANN. 4561

H. Kutschera-Aichbergen, *Die Überfunktion und die Unterfunktion der Nebennieren*. Bei Unterfunktion der *Nebennieren* wird Verminderung der morpholog. sichtbaren Lipide, des Cholesterin- u. des Adrenalingeh. u. Vermehrung des Gesamt-P, des Phosphatid-P u. des W.-Geh. beobachtet, bei Überfunktion werden die entgegengesetzten Beobachtungen gemacht. Die *Nebennieren* üben einen großen Einfl. auf die Blutdruckregulierung aus: bei Hochdruck werden alle Zeichen einer Unterfunktion festgestellt. Diskussion über die Zusammenhänge zwischen dem P-Geh. der *Nebennieren* u. der Verärschen Phosphorylierungstheorie. — Das *Nebennierenmark* ist reicher an Phosphatiden als die Rinde: 563 mg% Lipoid-P gegenüber 193 mg%. Besprechung des Synergismus zwischen Rinde u. Mark. (Schweiz. med. Wschr. 78. 135—40. 14/2. 1948. Graz.)

H. P. FIEDLER. 4561

Henri Hermann, *Neuere Erkenntnisse über die Physiologie der Adrenalinsekretion*. Zusammenfassende Darst. der Erkenntnisse über die *Adrenalin* (I)-Bldg. u. deren Beeinflussung durch die Ionen *K, Rb, Cs u. NH₄* bzw. durch I u. *Nicotin*. (Schweiz. med. Wschr. 78. 10—13. 10/1. 1948. Lyon, Fac. de Méd. et de Pharm.) H. P. FIEDLER. 4561

Helena Raskova, *Über einige pharmakodynamische Eigenschaften des Thiouracils und des Methylthiouracils*. Vf. untersucht den Einfl. des *Thiouracils* (I) u. des *Methylthiouracils* (II) einerseits auf das Verh. des *Adrenalins* (III) gegenüber dem Uterus des Kaninchens u. andererseits auf das Verh. des *Acetylcholins* (IV) gegenüber den isolierten Eingeweiden des Meerschweinchens u. des Hasen, den Muskeln des Frosches u. den Herzvorkammern des Hasen. Ergebnis der Versuche: I u. II hemmen die Wrkg. kleiner Dosen III auf den isolierten Uterus des Hasen. Die Beziehung zwischen der Konz. von I u. II u. der Kontraktionshemmung durch III ist eine lineare (logarithm.) Funktion. I erhöht deutlich die IV-Konz. der glatten Muskeln des Frosches, der isolierten Eingeweide des Meerschweinchens u. des Hasen. Die Beziehung zwischen der I-Konz. u. der Verstärkung der Kontraktion durch IV ist eine lineare (logarithm.) Funktion. I u. noch mehr II verstärken die depressive Wrkg. von IV auf die isolierte Herzvorkammer in RINGER-LOCKE-Lsg. von 29° C. Der Mechanismus dieser Rk. konnte noch nicht aufgeklärt werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 170—71. Febr. 1948. Prag, Univ., Pharmacolog. Inst.)

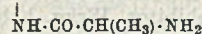
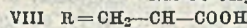
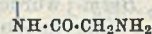
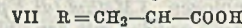
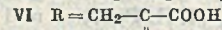
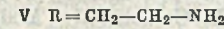
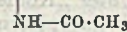
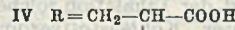
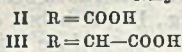
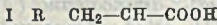
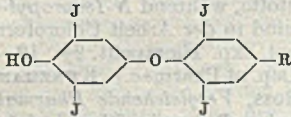
BRAUKMANN. 4561

Charles D. Kochakian und Mary N. Bartlett, *Die Wirkung der kristallinen Nebennierenrindensteroide, des dl-Thyroxins und des Epinephrins auf die alkalischen und die sauren Phosphatasen und die Arginase der Leber und der Niere der normalen ausgewachsenen Ratte*. Wss. Rinder-Nebennierenrindenextrakt, Lipoextrakt von Schweinenebennieren u. *11-Dehydrocorticosteronacetat* erhöhen bei achtmaliger Injektion (in Abständen von 1 Std.) den Geh. der Leber an alkal. Phosphatase (I) (p_{H} 9,8) bei nüchternen Ratten. Die Ver-

mehring der I-Wrkg. verläuft nicht mit der *Glykogen*-(II)-Neubldg. parallel. *Thyroxin* bewirkt Erschöpfung des Leber-II u. Senkung des I-Gehaltes. *Epinephrin* verursacht starke Leber II-Depot-Bldg., beeinflusst also die I-Wrkg. nicht. Die *Arginase* u. die *saure Phosphatase* (p_H 5,4) der Leber u. die Nierenenzyme wurden nicht verändert. (J. biol. Chemistry 176. 243—47. Okt. 1948. New York, Rochester, Univ., School of Med. and Dentistry, Dep. of Physiol. and Vital Economics.)

CARLS. 4561

Earl Frieden und Richard J. Winzler, *Die thyroxinähnliche Wirksamkeit von Verbindungen, die dem Thyroxin strukturell verwandt sind*. Das Mol. des *Thyroxins* (I) wurde in der Seitenkette abgewandelt u. die Wirksamkeit der Abwandlungsprodd. auf die Metamorphose von Krötenkaulquappen u. die Schilddrüse von Ratten, die mit Thiouracil behandelt werden, bestimmt. Im einzelnen wurden neben d,I als Standard untersucht: 3,5-Dijod-l-tyrosin, F. 202—204°; 3,5-Dijod-4-(3',5'-dijod-4'-oxyphenoxy)-benzoesäure (II), C₁₈H₂O₄J₄, F. 255°; 3,5-Dijod-4-(3',5'-dijod-4'-oxyphenoxy)-d,l-phenylglycin (III); N-Acetyl-d,l-thyroxin, F. 210—214° (IV); N-Acetyl-3,5-dijod-l-tyrosin (IX), F. 198—200°. Auf die



literaturbekanntem Verff. zur Darst. dieser Verbb. wird verwiesen. Literaturangaben über die Wrkg. anderer I-Derivv. wie das dem I entsprechenden Äthylamin (V), die Brenztraubensäure (VI), das N-Glycyl-(VII) u. N-Alanyl-Deriv. (VIII) werden zum Vgl. herangezogen. — II, III, IV u. IX zeigen wahrnehmbare I-Wirksamkeit. Die Art der Seitenkette ist für diese Wrkg. also nicht spezifisch. Die strukturellen Mindestforderungen für I-Wirksamkeit sind: o-Dihalogenphenol-diphenyläther-Konfiguration, eine OH-Gruppe in o- oder p-Stellung zum Äther-O u. eine Seitenkette mit einer funktionellen Gruppe. (J. biol. Chemistry 176. 155—163. Okt. 1948. Los Angeles, Univ. of Southern California, School of Medicine.)

OFFE. 4562

T. W. Goodwin, *Schilddrüse und Carotin- und Vitamin-A-Stoffwechsel*. Thyreoid-ektomie oder Thiouracil-(I)-Behandlung setzen bei Ratten die Fähigkeit zur Umwandlung von Carotin (II) in Vitamin A (III) herab. Trockenpräpp. von Schilddrüse wirken I entgegen, u. Tiere mit Überfunktion der Drüse verwandeln II besser in III als normale. Schilddrüsenhormon bzw. I wirken möglicherweise auf das Enzymsyst., das an der II → III-Umwandlung beteiligt ist, oder beeinflussen die II-Stabilität im Verdauungsstrakt u. seine Absorption. Bei Ziegen u. Kaninchen wird absorbiertes II so rasch in III übergeführt, daß II niemals im Blut auftritt. Erwachsene Kaninchen auf II-reicher Diät erhielten 3 Wochen I, ohne daß II im Blut erschien. Vielleicht beeinflußt I die Absorption von II. Die Plasma-III-Spiegel von mit I oder getrockneter Schilddrüse behandelten Kaninchen zeigten keine wesentlichen Veränderungen. Das Thyreoidhormon scheint das Gleichgewicht zwischen Plasma- u. Leber-III-Gehalt nicht zu beeinflussen. Daher ist bei Störung des Gleichgewichtes der Schilddrüse die III-Konz. im Plasma kaum von diagnost. Bedeutung. (Biochemie. J. 43. XLIII—XLIV. 1948. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.)

K. MAIER. 4562

H. R. Cama und T. W. Goodwin, *Die Rolle von Thyreoglobulin und jodiertem Casein bei der in vitro-Umwandlung von Carotin in Vitamin A*. Die Angaben von KAPLANSKY u. BALABA (Биохимия [Biochimia] 2. [1946.] 327), wonach Carotin (I) durch Inkubation seiner kolloidalen Lsg. mit wss. Lsgg. von Thyreoglobulin (II) oder jodiertem Casein (III) in Vitamin A (IV) übergehen soll, konnten in Verss. der Vff. nicht bestätigt werden. Vielmehr erleiden kolloidale β-I-Lsgg., wenn sie allein, mit II oder III bebrütet werden, eine Stereoisomerisierung. Diese ändert das Absorptionsspektr. unter Bldg. eines „cis“-Maximums von 335 mμ, das von den russ. Vff. wahrscheinlich mit der IV-Bande bei 328 mμ verwechselt worden ist. Auch das UV-Spektr. u. spektrophotometr. Prüfung der SbCl₅-Farbrk. bestätigten die Abwesenheit von IV. Die Stabilität im Thermostaten gehaltener kolloidaler Lsgg. von β-I blieb durch Thiouracil-Zusatz ungeändert. (Biochemie. J. 43. XLIV. 1948. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.) K. MAIER. 4562

Madeleine Oliveureau, *Der Einfluß einer Verminderung des Salzgehaltes auf die Wirksamkeit der Schilddrüse bei zwei Seeknochenfischen: Muraena helena L. und Labrus ber-*

gylta Asc. Bei Seefischen, die sich im W. befinden, dessen Salzgeh. laufend vermindert wird, wird eine deutliche Aktivierung der *Schilddrüse* beobachtet. Die Ursache hierfür scheint die Verminderung des Salzgeh. zu sein. Befinden sich die Fische in einem W. mit einem konstanten Salzgeh., aber geringer als n., so setzt ein allmähliches Nachlassen der Drüsentätigkeit ein bis zu einem Zustand geringerer Aktivität als normal. Es soll in Ergänzung der vorstehenden Verss. die Wrk. der Erhöhung des Salzgeh. des W. auf Süßwasserfische ermittelt werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 176—77. Febr. 1948. Monaco u. Roscoff, Lab. de biologie marine, Lab. de physiologie du Muséum.)

BRAUKMANN. 4562

A. A. Harper und I. F. S. Mackay, *Die Wirkungen von Pankreozymin und Vagusnervreizung auf das histologische Bild der Bauchspeicheldrüse*. Bei Katzen bewirkt Reizung der Vagusnerven eine Steigerung des Enzymgeh. im Pankreassekret, ohne daß gleichzeitig die Sekretion selbst zunimmt. *Sekretin* (I) erhöht dagegen letztere, ohne daß die Enzymproduktion wächst. Das in Extrakten der Dünndarmschleimhaut enthaltene *Pankreozymin* (II) (J. Physiology 102. [1943.] 115) wirkt ähnlich wie die Vagusreizung, indem es die Enzymproduktion erhöht, aber die Sekretion selbst nicht. Vff. untersuchten die Wrkg. von II-Injektionen u. Vagusreizung auf das histolog. Erscheinungsbild der Bauchspeicheldrüse u. den Zusammenhang zwischen dessen Veränderungen u. der Enzymsekretion. Meth. der Tierverss. siehe Original. II wurde intravenös zu 4,5 mg alle 12 Min. in alkoh. Lsg. gegeben. Amylase wurde nach WOHLGEMUTH bestimmt. Der Anteil der Zymogengranula wurde in gefärbten Leberschnitten durch Ausplanimetrieren annähernd bestimmt. Die Reizung des dorsalen Vagusstammes u. die II-Verabreichung bewirkten jeweils eine Erhöhung des Enzymgeh. des Drüsensekrets u. eine Verminderung der Granula; I dagegen regte weder die Fermentproduktion an, noch reduzierte es den Granulageh. der Zellen. Vagusreizung u. II-Wrkg. unterscheiden sich lediglich dadurch, daß II auch nach Atropininjektion wirksam ist, während in diesem Falle auf die Vagusreizung hin keine Rk. erfolgt, sowie in der Dauer der gesteigerten Enzymabsonderung. Nach II-Gaben hält letztere bis 3¼ Std. an, während nach Nervreizung allmählich eine gewisse Abnahme der anfänglich erhöhten Fermentproduktion eintritt. (J. Physiology 107. 89—96. 1/1. 1948. Manchester, Univ., Dep. of Physiol. and Newcastle-on-Tyne, Univ. of Durham, King's Coll., Dep. of Physiol.)

K. MAIER. 4564

S. S. Chernick, S. Lepkovsky und I. L. Chaikoff, *Ein Nahrungsfaktor, der den Enzymgehalt des Pankreas beeinflusst: Änderungen in Größe und proteolytischer Aktivität des Kückerpankreas infolge der Aufnahme von rohem Sojabohnenmehl*. Weiße Leghornkücken wurden direkt nach dem Ausschlüpfen anfangs mit einer *Kohlenhydrat-, Eiweiß- u. Fett-reichen* Kost mit nur wenig Zusatz von Sojabohnenmehl ernährt. Nach einer Woche erhielten sie als Haupteiweißquelle entweder gekochtes oder rohes *Sojabohnenmehl* in verschied. Konzentrationen. Nach der Tötung wurden die Organe in der Kälte homogenisiert u. die *proteolyt. Aktivität* (Spaltung einer Hämoglobinlsj. in Phosphatpuffer von pH 7,6, 37,5°, 10 Min. u. Best. der Polypeptide im Trichloressigsäurefiltrat) u. der *Enterokinasegeh.* nach KUNTZ untersucht. — Nach 2 Wochen war das Körpergewicht der Tiere durchschnittlich bei gekochten Sojabohnenmehl auf 149 g, bei rohem nur auf 81 g gestiegen. Das n. Pankreasgewicht blieb auch mit gekochtem Sojabohnenmehl erhalten (unter 0,5% des Körpergewichts), während es auf über 1% anstieg, bes. wenn 25% der Kost aus rohem Mehl bestand. Das Gewicht der anderen Organe (Herz, Leber) blieb gleich. Mit dieser Pankreas hypertrophie vermehrt sich auch die trypt. Aktivität, bezogen auf Pankreasfrischgewicht u. auf Gesamt-N des Pankreas. *Methionin* verhindert zwar den Rückgang des Körperwachstums, hat aber auf das Pankreas keinen Einfluß. (Amer. J. Physiol. 155. 33—41. 1/10. 1948. Univ. of California, Div. of Physiol. Med. School and Div. of Poultry Husbandry of the Coll. of Agriculture.)

KLINGMÜLLER. 4564

M. Gabe, *Über die histologischen Veränderungen der Niere im Verlauf der akuten Alloxanintoxikation bei der Albinoratte*. Alloxan-(I)-gaben in Mengen von 300 mg/kg rufen bei Albinoratten tödliche akute Nekrosen hervor, bei 200 mg/kg treten bei 75% aller Tiere beträchtliche Veränderungen im Tubulus contortus der Niere u. im Chondrium auf. Erstere werden histochem. als fettige Degeneration erkannt. Die alkal. Phosphatase-Rk. ist vermindert, ferner werden in den Tubuli kleine Mengen von Glykogen festgestellt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1335—37. Nov. 1948. Sorbonne, Labor. d'anatomie et histologie comparées.)

GRAU. 4564

P. Desclaux, A. Soulairac und J. Brocheriou, *Veränderungen der Inselzellen des Pankreas bei Ratten im Anfang von Alloxandiabetes*. Die morpholog. Veränderungen der Pankreasdrüsen v. Ratten bei Alloxangaben von 20 mg nach jeweils 2 Tagen wurden in den ersten 30 Tagen beobachtet. Es wurde die Anfärbung des Gewebes nach den Methoden von GOMORI u. von MASSON durchgeführt. Vom 1. bis 14. Tag wurde eine

Verminderung der Inseln festgestellt. Sowohl die α - als auch die β -Zellen zeigten starke Veränderungen. Vom 15. bis 18. Tag ab wurde eine Regeneration der α - u. β -Zellen beobachtet. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 944—45. Juli 1948. Sorbonne, Laborat. d'embryologie de la Faculté de méd. et laborat. d'évolution des Etres organisés.) DÖRNER. 4564

Gustaf E. Lindskog und Alfred Gilman, *Die Wirkung der Unterbindung der Lungenarterie auf den Histamingehalt der Lunge mit Beobachtungen über gleichzeitige strukturelle Veränderungen*. Der hohe Histamin(I)-Geh. der Lunge legte die Vermutung nahe, daß das Lungengewebe im Blutkreislauf möglicherweise die Rolle eines I-Filter- u. Speicherorgans heben könnte. Zur Prüfung dieser Frage entfernten Vff. Hunden in Narkose den rechten mittleren Lungenlappen u. unterbanden den zum unteren Lappen führenden Arterienast. Nach 2 Wochen 8 Monaten wurden die Tiere getötet u. die Lungen eingehend auf Kapazität, I-Geh. u. histolog. Beschaffenheit untersucht. Die Best. von I erfolgte in Gewebestücken, die nach Entnahme höchstens 8 Std. im Kühlschrank aufbewahrt worden waren. 1—3 g Gewebe werden gründlich mit Sand verrieben, dann nochmals mit HCl-saurem 70%ig. A. extrahiert, die Auszüge eingedampft u. dann in TYRODE-Lsg. aufgenommen, so daß 1 g Gewebe 5 cm³ Fl. entsprach. Die Best. erfolgte an Stücken von Meerschweinchendünndarm in belüfteter TYRODE-Lsg. mit 1 mg/l *Atropinsulfat*, wobei krist. I als Standard diente. Die Unterbindung des pulmonaren Blutstroms hatte keine merkliche Veränderung der I-Konz. zur Folge. Demnach ist der I-Geh. des Lungengewebes nicht auf Herausfilterung aus den venösen Gefäßen u. Speicherung zurückzuführen. Das histolog. Bild blieb während der Vers.-Dauer nach der Unterbindung praktisch unverändert. (Amer. J. Physiol. 152. 417—22. 1/2. 1948. New Haven, Yale Univ., School of Med., Dep. of Surgery and Pharmacology.) K. MAIER. 4569

Helen B. Burch, Otto A. Bessey und Oliver H. Lowry, *Fluorometrische Messungen von Riboflavin und seinen natürlichen Derivaten in kleinen Mengen von Blutserum und Blutzellen*. Für diese Unters. wurde ein Spezialmikrophotofluorometer verwendet. Die getrennte Best. von Flavin-Verbb. wird dadurch ermöglicht, daß *Riboflavin* (I) u. *Riboflavinmonophosphat* (Flavinmononucleotid II) bei neutraler Rk. gleiche Fluoreszenz aufweisen, Flavinadeninucleotid (III) dagegen nur 14% davon, ferner daß I durch Benzylalkohol leichter extrahiert wird als II u. III, u. daß IV in 5%ig. CCl₃COOH vollständig zu II hydrolysiert wird. Die Arbeitsweise für die Best. von freiem u. gesamtem I in 5 mm³ Blutserum, von I, II u. III als getrennte Fraktionen in 0,2 cm³ Serum, von gesamtem I in 20 mm³ roter Zellen oder ganzem Blut, u. von gesamtem I in weißen Zellen von 0,1 cm³ Blut wird ausführlich beschrieben. Die Bestimmungen weisen eine Standardabweichung von 0,08 % bei Serum, von 11% bei weißen Zellen und 1,3 % bei roten Zellen auf. In den Seren von 13 vermutlich n-ernährten Personen wurde ein mittlerer Geh. an I mit II von 0,8 % u. an III von 2,4 % gefunden, in den weißen u. roten Zellen ein mittlerer Geh. an I von 25,2 bzw. 22,4 %. Bei Ratten wurde die Beziehung zwischen I in der Nahrung u. andererseits in Serum, Blutzellen u. Harn untersucht. (J. biol. Chemistry 175. 457—70. Aug. 1948. New York, Public Health Res. Inst. of The City of New York.) SCHWABOLD. 4572

Th. Baumgärtel, *Zur Klinik des Bilirubinstoffwechsels*. Unter Berücksichtigung eigener u. fremder Arbeiten werden nach Darlegung des biol. *Bilirubin* (I)-Stoffwechsels der patholog. I-Stoffwechsel (manifestiert in den verschied. *Ikterus*-formen) zu erklären versucht u. Hinweise für die Therapie gegeben. (Med. Klin. 43. 320—25. Juni 1948.) FRÜHWALD. 4572

Manfred Kiese, *Darstellung und Eigenschaften von Verdoglobinen*. 3. Mitt. *Über die prothetische Gruppe des Verdoglobins (Sulphämoglobins)*. (2. vgl. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 204. [1947.] 439). Zur Aufklärung der prosth. Gruppe des aus Hämoglobin (I) mit H₂S u. O₂ entstehenden Verdoglobins (= Sulphämoglobin) (II) wurde die bisher erfolglos versuchte Abtrennung u. Reinigung des II aus dem Rk.-Gemisch erneut versucht. Die von anderer Seite vermutete Oxydation des Häms an einem Brückenmethin zum Keton muß wegen der fehlenden Gallenfarbstoffldg. für unwahrscheinlich gehalten werden. LEMBERGS (C. 1939, II. 2333) Bldg. von Biliviolin aus II wurde nicht bestätigt, nur Spuren eines nicht näher charakterisierbaren violetten Farbstoffes erhalten; dies u. a. sprechen dafür, daß II nicht ganz einheitlich ist. Die Abtrennung der prosth. Gruppe bereitet wegen der geringen Beständigkeit einige Schwierigkeiten. Verschied. Verff. u. Nebenprodd. sind im Versuchsteil beschrieben.

Versuche: Die Konz. von I u. II wurden photometr. (vgl. Klin. Wschr. 1942. 565), Fe in den bei 500° erhaltenen Verbrennungsrückständen mit o-Phenanthrolin bei p_H 4,5 kolorimetr. bestimmt; S nach FOLIN u. BENEDICT (1905 bzw. 1909). — Verdoglobin: (II) Gewaschen, in Phosphat vom p_H 6 suspendierte rote Zellen vom Rind wurden

in einer Flasche durch wiederholtes Evakuieren von O₂ befreit, dann unter leichtem Rotieren täglich erneut mit H₂S vom At.-Druck u. mit 15 mm O₂ behandelt, nach 10—20 Tagen in Cellophanschläuchen gegen W. 2—3 Tage dialysiert u. zentrifugiert; meist sind 70—80%, im Winter bei 2—3° 85—90% I in II verwandelt. Beim Eingießen der dialysierten Lsg. in die doppelte Menge Eisessig tritt Braun-Rot-Färbung auf, die in Ä. unverändert bleibt; aus dem Ä. kann mit HCl kein Biliverdin, nur minimale Mengen eines rötlich-violetten, nicht näher charakterisierten Farbstoffes extrahiert werden. — Extraktion der prosthet. Gruppe aus hitzedenaturiertem Protein mit H₂SO₄-Ä. nach MÖRNER oder mit H₂SO₄-Amylalkohol nach EDELBACHER u. v. NEGESSER sowie Erwärmen mit 2nH₂SO₄ liefert nur braune Farbstoffe. — Dialysierte Lsg. mit derselben Menge Pyridin oder Picolin versetzt u. nach 12 oder 24 Std. mit der doppelten Menge Chlf. geschüttelt u. zentrifugiert liefert nach Verwerfen der wss. Schicht u. Filtrieren, eventuell nochmaliger Wiederholung, eine tiefgrüne Lsg., die nach Waschen, Trocknen u. Eindampfen im Vakuum verunreinigte Rückstände mit nur 2—3% Fe liefert. — 150 cm³ Dialysat wurden mit 1 cm³ 37%ig. HCl versetzt, in 1,5 Liter Aceton u. 1,5 cm³ 37%ig. HCl eingerührt, filtriert, der Rückstand mit Aceton gewaschen, aus der Lsg. II u. I mit NH₃ gefällt u. mit Aceton u. Ä. gewaschen; der Nd. enthält 4% Fe u. 6% S, nach nochmaligem Umfällen wie oben 9,1% Fe u. 9,6% S, nach Umfällen aus Pyridin-Chlf., (1:3) mit PAc. 9,2% Fe u. 9,7% S, u. schließlich aus NH₃ mit HCl, Waschen mit W., Aceton u. Ä. 8,5% Fe u. 8,9% S; der Anteil von I (ca. 1/2) bleibt praktisch gleich. — 100 cm³ Dialysat (= ca. 10 g Protein) mit 100 cm³ gesätt. Brom-W. liefern nach Zerstören des überschüssigen Br keinen Gallenfarbstoff; nach Red. ist die prosthet. Gruppe restlos erhalten u. kann wie oben abgetrennt werden; OH- u. CO-Gruppen sind nicht nachweisbar. Auch nach KCN-Behandlung in nicht dialysierter Lsg. u. anschließender Red. bleibt II unverändert. — Porphyrinester aus II: Das oben erhaltene Gemisch wurde in Methanol unter N₂ mit HCl gesätt., 3 Std. gekocht, in Ä. gegossen, mit KOH u. W. gewaschen, mit 2 u. 4%ig. HCl, dann mit stärkerer HCl extrahiert; aus letzterer Protoporphyrinester (II), aus ersterer III u. ein anderer Porphyrinester (IV) mit gegenüber III nach Rot verschobenen Banden. Weitere Trennung durch nochmalige Extraktion aus Ä. mit 1%ig., dann 2%ig. HCl; in letzterer IV angereichert; seine angegebene, aus dem Gemisch nach Abzug der Extinktion von III erhaltene Extinktionskurve zeigt Phyllotyp (Maximum bis 525 m μ). Neben III u. IV werden braune Farbstoffe erhalten. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 747—58. 1948. Kiel, Pharmakol. Inst. u. Lab. d. Med. Klinik.) KIMPEL. 4572

E. Florijn und G. Smits, *Aneurinpyrophosphatgehalt der roten und weißen Blutkörperchen des Menschen und der Ratte*. Nach dem Verf. von WESTENBRINK u. Mitarbeitern (C. 1943. II. 2246) durchgeführte Best. ergab (in Durchschnittswerten) an *Aneurinpyrophosphat* (I) für je 10¹¹ weiße (w) bzw. rote (r) Blutkörperchen 1) bei 7 männlichen Albinoratten $2,1 \pm 0,41 \gamma r$ bzw. $340 \pm 100 \gamma w$; 2) beim Menschen u. zwar bei 8 männlichen Probanden $1,49 \pm 0,08 \gamma r$, bei 14 weiblichen Probanden $1,28 \pm 0,09 \gamma r$. Der I-Geh. der weißen Blutkörperchen erwies sich bei Männern u. Frauen als wenig unterschiedlich; Gesamtmittel der 22 Probanden $280 \pm 45 \gamma (w)$. — Nach den mitgeteilten Zahlenwerten ist der I-Geh. der Leukocyten beim Menschen rund 200, bei der Ratte rund 160 mal so hoch als der der roten Blutkörperchen; dennoch tragen die letzteren durch ihre zahlenmäßige Dominanz am meisten zum Gesamtgeh. bei. *Aneurin*-(II)-arme Nahrung setzt sowohl beim Menschen als auch im Rattenvers. den II-Geh. der Erythrocyten stärker herab als den der Leukocyten, wobei die Abnahme des ersteren etwa dem Absinken von I in der Leber, den Nieren u. der Muskulatur, das Absinken in den Leukocyten etwa dem in der Gehirns substanz parallel geht. Hieraus ergeben sich bei einer nach Leuko- u. Erythrocyten getrennten I-Best. (durchzuführen nach *mäßig schnellem* Zentrifugieren der Blutprobe) gewisse diagnost. Auswertungsmöglichkeiten. Gesonderte Best. erscheint auch vor allem deswegen erforderlich, weil bei patholog. verändertem Verhältnis zwischen Leuko- u. Erythrocyten, deren jede noch eine n. I-Menge enthalten kann, Verschiebungen des Totalblutspiegels an I unvermeidlich sein müssen, dieser somit nur von begrenztem diagnost. Nutzen sein dürfte. (Nature [London] 162. 220—21. 7/8. 1948. Utrecht, Univ., Labor. of Physiol. Chem. u. T. N. O., Centr. Inst. for Nutrition Research.) R. KLOCKMANN. 4573

M. Gerendás, I. Csefkó und M. Udvardy, *Wirkung von Resactor auf das Thrombinaktivierungsvermögen des Blutes*. Die Steigerung des Speicherungsvermögens des RES. beruht bei Resactor-Injektionen nach Ansicht von Vff. auf Red. des Thrombinaktivierungsvermögens des Blutes. (Arch. biol. hungarica [2] 18. 205—12. 1948. Budapest, Ungar. Biolog. Forschungs-Inst. Tihang u. Peter-Pazmany Univ., Inst. für Allg. Pathol.) BRATFISCH. 4574

D. Balducci, *Studien über die Wirkung von Vitamin P und Dicumarin auf die Bildung von Prothrombin*. Die bisher für die Aktivierung des Prothrombins (I) verantwortlichen gemachten Faktoren Piastrin, Gewebeextrakte u. das thermostabile Lipoid Cefolin ergeben in vitro u. in vivo verschied. Rkk., sind also nicht identisch. I selbst scheint nach neueren Unterss. aus zwei Faktoren A u. B zu bestehen, die sich bei der therm. u. zeitlichen Inaktivierung verschied. verhalten; nach BREA soll A eine tryptase-ähnliche Plasmathrombokinase, B das eigentliche I sein; der in Anwesenheit von Ca⁺⁺ durchgeführte Abbau von Euglobulin kann ebenso durch Trypsin, Schlangengifte oder Bakterienextrakte, also proteolyt. Enzyme, z. T. auch ohne Ca⁺⁺ erfolgen, wobei niedermol. Thrombin entsteht, das proteolyt. die Denaturierung des Fibrinogens unter Bldg. von Fibrin bewirkt. Das bekanntlich von der Darmflora synthetisierte, in Ggw. von Galle resorbierte, bei Störung dieser Vorgänge nicht vorhandene Vitamin K (V) katalysiert in der Leber die Bldg. von I (Mol.-Gew. ca. 150 000). Die bei Fehlen von I auftretende Hypoprothrombinämie kann nach QUICK auch durch Dicumarin (VI) erzeugt werden, das I im Plasma zerstört bzw. neutralisiert u. seine Bldg. in der Leber unterbindet; nach OVERMAN wirkt VI auch antagonist. zu V. Andererseits vermag Vitamin P (Citrin VII) die VI-Wrkg. aufzuheben u. somit den I-Spiegel bei VI-Vergiftung zu erhöhen. Um die Möglichkeit einer Gewöhnung auszuschalten, behandelte Vf. ca. 2 Jahre alte, 2,5 kg schwere Kaninchen mit n., nach TANCREDI (Minerva med. [Torino] 35. [1943.] 210) ermittelter I-Aktivität, die zwischen 90 u. 110% schwankte, mit 1 mg/kg VI; während hierbei die Aktivität vorübergehend stark, z. T. um mehr als 50% absinkt, um sich nach etwa 8 Tagen wieder zu normalisieren, tritt mit 20 mg/kg VII bis zu 60% Erhöhung ein, die sich ebenfalls in 6—8 Tagen normalisiert. Trotz dieser Vorbehandlung sind die Tiere nach 20 Tagen voll reaktionsfähig gegen den jeweiligen Antagonisten. Bei gleichzeitiger Verabreichung von VI u. VII tritt am 2. Tag eine leichte, maximal 10%ige Minderung, dann eine starke Erhöhung mit einem Maximum von bis zu 50% am 6. Tag auf. Die Lebern der nur mit VI behandelten Tiere zeigen deutliche, die der gleichzeitig mit VII behandelten keinerlei histolog. Degenerationen. VII wirkt also antagonist. zu VI, unterbindet dessen Lebertoxikose u. unterstützt die blutkoagulationsfördernde Wrkg. der Vitamine C u. K. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 5. 91—97. Juli/Aug. 1948.) KIMPPEL. 4574

Morris Tager, *Studien über den Koagulase aktivierenden Faktor*. 1. Mitt. *Die Reaktion von Staphylokoagulase mit Komponenten des menschlichen Plasmas*. Die Koagulase (I) wurde durch nicht näher angegebene Reinigungsoperationen aus einem Stamm *Staph. aureus* gewonnen. Als Indikator diente eine Lsg. von trockenem Rinderfibrinogen (280 mg% in physiol. NaCl). Die Plasmafraktionen wurden durch Fällung mit (NH₄)₂SO₄ oder A erhalten. Die höchste Anreicherung des I-aktivierenden Faktors wurde in der Globulinfraktion festgestellt, welche durch Fällung mit (NH₄)₂SO₄ zwischen 33 u. 50% Sättigung oder Ansäuerung auf pH 5,3 erhalten wurde. Gereinigte Albuminfraktionen u. Fibrinogen haben keine I-aktivierende Wirkung. (Yale J. Biol. Med. 20. 369—380. März 1948. Yale Univ. School of Medicine, Department of Bacteriology.) IRRGANG. 4574

Rudolf Marx und Hans Bayerle, *Über den Stand der modernen Thromboembolietherapie mit Blutfermenteffektoren*. Zusammenfassend berichten Vf. von den therapeut. wichtigen Antikoagulantien: Heparin, Dicumarol, Heparinoide (Xylansulfat) u. Salze seltener Erden (Neodymsalze) u. ihren Wrkg.-Mechanismen. Bes. eingehend aber wird die klin. Bedeutung von Heparin u. Dicumarin auf Grund diesbezügl. Literaturstudien diskutiert. (Ärztl. Forsch. 2. 249—254. 25/8. 1948. Chem. Abtl. des Patholog. Inst. Univ. München.) U. JAEN. 4574

Gilbert S. Campbell, E. B. Brown jr. und Frank Gollan, *Die Konzentration des anorganischen Phosphates im Plasma von Hunden bei Hyperventilation*. Es ist bekannt, daß Hyperventilation beim Menschen die Konz. des anorgan. Phosphates im Plasma (I) u. im ausgeschiedenen Harn herabsetzt. (DAVIES, HALDANE u. Mitarbeiter J. Physiology 54. [1920.] 32. u. RAPPORT, STEVENS u. Mitarbeiter J. biol. Chemistry 163. [1946.] 411 u. HALDANE u. Mitarbeiter. Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 96. [1924.] 1.). Bei Anästhesie u. Schock ändert sich die Plasmakonz. in entgegengesetzter Richtung. Die gleichen Verhältnisse zeigten sich in Tierversuchen. Es wurden Hyperventilationsverss. an 11 Hunden durchgeführt, u. festzustellen, welche Wrkg. sie auf betäubte u. unbetäubte Tiere ausübt. Im letzteren Falle wurde Curare verabreicht, um eine Hyperventilation zu ermöglichen. Zur allg. Betäubung wurden 30 mg/kg Nembutal [Äthyl-(1-methyl-butyl)-Na-barbiturat] verabreicht. Die künstliche Atmung wurde mit Hilfe einer Lufttröhrenkanüle und einer Pumpe durchgeführt. Gemessen wurde der arterielle CO₂-Geh. (II) nach VAN SLYKE u. NEILL (J. biol. Chemistry 61. [1924.] 523) u. I nach der Meth. von FISKE u. SUBBA ROW (J. biol. Chemistry 66. [1925.] 375). 0,6—1,0 Curare-Einheiten pro kg Körpergewicht brachten die Atmung fast zum Stillstand. Die Verss. zeigten,

daß die Hyperventilation bei betäubten Hunden in Zeiträumen bis zu 5 Std. keine merkliche Änderung der Konz. an I bewirkte, während II um $\frac{1}{3}$ vermindert wurde. Im Gegensatz dazu ist bei unbetäubten, mit Curare behandelten Hunden die Abnahme von II mit einem entsprechenden Abfall von I verbunden, das auf $\frac{1}{4}$ seines ursprünglichen Wertes oder weniger absinkt. Bei lokaler Betäubung u. Curare-Behandlung stieg infolge einer Hämorrhagie der Gehalt an I. (Amer. J. Physiol. 154. 185—87. 1/8. 1948. Minneapolis, Univ. Minnesota, Depart. Physiol.) FERNHOLZ. 4574

Ulrich Westphal und Peter Gedigk, *Zur Frage der Bindung des Bilirubins an die Serumproteine*. Mit Hilfe von Elektrophorese- u. Dialyseverss. an mit Bilirubin (I) versetzten Seren kann gezeigt werden, daß bei der direkten Diazotierung keine Abspaltung des I vom Serumalbumin (II) erfolgt. Vff. folgern, daß der Tetrapyrrolfarbstoff an den beiden Enden des Mol. am II festhaftet, während die mittelständige CH_2 -Gruppe mit dem Diazoniumsalz in Verb. treten kann. Bei der indirekten Diazotierung muß I zur Erlangung der Kupplungsfähigkeit vom II „abgehängt“ werden, so daß es im Vers. II-frei erscheint. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 283. 161—79. 1948. Tübingen, Univ., Chem. Labor. der Med. Klin.) H. P. FIEDLER. 4574

Nicholas H. Martin, *Wechselwirkung der Serumproteine in dem Thymoltrübungstest*. Es wurde festgestellt, daß Serumalbumin die Thymoltrübungsrk. (I) zu hemmen vermag. Vf. untersucht die Verhältnisse, indem er zu einer elektrophoret. abgetrennten Serumfraktion, die hauptsächlich β - u. γ -Globulin enthält u. stark positive I gibt, steigende Mengen krist. Humanserumalbumin gibt, das noch Spuren von α_1 -Globulin enthält. Mit steigender Albuminkonz. wird I gehemmt u. verschwindet bei einem Verhältnis Albumin-N zu Globulin-N von 0,28:1 ganz. Derselbe Effekt konnte beobachtet werden, wenn anstelle des Humanalbumin Rinder- oder Pferdealbumin verwandt wurde. Der Effekt ist also nicht artspezifisch. Da in den Albuminpräparationen noch α_1 -Globulin enthalten war, ist es möglich, daß die Hemmwirkg. auch dadurch bewirkt wird. (Nature [London] 162. 145—46. 24/7. 1948. London, St. George's Hospital.) ARMBRUSTER. 4574

Arnold G. Ware und Walter H. Seegers, *Studien über Prothrombin: Reinigung, Inaktivierung mit Thrombin und Aktivierung mit Thromboplastin und Calcium*. Nach SEEGERS, LOOMIS u. VANDENBELT (Arch. Biochemistry 6. [1945.] 85) vorgereinigtes Prothrombin (I) wird mit 0,1N HCl auf pH 5,4 gebracht, wobei eine geringe Ausfällung von Ac-Globulin (II) entsteht. Aus der filtrierten Lsg. wird I ausgefällt, indem auf pH 4,6 gebracht wird. Der Nd. kann durch Gefriertrocknung als Pulver oder in dest. W. gelöst bis zu 24 Std. bei Zimmertemp. aufbewahrt werden. So dargestelltes I enthält weniger als 1% II, das durch chem. Mittel nicht zu entfernen ist. Durch 2 std. Erhitzen der neutralen Lsg. in dest. W. auf 53° kann die Aktivität von II vernichtet werden, ohne Veränderung an I. Bei Ggw. von 0,9% NaCl wird dagegen auch die Aktivität von I stark vermindert. Thrombinfreie Lsgg. von I sind 48 Std. unverändert haltbar. Danach bilden sich Spuren von Thrombin (III), das in Konz. unter 1% I zerstört. Größere Mengen III wirken in zweifacher Weise auf I ein: Zunächst erfolgt eine Zers. von I, das später in seiner Aktivität regeneriert wird. Das neugebildete I ist gegenüber dem ursprünglichen derart verändert, daß es III zu bilden imstande ist in Abwesenheit von Thromboplastin (IV), II u. Ca-Ionen. IV u. Ca-Ionen aktivieren I in Abwesenheit von II, aber die Rk. ist schwach u. die Ausbeute an III ist nur ungefähr die Hälfte der in Ggw. einer optimalen Menge II erzielbar. (J. biol. Chemistry 174. 565—75. Juni 1948. Detroit, Wayne University. College of Med., Dep. of Physiology.) ARMBRUSTER. 4574

H. F. Deutsch und J. C. Nichol, *Biophysikalische Studien an Blutplasma-proteinen*. 10. Mitt. *Fraktionierungsstudien an normalem und Immunserum von Pferden*. (7. vgl. C. 1948. II. 1097.) Vff. entwickeln durch Abänderung der Fraktionierungsmeth. nach COHN u. Mitarbeiter (C. 1947. 1288) die Möglichkeit, die antikörperhaltigen Proteinfractionen aus dem Serum von Pferden zu isolieren. Sie bezeichnen die Fraktion mit der elektrophoret. Beweglichkeit zwischen γ - u. β -Globulin als γ_1 -Globulin (von andern Vff. als β_1 -, β_2 -Globulin oder T-Komponente angeführt). Auswertung der Fraktionierung erfolgt durch Elektrophorese, Sedimentation u. Best. des Protein- u. Antikörpergehaltes. Die gesamten γ -Globuline des Serums, zusammen mit 5—15% β -Globulin werden bei -6 — -7° , pH 7,5—7,8 mit 25% A. ausgefällt. Das Präzipitat wird in 1%iger Lsg. weiter fraktioniert: pH 5,2—5,8, 0—10% A. gibt eine zur Hauptachse aus β -Globulin bestehende Fällung (A—A), mit 25% A. bei pH 7,2 wird dann γ -Globulin ausgefällt. Auftrennung in γ_1 - u. γ_2 -Globulin wird durch Variation von pH u. Ionenstärke erreicht. Bei sämtlichen Operationen ist sorgfältige Kühlung notwendig, da sonst Zers. der Antikörperwirksamkeit erfolgt. Fraktion A—A enthält fast keine Antikörper, dagegen sehr viel Agglutinin für *Haemophilus pertussis*. Die Antikörper verteilen sich auf die γ -Globuline. Der isoelekt. Punkt ergibt sich für γ_1 -Globulin zu pH 5,6, γ_2 -Globulin zu pH 7,6. Elektrophoret. Beweglichkeit der antikörperhaltigen Fraktionen $-1,0$ bis $-3,5 \cdot 10^{-5}$ $\text{cm}^2/\text{Volt} \cdot \text{sec}$ (pH 8,6,

Ionenstärke 0,1). Sedimentation ergab 80% mit $s_{20} = 6,8-7,2$ SVEDBERG-Einheiten (SE), die restlichen 20% zeigen undefinierte Sedimentation mit $s_{20} = 8-15$ SE. Die in Human- γ -Globulin mit Antikörpergehe. gefundene Komponente mit $s_{20} = 18$ SE ist hier nicht nachweisbar. Die γ -Globuline aus dem Serum hyperimmunisierter Tiere sind leichter von β -Globulin zu trennen als die aus Normalserum. (J. biol. Chemistry 176. 797—812. Nov. 1948. Madison, Univ. von Wisconsin.)

ARMBRUSTER. 4574

M. V. Stack und W. T. J. Morgan, *Enzymatische Zersetzung von Blutgruppensubstanzen*. Vff. berichten über Unterss. mit Kulturflüssigkeiten von *Cl. welchii*. Hierbei wurden die Blutgruppensubstanzen A, B u. H (0) zerstört. Nach Erhitzen auf 56° bleibt nur der H-Faktor des Enzyms wirksam. Die Berechnung der Einheit der Enzymaktivität wird beschrieben. Die einzelnen Wirkgruppen des Enzyms durch Präcipitation u. Adsorption zu trennen, gelang nicht, doch wurde ein hoher Reinigungsgrad erreicht. Die Wirkungsoptima eines weiteren Enzyms ähnlicher Wirkungsart, *Depolymerase*, werden besprochen. Das Fehlen von Unterschieden in den physikal. Eig. der Proteine ist von Interesse. Man kann annehmen, daß best. Gruppen, spezif. für A u. B-Substanzen, durch Erhitzen auf 56° denaturiert werden, andere Gruppen mit H-Spezifität Rk.-fähig bleiben. (Biochemic. J. 43. LI. 1948. Lister Inst. of Preventive Medicine, London u. Elstree.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4574

Robert C. Murphy und Walter H. Seegers, *Konzentration von Prothrombin und Ac-Globulin bei verschiedenen Säugetierarten*. Plasmaanalysen bestimmter Tierarten zeigen folgende Konz. an Ac-Globulin (I) in Einh./cm³: Mensch 12—17, Hund 150—200, Katze 130—170, Kaninchen 150—300, Meerschweinchen 30—40. Umwandlung von Plasma-I in Serum-I tritt auf beim Menschen-, Hunde-, Kaninchen-, Meerschweinchen- u. Kuhplasma; die Stabilität des Serum-I schwankt bei den einzelnen Arten beträchtlich. Beim Menschen u. Hund ist Serum-I äußerst labil, während im Rinder- u. Kaninchen Serum der Faktor stabiler ist. (Amer. J. Physiol. 154. 134—139. 1/7. 1948. Detroit, Mich., Wayne Univ., College of Med., Dep. of Physiol.)

FUHRMANN. 4574

Arnold G. Ware, John L. Fahey und Walter H. Seegers, *Blutplättchenextrakte, Fibrinbildung und Wechselwirkung von gereinigtem Prothrombin und Thromboplastin*. (vgl. C. 1949. I. 615. 907.) Vff. konnten zeigen, daß Rinderblutplättchenextrakte einen Accelerator für die Prothrombinaktivierung enthalten. Sie besitzen nur eine geringe Menge *Thromboplastin*. Der Accelerator liegt in den Blutplättchen anscheinend in akt. Form vor u. wirkt ähnlich wie *Serum-Ac-Globulin*. Er ist anscheinend ein Protein, wird durch Erhitzen auf 53° zerstört, ist nicht dialysierbar u. wird durch halbgesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gefällt. Er wird durch Zentrifugieren bei 32 000 Umdrehungen größtenteils ab-sedimentiert u. kann so vom *Ac-Globulin* getrennt werden. Außerdem enthalten die Rinderblutplättchen eine Substanz, die das 2. Stadium der Gerinnung beschleunigen. Diese Substanz ist nicht dialysierbar, bei Erhitzen auf 53° 30 Min. lang stabil, wird durch halbgesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gefällt u. ist durch Zentrifugieren bei 32 000 Umdrehungen nicht sedimentierbar. Diese Plättchenextrakte kürzen die Gerinnungszeit von Rinderplasma erheblich ab. Vff. nehmen an, daß die Plättchen die *Thrombin* bildg. begünstigen, indem sie die Rk. zwischen *Prothrombin* u. *Thromboplastin* katalysieren. Das so gebildete *Thrombin* wandelt das unwirksame *Plasma-Ac-Globulin* in das aktive *Serum-Ac-Globulin* um, das als Hauptaccelerator beim ersten Stadium der Gerinnung dient. (Amer. J. Physiol. 154. 140—47. 1/7. 1948. Detroit, Mich., Wayne Univ., College of Med., Dep. of Physiol.)

FUHRMANN. 4574

L. A. Pálos und J. Komáromy, *Die Wirkung des Thiouracils auf die Blutgerinnung*. Daß höhere Dosen *Thiouracil* über längere Zeit gegeben die thrombinaktivierende Fähigkeit des Blutes herabsetzen, bewiesen Verss. an Kaninchen, die 70 Tage lang durch eine Magensonde täglich 0,025—0,05 bzw. 0,10 g *2-Methyl-2-thiouracil* erhielten. Blutkontrollen zeigten eine etwa 45 Tage in Wellen verlaufende Phase der Herabsetzung der Thrombinaktivierung, bevor letztere endgültig wird u. die Blutgerinnung beschleunigt bleibt. In vitro mit Oxalatblut angestellte Verss. ergaben nur geringe Änderung. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1130—31. 20/11. 1948. Budapest, Univ., II. Med. Klinik.)

FRÜHWALD. 4574

James M. Orten und Mary C. Bucciero, *Die Wirkung von Cystein, Histidin und Methionin auf die durch Kobalt hervorgerufene Polycythämie*. Co in kleinen Dosen oral oder parenteral an Ratten, Kaninchen, Mäuse, Hunde u. Frösche verabreicht, führt zu einer Vermehrung des Gesamt-Blutvolumens durch Zunahme der Erythrozytenzahl bei ansteigenden *Hämoglobin* (I) — u. *Hämatokrit*-Werten ohne Beeinfl. der Leukozyten. Die ausgeführten Unterss. dienen der Klärung des Wirkungsmechanismus dieser Reaktion. Eine Gruppe von männlichen Albinoratten von 40—50 g erhielt eine synthet., auch in bezug auf den Geh. an Ergänzungstoffen vollwertige Kost. Eine 2. Gruppe erhielt die gleiche Kost unter Zusatz von 0,477 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (II)/kg Futtermischung, eine 3. die gleiche Co-Menge + 1,56

bzw. 4,68 g *l*-Cysteinhydrochlorid (III)/kg Futtermisch, eine 4. Co wie oben + *l*-Histidin (6,25 g *Histidinmonohydrochlorid* (IV)), eine 5. Co wie oben + *d,l*-Methionin (4,4 g/kg Futtermisch). Die Co-Mengen waren so gewählt, daß jede Ratte pro Tag etwa 1 mg erhielt. Um zu klären, ob die beobachtete III u. IV-Effekte durch veränderte Resorption des Co im Magen-Darm-Kanal bewirkt wurden, erhielten andere Tiergruppen täglich Injektionen von 1 cm³ einer 250 mg%ig. II-Lsg. bzw. 1 cm³ einer 250 mg%ig. II- + 500 mg%ig. III- + 240 mg%ig. NaHCO₃ (VI)-Lsg., bzw. 1 cm³ einer Lsg. enthaltend Co wie oben + 400 mg% IV + 125 mg% VI. Die ausgewählte III-Menge lag etwas höher, als für das Verhältnis Co: III im Co-III-Komplex angenommen wird (über 1:3). Entsprechendes gilt für das IV (Co:IV etwas größer als 1:2). Die nur mit Co-Ergänzung gefütterten Tiere zeigten das schlechteste Wachstum, jedoch den höchsten I.-Geh. aller Versuchstiergruppen. Die Verabreichung der 3 Aminosäuren, zusammen mit Co, bewirkte eine deutliche Besserung des Wachstums, wenngleich die Werte der Kontrolltiere (ohne jede Ergänzung) nicht erreicht wurden. Die I.-Werte der mit den 3 Aminosäuren gefütterten Tiere lagen zwischen den Kontrolltieren u. den nur mit Co-Ergänzung gefütterten Tieren, wobei beim *Methionin* ein statist. gesicherter Unterschied gegenüber den nur mit Co ergänzten Tieren nicht feststellbar war. Die Ausnutzung der Nahrung war bei den Kontrolltieren am besten, sie zeigten pro verzehrte Futtermengeneinheit die größte Gew.-Zunahme. Die Tiere mit nur injiziertem Co entwickelten ebenfalls eine Polyzythämie, was bei parenteraler Verabreichung des Co-III-Komplexes nicht der Fall war. Die parenterale Verabreichung des Co-III-Komplexes konnte das Auftreten der Co-Polyzythämie nicht verhindern. Der Hemmungseffekt des III auf die Co-Polyzythämie ist also nicht auf Änderung der Resorption zurückzuführen. Es wird deshalb angenommen, daß III die Entstehung einer Polyzythämie nach Co-Gabe durch Bldg. eines unwirksamen Co-III-Komplexes in vivo hemmt. IV wirkt ähnlich. Es wird angenommen, daß Co eine Polyzythämie dadurch hervorruft, daß es SH- oder andere akt. Gruppen bei Zellatmungsprozessen bindet u. daß auf diese Weise eine intrazelluläre Hypoxie entsteht, die dann Anlaß für eine kompensator. Polyzythämie ist. (J. biol. Chemistry 176. 961—68. Nov. 1948. Dep. of Physiol. Chem. Wayne Univ., College of Medicine, Detroit.) HANSON. 4575

P. Moser und P. Krause, *Über die Prüfung von Eisenpräparaten, ihre klinische Wirksamkeit und über ein neues Eisenpräparat: Frophos*. Zur klin. Wirksamkeitsprüfung eines Eisenpräp. wird Fe⁺⁺-Ionen-Konz. im Magensaft, die Best. des Serumeisens, die Resorptionsgröße im Serum nach Eisengaben, die Reticulocytenrk. zusammen mit dem hämatologischen Befund gefordert. Der Ausfall der Funktionsproben wird diskutiert. Ein Eisenpräp. *Frophos* (A. G. vorm. B. SIEGFRIED, Zofingen) erwies sich als nützlich. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1179—81. 4/12. 1948. Frankfurt a. M., Med. Univ. Klinik.) KUNZMANN. 4575

D. Vincent und R. Lagreu, *Argininbestimmung mittels der Sakaguchi-Reaktion*. 3. Mitt. *Anwendung auf den Arginingehalt des Blutes u. des Urins*. (2. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 29. [1947.] 900.) Im Normalfall werden im Serum 20—50 mg/l, im Urin 100 bis 300 mg/l *Arginin* (I) gefunden. Im Urin ist [in Abhängigkeit von der Diurese] die Schwankungsbreite jedoch groß. Zur Nachprüfung der Spezifität der Rk. wurden Serum u. Urin der Einw. von Arginase (aus Meerschweinchenleber) ausgesetzt. Im Serum war daraufhin die Farbkr. auf 50—75% ihrer früheren Intensität abgeschwächt, im Urin betrug dagegen die Abschwächung weniger als 10%. Mithin spricht im Urin die SAKAGUCHI-Rk. vorwiegend andere Stoffe als I an, höchstwahrscheinlich *Glykokocyanin*. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 435—38. Juli/Aug. 1948. Toulouse, Faculté de Méd. et de Pharmacie, Labor. de Matière Médic. u. Inst. de Sérologie.) FRÜHWALD. 4577

J. Maxwell Little, *Ein diuretischer Faktor im normalen Menschen-, Hunde- und dialysierten Menschenharn*. Wird n. Menschen-, Hunde- u. dialysierter Menschenharn nichtanästhesierten Hunden in Mengen von 0,5—1,0% ihres Körpergewichtes intravenös injiziert, so resultiert eine bemerkenswerte Zunahme der ausgeschiedenen Harnmenge. Aus dem Harnvol., das zusätzlich zur eingegebenen u. n. Menge abgeschieden wird, errechnet sich eine Verminderung der Gesamtwassermenge des Tieres um ca. 1,0 bis 1,5% des Körpergewichtes. Die gleiche Dosis einer wss. Lsg. mit derselben Kochsalz- u. Harnstoffkonz. bewirkt eine beträchtlich geringere Mehrabscheidung als bei der gleichen Urindosis. Dest. W. bewirkte nur in einem Fall eine geringe Diurese, in 5 weiteren Verss. war keine Einw. festzustellen. Die Gesamtwassermenge des Tieres wird durch intravenöse Gaben von dest. W. vermehrt. Aus diesen Resultaten wird geschlossen, daß Menschen- u. Hundeharn eine nicht dialysable diuret. Substanz enthält. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 124—29. Okt. 1947. Winston-Salem, N.C., Wake Forest Coll.) PÖHLIS. 4577

H. Davson und W. S. Duke-Elder, *Die Verteilung reduzierender Substanzen zwischen den Inneraugenflüssigkeiten und dem Blutplasma und die Kinetik des Eindringens verschie-*

dener Zucker in diese Flüssigkeiten. Die Konz. an reduzierenden Substanzen ist im Kammerw. u. noch mehr im Glaskörper niedriger als im Blutplasma. Nach Ansicht der Vff. können die Konz.-Verhältnisse hauptsächlich durch folgende Umstände bedingt sein: 1) physikal.-chem. Faktoren, wonach Nichtelektrolyte sich zwischen den beiden Fl. gleich verteilen u. diffusionsfähige Ionen der GIBBS-DONNANSchen Beziehung unterliegen müßten; 2) den Stoffwechsel des Auges, der in Linse u. Netzhaut erheblich ist; 3) sekretor. Tätigkeit der umgebenden Membranen. Beim Kaninchen betragen im N. Zustände die Blutzuckerwerte des Plasmas 131—163 (mg/100 g H₂O), des Kammerw. 110—145, des Glaskörpers 56—87, bei der Katze 89—125, 67—95 u. 44—64. Das Glucose (I)-Defizit rührt von der Stoffwechseltätigkeit von Linse u. Netzhaut her. Nach Entfernung der Linse stieg bei Katzen der I-Geh. in Kammerw. um ca. 20% an, weniger beim Kaninchen, wo z. T. sogar eine geringe Abnahme festzustellen war. Der Glaskörper zeigte bei der Katze eine I-Zunahme bis zu 30%, eine kleinere beim Kaninchen, wobei zu beachten ist, daß eine Verschleierung des wahren I-Geh. durch die reduzierende Wrkg. der Ascorbinsäure stattfand. Auch im linsenlosen Auge werden die Plasma-I-Werte nicht erreicht, weil die Netzhaut I verbraucht. Vff. konnten zeigen, daß in den peripheren Teilen des Glaskörpers die I-Konz. rascher abnimmt, weil hier die Resorption vonseiten der Retina erfolgt. Das Eindringvermögen von I, Galaktose, 3-Methylglucose, einer synthet. Verb., Xylose u. Saccharose (II) für Kammerw. u. Glaskörper wurde am Katzenauge gemessen u. 2 Proportionalitätskonstanten K_k u. K_g berechnet. Während sich die 4 erstgenannten Zucker kaum unterschieden, diffundierte II wesentlich langsamer. Der annähernd berechnete Wert für die wahre Permeabilitätskonstante weist darauf hin, daß der Übertritt der Hexosen sehr schnell erfolgt u. hierfür ein spezieller Mechanismus der Zellmembran vorliegen muß. K_g ist kleiner als K_k , was auf eine größere Selektivität der Schranke zwischen Blut u. Glaskörper zurückgeführt wird. Auf die Bedeutung dieser Verhältnisse für den intraokularen Druck wird hingewiesen. Das Maß für das Eindringen der Zucker in das Kammerw. scheint von der Pupillengröße unabhängig zu sein. Die Diffusion in die Vorderkammer erfolgt wahrscheinlich von der Iris her. (J. Physiology 107. 141—52. 15/3. 1948. London, Univ. Coll., Dep. of Physiol.)

Joseph Barcroft und M. J. Karvonen, *Die Wirkung von Kohlendioxid und Cyanid auf die fötalen Atmungsbewegungen; die Entwicklung der Chemoreflexfunktion beim Schaf.* Zur Unters. der Rk. von Schafföten auf CO₂ (I) u. Cyanid (II)-O₂-Mangel legten Vff. bei tragenden Tieren in Chloral- oder in Duracain-Spinal-Anästhesie die Föten unter Kochsalzlg. durch Kaiserschnitt frei. Der Uterus wurde geöffnet, die Amnion-Hülle erst dann, wenn Injektionen in die Gefäße des Nabelstrangs erforderlich waren. Die Bewegungen des Fötus konnte durch die Hülle beobachtet werden. Die Zuführung der Gasmischungen erfolgte beim Muttertier mittels einer Lufröhrenkanüle. Zur Prüfung der I-Wrkg. gelangten I-Luftgemische mit 7—8% I. Die O₂-armen Gemische enthielten 5,5—5,7% O₂ u. weniger als 2,2% I in N₂. Die Tiere atmeten die Mischung jeweils 1,5—4 Min. ein. II wurde als 0,2 mg-%ig., 1,33 mg-%ig. u. 0,133%ig. Lsg. in die Nabelvene injiziert. Ziel der Arbeit war, die Ausldg. der Atmungsreflexe während der fötalen Entw. zu verfolgen. Die Rk. der Föten auf I u. II hing vom Alter ab: 43—49 Tage: keine Rk.; 58: spontane Atmungsbewegungen vertieften sich durch II, während CO₂ ohne Wrkg. blieb, ebenso wie das Abdrücken der Nabelschnur; 60—69: I u. II riefen starke Atembewegungen hervor, ähnlich den Spontanbewegungen; 91—96 u. 107—Geburt: Die Atembewegungen konnten nicht mehr hervorgerufen werden. Die Einleitung der Atmung durch I u. II stellt wahrscheinlich einen Chemoreflex seitens des Carotis-Körpers dar. In der 2. Hälfte der Schwangerschaft existiert eine Hemmung des nervösen, für die Atembewegungen verantwortlichen Apparates. Diese Blockierung der Atmung ist erforderlich, da bei vorzeitigem Einsetzen der Atmung des Fötus, dieser „ertrinken“ würde. Im Augenblick der Geburt verschwindet die Hemmung. Worin sie besteht, ist noch ungeklärt. Für den Beginn der Atmung während der Geburt könnte eher ein Hautreiz als die Asphyxie verantwortlich sein. (J. Physiology 107. 153—61. 15/3. 1948. Cambridge, Agricultural Research Council, Unit of Animal Physiology.)

Jakob A. Stekol, *Die Synthese der S-Benzyl-mercapto-brenztraubensäure und ihre Umwandlung in der Ratte zu N-Acetyl-S-Benzyl-L-cystein.* Die Nichtverwertbarkeit der Mercaptobrenztraubensäure für das Wachstum bei Ratten. Die Darstellung von S-Benzylmercaptobrenztraubensäure (I) erfolgt durch Umsetzung von Chlorbrenztraubensäure (II) mit Benzylmerkaptan in wss. Alkalilsg. (pH 9—10) durch Schütteln bei Zimmertemperatur. Nach Ansäuern auf pH 1—2 wird I in A. aufgenommen u. durch Waschen mit W. gereinigt. Ausbeute wird nicht angegeben. I fällt nach Abdampfen des Ac. als feste, nicht krist. Substanz an. 2,4-Dinitrophenylhydrazon von I: F. 148—149. Die Darst. von II erfolgt durch 3std. mäßiges Erwärmen der Brenztraubensäure auf 90—95° mit SO₂Cl₂. Kp. _{s-13} 90—97°. Ausbeute 50—65%. Ferner wird die Darstellung von Chlorbrenztrauben-

säureäthylester (Kp., 79°) u. *S-Benzyl-mercaptobrenztraubensäureäthylester* (III) beschrieben, die entsprechend der von I u. II verläuft 2,4-Dinitrophenylhydrazon von III: F. 138—139°.

— Fütterungsversuche: 4 ausgewachsene, männliche Ratten (WISTAR-Stamm) wurden mit Diätfutter, das 25% Casein u. 1% I enthielt, gefüttert u. der Harn von 5 Tagen gesammelt. Von 1 g aufgenommenen I konnten 150 mg *N-Acetyl-S-Benzyl-l-cystein* im Harn isoliert werden. (Vgl. C. 1938. II. 3419 u. 1939. II. 3141.) Ferner konnte darin noch unverändertes I als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen werden. Die Wachstumsverss. wurden an 3 Gruppen von je 6 jungen, männlichen Albinoratten (WISTAR-Stamm) durchgeführt. 1. Gruppe erhielt im Diätfutter 8% Casein, die 2. Gruppe zu diesem Futter noch 1% Na-Salz der *Mercaptobrenztraubensäure* (IV) u. die 3. an Stelle von IV 0,5% *l-Cystin*. (Genaue Zusammensetzung der Diät s. STOKOL u. WEISS (J. biol. Chemistry 175. [1938.] 405). Versuchsdauer 6 Wochen. Gruppe 1 u. 2 hatten eine durchschnittliche Gewichtszunahme pro Ratte pro Tag 1,2 g, während 3 pro Ratte pro Tag 2,9 g zugenommen hatte. Ähnliche Ergebnisse wurden bei subkutaner Injektion einer wss.-Lösung von IV erhalten. IV wird nach Ansicht der Verf. bei peroralen u. subkutanen Gaben im Rattenorganismus vollständig abgebaut, bevor eine Synth. von *Cystein* erfolgen kann. Diese ist erst möglich, wenn am S von IV eine Stabilisierung durch Benzylierung erfolgt ist. (J. biol. Chemistry 176. 33—38. Okt. 1948.) HANSON. 4584

A. E. Scharpenak, *Eine Methode zur Bestimmung des Nährwertes der Proteine für den Menschen*. Es wird auf Grund eingehender Erprobung eine Modifikation der THOMAS-MITCHELL-Meth. vorgeschlagen, die es gestattet, die Frage der tatsächlichen Ausnutzung der *Proteine* durch den Organismus des Menschen erschöpfend zu beantworten u. den Retentions- u. Ausnutzungs-Koeff. genau festzustellen, wobei als „ideales“ Eiweiß die *Proteine* aus dem Eigelb des Hühnereies mit ihrem optimalen Aminosäuregeh. dienen. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 34. 103—12. Jan./Febr. 1948. Moskau, Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Inst. für Ernährung, Eiweiß-Lab.) RENTZ. 4585

Theodora F. Zucker und Lois M. Zucker, *Das Vorkommen von Zoopherin bei niederen Tierarten*. Die Hühnerzucht ist ohne tier. Eiweißquellen in der Nahrung nicht möglich, da keins der bisher untersuchten pflanzlichen Nahrungsmittel (Hefe, Getreide, Olsaart, Luzerneblätter, Heu sowie Frischgras) den wasserlös. „tier. Eiweißfaktor“, das „*Zoopherin*“ (I) enthalten, der in Fleisch u. Fisch vorkommt. Für die Ratte erwies er sich als essentiell. — In vergleichenden Rattenverss. wurde bei entsprechender Diät das Vork. von I u. a. bei Austern, Sandwürmern, Sternfisch, Regenwurm u. Taufliège in verschied. Menge nachgewiesen. — Während das Rind als vegetar. lebender Säuger I auf intestinalem Wege synthetisieren kann (RUBIN u. BRID, J. biol. Chemistry [1949.] 163. 387. 393), deckt das Haushuhn seinen I-Bedarf durch die Nahrung in Form von Würmern. (Arch. Biochemistry 18. 513—14. Sept. 1948. New York, N. Y., Dep. of Pathol., Columbia Univ. POLA. 4585

D. Breese Jones, Alvin Caldwell und Millard J. Horn, *Die Verwertbarkeit von d,l-Lanthionin für die Förderung des Wachstums bei jungen Ratten bei Zusatz zu einer Cystin- und Methionin-Mangelnahrung*. Zur Aufklärung der Ursache der Nichtverwertbarkeit von *Mesolanthionin* durch Ratten bei Cystin (I)- u. Methionin(II)-Mangel werden Fütterungsverss. mit *d,l-Lanthionin* (III) durchgeführt. Die Vers.-Nahrung bestand aus Casein 4,21(%), dextrinierter Maisstärke 90,79, Salzgemisch 2, Lebertran 2, Maisöl 1,0 u. einem Vitamingemisch. Bei dieser Nahrung trat rasche Gewichtsabnahme ein, nach etwa 45 Tagen starben die Tiere, während bei Zulage von 0,3 I oder 0,37 II ein angemessenes Wachstum eintrat. Die Wrkg. dieser beiden Stoffe wurde durch 1,04 d,l-III ebenfalls erzielt. Die Spaltung dieser Verb. im Organismus geht demnach in der Weise vor sich, daß l-III freigesetzt wird, aus dem l-I gebildet werden kann. (J. biol. Chemistry 176. 65—69. Okt. 1948. Washington, U. S. Dep. Agricult., Agricult. Res. Administ., Bureau Human Nutrits.) SCHWAIBOLD. 4585

E. J. Bigwood, *Die Verdaulichkeit der Nährstoffe von Weizenkleie*. Vf. untersucht sowohl feingemahlene als auch unbehandelte Weizenkleie auf ihren Geh. an extrahierbarem N. Die Extraktion erfolgt einmal chem. mit n/10 HCl enthaltend 1% NaCl u. anschließend mit 50%ig. A. sowie zum anderen enzymat. durch Verdauung mit Pepsin. Trypsin u. Amylase. Durch die Ausmahlung gelingt es nach beiden Methoden mehr N in Lsg. zu bringen. Vf. nimmt an, daß die Zellwände nicht aus reiner Zellulose (I), sondern aus I in Verb. mit Proteinen bestehen. Beim fermentativen Abbau der gemahlene Kleie werden daher teilweise Zellstrukturen zerstört u. so die eingeschlossenen Nährstoffe frei gemacht, d. h., die Verdaulichkeit aller Nährstoffe der gemahlene Kleie wäre günstiger als die unbehandelten. (Arch. int. Physiol. 55. 295—301. Febr. 1948. Univ. Bruxelles, Labor. de Biochim.) NEHRING. 4585

J. Leclercq, *Bedeutung von Lysin und Tryptophan bei der Ernährung von Tenebrio molitor L. Mehlwürmer (Tenebrio molitor L.)* werden sofort nach dem Ausschlüpfen der Larven mit Mehl von genau eingestellter Feuchtigkeit (10%) u. verschied. Proteinen ernährt. Die Überlebensdauer u. das Lebendgewicht der Larven steigt mit der biol. Wertigkeit der Proteine bzw. mit dem Geh. an Lysin (I) u. Tryptophan (II). Wenn Zein mit I u. II u. Gliadin mit I angereichert werden, erhalten sie das Wachstum wie Edestin, Casein u. Fibrin. (Experientia [Basel] 4. 436—37. 15/11. 1948. Lüttich, Univ., Chem. physiol. Inst. Leon Fredercq.) KLINGMÜLLER. 4585

E. Kodicek und K. J. Carpenter, *Durch Bernsteinsäuresulfathiazol bei Ratten hervorgerufener Pteroylglutaminsäuremangel und die Unwirksamkeit von Antiperniciosa-Präparaten*. Die charakterist. Mangelsymptome bei Pteroylglutaminsäuremangel (I) konnte bei der Ratte durch eine Diät innerhalb von 5—6 Wochen erzeugt werden, die 1% Bernsteinsäuresulfathiazol enthielt. Es trat Gewichtsverlust u. Granulozytopenie auf. Bei Weiterverabreichung einer Kost mit minimalen I-Dosen entwickelte sich eine schwere hyperchrome Anämie. Einmalige große Dosen von I führten zu einer deutlichen Besserung der Symptome. Die gleiche Wrkg. hatte Pteroyltriglutaminsäure. Xanthopterin u. bestrahltes I war unwirksam, ebenso gereinigte Antiperniciosa-Leberpräparate. Die Einw. eines Fermentpräparates aus Milch auf I war nicht stärker als von I allein. (Biochemic. J. 43. Proc. I.—II. 1948.) HANSON. 4585

D. P. Cuthbertson, *Die Bedeutung der Proteine in der Ernährung. Ihre besondere Wichtigkeit während der Rekonvaleszenz*. Eigg. u. Bedeutung der tier. u. pflanzlichen Proteine für die menschliche Ernährung unter n. Lebensbedingungen u. bei Mangelernährung werden besprochen. Es wird auf das Zusammenspiel zwischen Gewebs- u. Plasmaproteinen sowie auf Veränderungen des zellulären u. serolog. Blutstatus bei Eiweiß-Mangel auch im Hinblick auf die Antikörperbildg. u. Rekonvaleszenz hingewiesen. Ein durch Trauma bedingter Verlust an körpereigenen Proteinen wurde durch parenterale Applikation von Proteinen, Aminosäure-Gemischen u. Hydrolysaten behandelt. Vorzüge u. Nachteile der Eiweiß-Zufuhr (per os u. i.v.) als präoperative Behandlung bei konsumierenden Erkrankungen, zum anderen bei kurz- u. langdauernden fieberhaften Erkrankungen wie auch bei Nephritiden werden gegeneinander abgewogen. (Brit. med. J. 1948. II. 731—37. 23/10. Aberdeen, Rowett Res. Inst.) HANSON. 4585

O. Hromatka und R. Kerl, *Über eine Schnellmethode zur Bestimmung des Carotins*. Die neue Meth. zur Best. von Provitamin A (α -, β - u. γ -Carotin I) verzichtet auf die viel Zeit erfordernde 2. Stufe der üblichen Carotinbest., die Verseifung des Chlorophylls (II) u. der Farbwachse [Xanthophyllester (III)] u. schaltet statt ihrer eine Trennung des I vom II u. seinen grün gefärbten Umwandlungsprodd. sowie von III durch selektive Adsorption dieser Begleitkörper an Silicagel in Ae.-Lsg. ein. Hierbei ist das zeitraubende Arbeiten mit einer Adsorptionssäule nicht notwendig; es gelingt, durch bloßes Eintragen einer geeigneten Menge Silicagel in die P.Ae.-Lsg. der Farbstoffe u. anschließende Filtration zum Ziele zu kommen. Grundlegend für die neue Meth. ist die Feststellung, daß fein gepulvertes Silicagel (von der Firma GEBR. HERRMANN, Köln-Ehrenfeld) II u. seine grünen Umwandlungsprodd. sowie III intensiv adsorbiert u. daß das so bedeckte Gel für I keine nennenswerte Adsorptionskraft mehr besitzt, während es aus Lsgg. reinen I dieses in erheblichem Umfang aufnimmt. Der Endpunkt für den Zusatz an Silicagel läßt sich leicht u. genau ermitteln. Die neue u. die als Vgl. herangezogene Standardmeth. nach KUHN u. BROCKMANN (C. 1932. II. 413) werden eingehend beschrieben u. diskutiert sowie eine Übersicht über die neuere Literatur über die I-Best. gegeben. (Mh. Chem. 78. 139—54. Jan. 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. II b 157. 139—54. 1948. Univ. Wien.) HELD. 4587

David A. Hall, *Ein natürlicher Vorläufer für den Folsäure-Komplex*. (Vgl. C. 1949. I. 78.) Vf. bringt weitere Stützen für seine früher geäußerte Annahme, daß Histidin einen Ausgangsstoff für die biol. Folsäure Synth. darstellt, der durch ein im Reich der Säugetiere weitverbreitetes spezif. Ferment in ein für die Folsäuresynth. geeignetes Zwischenprod. umgewandelt wird. Katzenleber enthält sowohl den Vorläufer, als auch das Ferment. Einerseits sind Katzenleberextrakte nach Zerstörung der Fermente durch Hitze noch gegenüber Streptococcus faecalis akt., aber schwächer als Extrakt aus nicht erhitzter Leber, andererseits kann die wachstumstimulierende Wrkg. der nicht inaktivierten Extrakte durch Bebrütung in Ggw. von Histidin beträchtlich gesteigert werden. — Das Ferment konnte durch Adsorption an Filtrierpapier aus einem Gemisch eines mit Phosphatpuffer von p_H 7,4 hergestellten Extraktes mit 3 (Teilen) 1/3 gesätt. (NH₄)₂SO₄-Lsg. u. Elution mit einem Gemisch aus 1 Phosphatpuffer p_H 7,4 u. 3 8,3%ig. (NH₄)₂SO₄ Lsg. gereinigt werden. Die optimale Wirksamkeit der Fermente lag bei p_H 7,8. Vf. nimmt an, daß er mit dem Ferment von OLSON u. Mitarbeitern (C. 1948. E. 1106) ident. ist. (Nature [London] 162. 178—79. 31/7. 1948. Leeds, School of Medicine.) OHLE. 4587

Herbert Shapiro, *Verzögerung der Zellteilung durch Vitamin C in physiologischen Konzentrationen.* Im Hinblick auf bisher vorliegende Beobachtungen über positive Beziehungen zwischen Vitamin C (I) u. intercellulärer Substanz oder Zelloberfläche wurden mit der vom Vf. ausgearbeiteten Meth. Unters. über den quantitativen Einfl. von I auf die Zellteilung durchgeführt. In diesem Zusammenhang werden die Beeinflussung der Zellteilung durch gewisse Stoffe u. der I-Geh. von n. u. malignem Gewebe kurz erörtert. In den an Seeigel-Eiern durchgeführten Unters. wurde gefunden, daß durch Zusatz von I bei keiner Konz. eine Beschleunigung der Zellteilung verursacht ($2,62 \cdot 10^{-6}$ bis $1,57 \cdot 10^{-3}$ mol.), dagegen schon bei sehr geringer Konz. von 10^{-6} mol. an eine deutliche Verzögerung bewirkt wird. In sonstiger Hinsicht ist die Teilung hierbei n., außer bei hohen Konz., bei denen irreguläre Teilungen vorkommen. (Biol. Bull. 94. 79—85. Apr. 1948. Bethesda, Maryland, Nation. Inst. of Health, Labor. of Phys. Biol.) SCHWABOLD. 4587

W. W. Umbreit, D. J. O'Kane und I. C. Gunsalus, *Die Funktion der Vitamin B₆-Gruppe: Der Mechanismus der Transaminierung.* Auf die Ergebnisse einer Reihe von eigenen Unters. u. solchen anderer Autoren über die Rolle des Vitamin B₆ im Aminosäure-Stoffwechsel wird hingewiesen. Zur weiteren Prüfung der Rolle der beiden Coenzyme bei dem Mechanismus der Transaminierung unter Verwendung eines gereinigten Apoenzyms zur Verhinderung von Nebenrkk. wurden Verss. mit gereinigter Glutaminsäure-Asparaginsäure-Transaminase (I) durchgeführt. Die Methoden zur Gewinnung der Decarboxylase (II), I u. Coenzyme werden angegeben. „Pyridoxaminphosphat“-Präpp., die durch Erhitzen von Pyridoxalphosphat (III) mit Glutaminsäure (nach SNELL wie für die Bldg. von Pyridoxamin aus Pyridoxal) erhalten wurden, wirkten stimulierend auf I aus getrockneten Zellen von *Streptococcus faecalis* R. Die Präpp. waren mit Tyrosin-II oder dem gereinigten I-Apoenzym aus Schweineherz unwirksam, die beide durch III aktiviert werden. Die Bedeutung dieser Befunde als Beitrag zur Aufklärung des Vorganges der Transaminierung wird gekennzeichnet. (J. biol. Chemistry 176. 629—37. Nov. 1948. Ithaca, Cornell Univ., Coll. of Agricult., Labor. of Bacteriol.) SCHWABOLD. 4587

K. Beller, *Die Nebennieren und der Vitamin C-Haushalt beim Pferd.* In zahlreichen Vitamin C (I)-Bilanzverss. wurde festgestellt, daß Pferde keine Zufuhr an diesem Vitamin benötigten. Es wurde daher angenommen, daß eine ausreichende Versorgung durch Bldg. von I in der Nebenniere erfolgt. Histochem. Unters. erbrachten jedoch Hinweise dafür, daß dieses Organ nur ein I-Depot darstellt. Es wird daher bis zum eigentlichen Nachweis der endogenen I-Quelle beim Pferd die Darmflora als Ort der Bldg. der notwendigen Mengen angesehen. (Tierärztl. Umschau 3. 313—15. Okt. 1948. Gießen, Veterinärhygien. u. Tierseuchen-Inst.) SCHWABOLD. 4587

Rudolf Jürgens und Alfred Studer, *Die Erythrocytengröße bei Avitaminosen der Ratte.* (Vgl. C. 1948 E. 936.) Die an 214 Tieren mit subtiler Technik durchgeführten Unters. bei genau berechneter Diät u. Messung der Erythrocytengröße durch Aufstellung der PRICE-JONES-Kurve bei Verwendung des gefärbten Blutausschnittes ergeben, daß zunächst beim gesunden Tier mit zunehmendem Alter (etwa bis zur 18. Woche) der Erythrocyten-durchmesser abnimmt, wobei die Basis der Kurve sich gleichzeitig verschmälert bzw. die Anisocytose zurückgeht. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse fand sich eine Mikrocytose mit Linksverschiebung der PRICE-JONES-Kurve u. Verbreiterung der Basis (Anisocytose) bei B₁-, D- und K-Mangel. Normocytose wurde bei B₂-, B₆- u. Pantothenäuremangel gefunden. Makrocytose mit Rechtsverschiebung u. Basisverbreiterung (Anisocytose) der PRICE-JONES Kurve wurde bei A-, Biotin- u. Vitamin-E-Mangel festgestellt. Die klin. Bedeutung dieser Befunde wird diskutiert. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1066—68. 30/10. 1948. Med. Forschungsabt. der F. Hoffmann-La Roche u. Co. A. G. Basel.)

J. JÜRGENS. 4587

Beryl F. Capps, Norman L. Hobbs und Sereck H. Fox, *Ein entwässertes Versuchsmedium für die mikrobiologische Bestimmung von Folsäure.* Für die Folsäure (I)-Best. mit *Str. faecalis* R wird die Verwendung von „pantothenate assay broth, expl.“ der DIFCO Laboratories, Inc. Detroit, empfohlen, wenn noch 0,4 γ -d-Ca-Pantothenat pro cm³ zugegeben werden. Maximales Ansprechen des Wachstums erfolgte im Bereich zwischen 0,002 u. 0,01 γ I pro Röhren (10 cm³). (J. Bacteriol. 55. 869—70. Juni 1948. Gelatin Products Division, R. P. Scherer Corp., Detroit, Michigan.) FRANKE. 4587

Plinio B. Junqueira und B. S. Schweigert, *Die Ausscheidung von Nicotinsäure und N¹-Methylnicotinsäureamid durch den Urin bei Ratten, die mit Tryptophan und einer Diät, worin verschiedene B-Vitamine fehlten, gefüttert wurden.* Es wird untersucht, ob Ratten bei Abwesenheit der B-Vitamine — ausgenommen Vitamin B₆ — imstande sind, Tryptophan (I) in Nicotinsäure (II) umzuwandeln oder nicht. Bestimmt wurde die Ausscheidung von II u. ihrer methylierten Derivv. im Urin von Ratten, die mit einer Diät gefüttert wurden, die Succinylsulfathiazol (III) enthielt, oder mit einer Diät, worin Thiamin (Vitamin B₁), Riboflavin (Vitamin B₂), Pyridoxin (Vitamin B₆), Pantothenäure (IV) u. Folsäure (V)

fehlten, oder mit einer Diät, deren Kalorien-Geh. stark herabgesetzt war. Außerdem wurde der Einfl. der Verfütterung von l- u. d,l-Tryptophan sowie verwandter Verbb. auf die II-Stoffwechselprodd. des Urins untersucht. Hinsichtlich der Best. von II wird hingewiesen auf SCHWEIGERT u. PEARSON (J. biol. Chemistry 168. [1947.] 555), für I-Best. im Casein auf WILKENING u. Mitarbeiter (J. Nutrit. 35. [1947.] 701). Die Zus. der angewandten Diät war folgende: gereinigtes Casein 24%, Rohrzucker 67%, Salze 4%, Getreideöl 4,7%, Vitamin A- u. D-Konzentrat 0,3%. Zu 100 g Diät wurden außerdem hinzugefügt 250 γ Vitamin B₁, 300 γ Vitamin B₂, 250 γ Vitamin B₆, 2 mg Ca-Pantothenat, 100 mg Cholin, 100 mg Inosit, 10 γ Biotin u. 200 γ synth. V. Eine Vitamin-B-Mangel-Diät wurde durch Fortlassen des entsprechenden Vitamins hergestellt. Die B₁- u. B₂-Mangelgruppen mußten mit kleinen Dosen dieser Vitamine versorgt werden, um den Tod in der 4. oder 5. Woche zu verhindern. Große Mengen N-Methylnicotinsäureamid (V) u. II wurden ausgeschieden, wenn I der Grunddiät zugesetzt wurde, sowohl bei Ab- wie Anwesenheit von V. Bei Anwesenheit von III u. gleichzeitiger Abwesenheit von V geht die Ausscheidung von II-Stoffwechselprodd. beträchtlich, beim Fehlen von Vitamin B₆, B₂ oder B₁ in der Diät oder wenn der Kalorien-Geh. sehr niedrig ist, am stärksten zurück. In einer zweiten Versuchsreihe wurde ermittelt, daß die Ausscheidung von II-Stoffwechselprodd. ziemlich unabhängig ist von der Anwesenheit von III, wenn V zugegen ist, von der Abwesenheit von V bei Abwesenheit von III u. von IV. Erhielten B₁- u. B₆-Mangel-Ratten täglich 25 γ des fehlenden Vitamins u. I, so stieg der II-Stoffwechsel u. sie erhielten sich schnell. Verss. über den Einfl. der aufgenommenen Nahrungsmenge auf den II-Stoffwechsel ergaben, daß mindestens 10 g täglich verfüttert werden müssen, wenn die n. Ausscheidung an II-Derivv. nicht unterschritten werden soll. Fütterungsverss. mit d- u. d,l-I ergaben, daß d-I u. l-I gleichwertig am II-Stoffwechsel teilnehmen. Anthranilsäure verfüttert, erhöht die VI-, nicht jedoch die II-Ausscheidung, so daß nicht feststeht, ob Anthranilsäure am II-Stoffwechsel beteiligt ist. Andere Verbb. wie Indolylpropionsäure, Indolylbuttersäure u. Indolyllessigsäure sind ebenso wie die I Abbauprodd. [Kynurenin u. Xanthurensäure] wirkungslos. Ebenfalls wirkungslos ist Kynurenin. Es ist daher wenig wahrscheinlich, daß eine dieser Verbb. das erste Zwischenprod. bei der Umwandlung von I in II u. ihre Derivv. im Rattenkörper ist. Änderungen in der Diät — besonders im Hinblick auf gewisse B-Vitamine u. Kaloriengehalt — haben einen merklichen Einfluß auf den II-Stoffwechsel, wenn I verfüttert wird. Teilweise spielt sich dieser Stoffwechsel sicher in den Geweben ab, z. T. wird er aber vielleicht von Darmbakterien beeinflußt. Auf Grund einer Reihe von Beobachtungen wird darauf geschlossen, daß neben der Darmflora noch bestimmte andere Faktoren maßgebend sein müssen für die Umwandlung von I in II. Der Stoffwechselmechanismus konnte nicht scharf umrissen werden. Man nimmt an, daß die untersuchten Vitamine an einem Enzym-Syst. der verschied. Stufen der Umwandlung von I in II beteiligt sind. I wurde vermutlich als Energiequelle benutzt, wenn der Kalorien-Geh. der Nahrung stark herabgesetzt wurde. (J. biol. Chemistry 175. 535—46. Sept. 1948. Abteilung für Biochemie u. Ernährung des Agricultural and Mechanical College of Texas, College Station.) BRAUKMANN. 4587

Raoul Lecoq, Paul Chauchard und Henriette Mazoué, Die Störungen der neuromuskulären Reizbarkeit im Verlauf von Störungen des alimentären Gleichgewichts und von Avitaminosen. 25. Mitt. Der Vitaminbedarf des Fett- und Cholesterinstoffwechsels. (24. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 29. [1947.] 989.) Die Wrkg. verschied. Vitamine u. anderer Substanzen auf den Fett (I)- u. Cholesterin (II)-Stoffwechsel wurde mit Hilfe der chronaximetr. Meth. untersucht. Mesoinosit muß wegen seiner Wrkg. als Vitamin angesehen, sollte jedoch nicht dem B-Komplex zugerechnet werden. Nikotinsäureamid (III), Pantothenensäure, Adermin u. Methionin sind gleichfalls für den I- u. II-Stoffwechsel nötig. Vitamin A-Hydrochlorid u. Acetylcholin sind wohl im II-Stoffwechsel, nicht aber im Ölsäure-Stoffwechsel, Cholin hingegen im Rizinusöl-Stoffwechsel wirksam. Da sowohl Vitamin A u. Cholin als anregende als auch III u. (IV) Inosit als depressive Stoffe die Störungen der durch II hervorgerufenen neuromuskulären Reizbarkeit verhindern, glauben Vff., daß es sich um eine spezif. Wrkg. auf den Stoffwechsel handelt. Das Verf. zeigt die Ähnlichkeit im Verhalten des IV u. des im Pankreas vorkommenden Fettstoffwechsel-Hormons, ferner den Antagonismus von IV u. dem Sulfonamid Thiacyl auf. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 296—305. Mai/Juni 1948.) GRAU. 4587

Raoul Lecoq, Paul Chauchard und Henriette Mazoué, Die Störungen der neuromuskulären Reizbarkeit im Verlauf von Störungen des alimentären Gleichgewichts und von Avitaminosen. 26. Mitt. Neue Untersuchungen über die Beziehungen zwischen den Vitaminen und dem Säuren-Basen-Gleichgewicht. (25. vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. von Vitaminen u. anderen Substanzen auf acidot. u. alkalot. gemachte Ratten wurde mittels der chronaximetr. Meth. untersucht. Hierbei kann einmal ein gewöhnlicher Neutralisationseffekt, zum andern eine spezif. oder unspezif. Vitaminwrkg. auftreten. Als antiacidot. (alkalot.)

wirksam wurden gefunden: *Vitamin F* (als Leinöl oder Na-Linoleat), *Rutin*, *Adrenochrom*, *Adrenalin*, *Adermin* u. *Epicatechin*; antialkalot. (acidot.) waren: *Rizinusöl*, *Na-Oleat*, *Cholinhydrochlorid*, *Acetylcholin*, *p-Aminobenzoesäure* u. *Folsäure*. Weitere Ergebnisse sind die Vitaminwrkg. der *Linolsäure*, der antagonist. Effekt von *Acetylcholin*, *Adrenalin*, *Cholin* u. *Adrenochrom* auf den Schutz der Nerven vor acidot. u. alkalot. Angriff u. die teils synerg., teils entgegengesetzte Wrkg. der *Vitamine C u. P*, des *Rutins*, *Epicatechins* u. *Adrenochroms*. Bestimmte Vitamine haben auch eine erschwerende Wrkg. auf einige Avitaminosen. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 306—15. Mai/Juni 1948.) GRAU. 4587

Richard Doll und Robert Schneider, *Die Wirkung von Paludrin auf die Magensaftsekretion des Menschen*. An 20 Patienten wurde festgestellt, daß bei oraler Verabreichung von *Paludrin* (1 g als Hydrochlorid) 2 Std. vor dem Probessen eine Verminderung der Sekretion um mehr als 33% innerhalb 1½ Std. eintrat. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 352—53. Dez. 1948. Diabetic Dep., Central Middlesex Hospital, London.) ROTHMANN. 4594

Leo Norpoth, *Über stickstoffhaltige, insbesondere eiweißartige Substanzen im Mageninhalt*. Der Gesamt-N sowie der Rest-N im Mageninhalt haben keine differentialdiagnost. Bedeutung für Magenkrankheiten. Mit Hilfe der A.-Nephelogramme, die prakt. eine Fraktionierung der Eiweißanteile darstellen, kann man tiefere Einblicke in Veränderungen der Magenschleimhaut gewinnen. (Klin. Wschr. 26. 406—09. 1/7. 1948. Köln-Ehrenfeld, St. Franziskus-Hospital.) DÖRNER. 4594

J. N. Walop, *Absorption von Harnstoff im Dickdarm*. Aus rectaler bzw. oraler Darreichung von *Harnstoff* (I) geht hervor, daß dieser im Dickdarm langsamer resorbiert wird als im Dünndarm. Aus einer 20%ig. Lsg. wird I zu 45—50% aufgenommen. Die Resorption in *Colon u. Rectum* ist prakt. gleich. (Acta brevica neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 16. 43—44. 1948. Amsterdam, Univ., Physiol. Labor.) SCHULENBURG. 4594

D. Cordier und M. Touze, *Störungen der Darmabsorption von Glucose beim traumatischen Schock*. Für die Unters. wurden Ratten durch Muskelquetschung der rückwärtigen Schenkel in Schockzustand versetzt, nachdem sie subkutan 0,1 cm³/100 g Gew. *Numol* erhalten hatten. Nach einer von HÖBER u. von VERZAR u. Mitarbeiter angegebenen Technik wurde das Duodenum mittels zweier Ligaturen isoliert, mit RINGER-Lsg. durchspült u. nach 1 Std. 5 cm³ 5,4%ig. *Glucose* (I)-Lsg. in den Darm injiziert. Nach weiteren 30 Min. wurden die Tiere getötet, der Darm entfernt, mit RINGER-Lsg. gespült u. die I nach BAUDOIN u. LEWIN bestimmt. Bei den n. Ratten war der Absorptionskoeff. (I-Menge/g Tier) konstant bei 1,19—2, bei den Schock-Tieren immer kleiner u. sehr viel unterschiedlicher, im ganzen um 20—33% niedriger. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 91—93. Januar 1948. Lyon, Faculté des Sciences, Labor. de physiol. générale.) FRÜHWALD. 4594

Herbert Hirscher, *Der Kohlenhydratstoffwechsel bei der lipophilen Dystrophie und seine vegetativ-hormonalen Regulationen*. Die bei der lipophilen Dystrophie auftretenden Kohlenhydratstoffwechselstörungen führt Vf. auf eine tiefgreifende Regulationsänderung im *Hypophysen-Zwischenhirnsyst.* zurück, deren Zustandekommen durch psych. Traumen u. relativen Eiweißmangel bedingt wird. Traubenzuckerbelastungskurven (i. v. u. oral) zeigen ausgeprägt flache *Blutzucker* (I)-Kurven bei gutem kapillarvenösem I-Gefälle. Ebenso zeigt die *Adrenalin*-belastung einen relativen *Hyperinsulinismus* u. dauernde *Glykogenarmut* der Leber an, wahrscheinlich mitbedingt durch eine relative Überfunktion der Nebennierenrinde. Daraus folgt eine Einstellung der zentralen Kohlenhydrat-Stoffwechselsteuerung auf eine vagotone Phase, die ident. ist mit einer hormonalen Sparsteuerung. Diese Sparsteuerung ist zunächst eine Antwort des Organismus auf die Lebensbedingungen, die jedoch bei dauernder Festlegung in diese Richtung patholog. wird. Darüber hinaus nimmt Vf. eine übergeordnete Regulationsänderung des Fettstoffwechsels an, derart, daß infolge Tonusänderung des Fettstoffwechselzentrums im Zwischenhirn die fettstoffwechselwirksamen Hormone der Hypophyse nicht mehr genügend wirken können. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 664—675. Nov. 1948. Rostock, Med. Univ. Klinik.) FUHRMANN. 4596

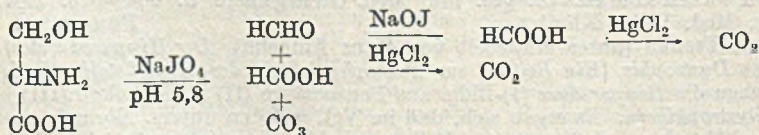
Klaus Franke (unter Mitarbeit von Hans Ahlhelm), *Der Hippursäuretest bei der lipophilen Dystrophie. (Ein Beitrag zur Pathophysiologie des Eiweißstoffwechsels)*. Vf. untersuchen die *Hippursäure* (I)-Bldg. aus *Benzoesäure* (II) u. *Glykokoll* (III) bei *lipophilen Dystrophikern*. Es ergab sich, daß im Vgl. mit den unters. Normalpersonen die I-Bldg. erhöht war u. daß in einigen Fällen sogar die gesamte verabreichte II-Menge im Urin wieder ausgeschieden wurde. Vf. schließen daraus, daß bei der lipophilen Dystrophie 1.) Die Synth. von III nicht gestört ist, 2.) daß III nicht in dem Maße wie sonst seinen physiol. Zwecken dient (z. B. dem Aufbau von Muskelweiß), sondern vermehrt für andere Aufgaben (z. B. Entgiftung von II) zur Verfügung steht; 3.) für den Fall dieser Aminosäuren ist es wahrscheinlich gemacht, daß die Ursache für die Eiweißaufbau-

störung nicht bei der Aminosäuresynth., sondern erst bei dem Aufbau des Eiweißes aus den Aminosäuren zu suchen sein dürfte. Ausführung: Die Patienten bekommen morgens 1 Std. nach einem kleinen Frühstück 6,0 g Na-Benzozat (IV) in 30 cm³ W. aufgelöst zu trinken u. hinterher die gleiche Menge W. zum Nachspülen. Sofort anschließend muß die Blase entleert werden. Dann müssen die Patienten 4mal in 1-std. Abständen, erstmalig 1 Std. nach Einnahme von IV, W. lassen. Die Urine werden filtriert u., falls eine Portion größer als 100 cm³ ist, mit Essigsäure angesäuert u. auf 50 cm³ eingedampft. Dann macht man den Urin mit konz. HCl kongosauer u. läßt nach Durchschütteln 1 Std. bei Zimmertemp. stehen. I fällt dabei krist. aus, wird abfiltriert, getrocknet u. gewogen. Bei Zimmertemp. bleiben 0,33 g I/100 cm³ Urin in Lsg., die gesondert berechnet u. dem Ergebnis zugezählt werden müssen. (Dtsch. med. Wschr. 73. 549—50. 19/11. 1948. Hamburg, Allg. Krankenhaus St. Georg, I. medizin. Abt.) FUHRMANN. 4596

G. A. Maw, *Das Schicksal von zugeführtem Kreatinin bei der Ratte*. Zur Frage des *Kreatin* (I)- u. *Kreatinin* (II)-Stoffwechsels wurde über II-Belastungen an n. u. caecko-tomierten Ratten (200—300 g) berichtet. Bes. Augenmerk wurde auf die Resorptionsverhältnisse von oral zugeführtem II gerichtet, da in bisherigen II-Belastungen im Harn nicht mehr als 80% des zugeführten II gefunden wurde. Harn u. Faeces der Tiere wurden in einem Urin-Faeces-Separator getrennt in 24 Std.-Portionen aufgefangen u. der Geh. nach der Meth. von MAW (Biochem. J. 41. [1947.] 482), z. T. in den Faeces auch enzymat. nach MILLER, ALLINSON u. BAKER, bestimmt. Bei Zufuhr von 30—60 mg II pro Tier wurden im Harn bis 85% ausgeschieden ohne Beobachtung einer II-Ausscheidung. II wurde bei peroraler Gabe auch in den Faeces festgestellt (10—44% Zufuhr), nicht bei subcutaner Zufuhr, wo alles II im Harn festgestellt werden konnte. Ein bakterieller Abbau des II im Darmkanal trat in nennenswertem Umfang nicht auf. Vf. zieht den Schluß, daß die Annahme einer Retention oder einer Veränderung von verabreichtem II im Stoffwechsel nicht gerechtfertigt ist. (Biochemic. J. 43. 142—146. 1948.) HANSON. 4596

Camillo Artom und W. E. Cornatzer, *Die Wirkung von Äthanolamin, Methyläthanolamin und Dimethyläthanolamin auf die Lipoidphosphorylierung*. 7 Tage fett- u. eiweißarm ernährten Ratten wurden mit der Schlundsonde 1 cm³ 0,2 mol.-Lsg. der Chloride von Äthanolamin (I) bzw. Methyläthanolamin (II), Dimethyläthanolamin (III) oder Cholin (IV) verabreicht. Die Kontrolltiere erhielten das gleiche Vol. Wasser. Nach 5 Min. wurde intraperitoneal Na₂HPO₄-Lsg. injiziert. Die Tiere wurden nach 6 Std. getötet u. in den Lipoiden der Leber u. des Dünndarms die gesamte Radioaktivität, die spezif. Aktivität u. der P-Geh. bestimmt. Sämtliche Amine hatten in der Reihenfolge IV, I, II, III den Phospholipid (V)-Geh. beider Organe gesteigert. Teilweise wurden die V in cholin- u. nichtcholinhaltige durch Adsorption an MgO getrennt. Nach I-, II- u. III-Gabe zeigten beide Fraktionen eine unterschiedliche absol. wie relative Zunahme der Radioaktivität, die in keinem eindeutigen Verhältnis zum zugeführtem Amin stand. Nach IV-Zufuhr allerdings war die Radioaktivität allein in der cholinhaltigen Fraktion vergrößert. In den Wert dieser Fraktionierungsvers. setzt Vf. selbst insofern Zweifel, als bei Modellvers. in der Absorptionsfl. wiederholt mehr P gefunden wurde, als dem eingesetzten IV entsprach. (J. biol. Chemistry 176. 949—959. Nov. 1948. Dep. of Biochemistry, Wake Forest College, Winston-Salem, North Carolina.) HANSON. 4596

Warwick Sakami, *Der Umbau von Formiat und Glykokoll zu Serin und Glykogen bei der gesunden Ratte*. Es wird über Vers. berichtet, die dafür sprechen, daß in der Leber Glykokoll (I) u. Formiat (II) über Serin (III) u. Brenztraubensäure zu Glykogen (IV) aufgebaut werden können. 4 nüchterne Ratten von insgesamt 571 g Gewicht erhielten 5 mMol. I mit der Magensonde u. 0,125 g mMol II intraperitoneal pro 100 g Körpergewicht. I war durch ¹³C markiert, II durch ¹⁴C. Die Menge von II wurde nach 5 Std. nochmals verabreicht. Nach 14 Std. wurden die Tiere getötet u. IV in der Leber nach der Meth. von WOOD, LIFSON u. LORBER (C. 1946. II. 648) bestimmt.



III wurde dem Leberhydrolysat aus der Fraktion der neutralen Aminosäuren als P-Oxyazobenzolsulfonat (F. 208—211⁰, Zers.) isoliert u. auf folgende Weise abgebaut: III u. IV enthielten beträchtliche Mengen von C¹³ u. C¹⁴. Im III fand sich C¹³ lediglich in der COOH-Gruppe, während C¹⁴ dem C in β-Stellung entstammte. Beim IV fand sich C¹³ lokalisiert auf die 3,4 C-Atome, während C¹⁴ im ganzen Mol., in höchster Konz.

jedoch in der 1,6 Stellung zu finden war. (J. biol. Chemistry 176. 995—996. Nov. 1948. Dep. of Biochemistry, School of Medicine, Western Reserve Univ., Cleveland.) HANSON. 4596

Hans Wilhelm Bansi und Gerhard Fuhrmann, *Der Eiweißstoffwechsel bei Mangelernährung und im Wiederaufbau*. 1. Mitt. *Das Verhalten des Stickstoffes im Eiweißumsatz*. Aus klin. Stoffwechselbilanzverss. ergibt sich, daß bei allen Kostformen unter 2000 Kalorien u. unter 70 g Eiweiß pro Tag immer eine Eiweißschmelzung stattfindet. N-Gleichgewicht trat erst bei täglicher Zufuhr von 2000—3000 Kalorien mit 80—90 g Eiweiß auf. Zur Erzielung positiver N-Bilanzen waren noch höhere Kalorien- u. Eiweißmengen erforderlich. Es gelang allerdings, die durch ungenügende Kalorienzufuhr hervorgerufene Negativität der N-Bilanz erheblich zu vermindern, wenn der Kost Eiweiß, auch biol. nicht vollwertiges (z. B. 50 g Nährhefe), zugesetzt wurde. Bei den Versuchspersonen wurden bei Hefezulage Anzeichen einer Harnsäureretention nicht beobachtet. Die eiweißsparende Wrkg. von Eiweißzulagen wurde in dem Maße schwächer, wie die Gesamtkalorienzufuhr sich dem n. Kalorienbedarf näherte. In einem Falle wurde festgestellt, daß die N-Ausscheidung im Harn nach Zulage von 50 g Hefe-eiweiß u. 200 Kcal. von 9,4 auf 7,8 g abfiel, daß jedoch dann bei Anstieg der Gesamtkalorienzufuhr auf 2250 u. bei weiterer Eiweißgabe von 27 g animal. Eiweiß die N-Ausscheidung schlagartig auf 12,4 g anstieg. Deshalb die Schlußfolgerung, daß es bei Luxusfütterung nicht ohne weiteres möglich ist, einen Ansatz zu erzielen. Patienten mit lipotropher Dystrophie (Mangelfettsucht) zeigten in ihrem N-Stoffwechsel ein von den Normalfettsüchtigen abweichendes Verhalten. Bei kalorienarmer Kost waren die N-Verluste ähnlich wie bei anderen Versuchspersonen. Wurden dann Zulagen sowohl von Kalorien wie auch von Eiweiß gegeben, so trat nicht das erwartete Positivwerden der N-Bilanz auf, vielmehr stieg die N-Ausscheidung deutlich an. Bei Zufuhr von 2000, sogar 2400 Kalorien, waren die N-Verluste noch deutlich ausgeprägt. Ein Eiweißansatz war also nicht eingetreten. Bei der Mangelfettsucht besteht offenbar die Schwierigkeit, den Energiegehalt aus den Fettedeps zu decken; es wird auf den Eiweißbestand der Gewebe zurückgegriffen. Es wird der Schluß gezogen, daß bei diesen Patienten eine hormonale oder fermentative Fehlsteuerung bei der ökonom. Verwertung der Nahrungsstoffe vorliegt. Während der Mangelfettsüchtige bes. hartnäckig seine Fettedeps festhält, greift der „Normalfettsüchtige“ bei unterkalor. Ernährung seine Fettedeps gut an. (Klin. Wschr. 26. 326—332. 1./6 1948. Inn. Abt. des Allg. Krankenhauses Hamburg-Langenhorn u. Chem. Abt. des Bernhard-Nocht-Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten, Hamburg.) HANSON. 4596

S. A. Singal, V. P. Sydenstricker und Julia M. Littlejohn, *Die Rolle des Tryptophans bei der Ernährung von Hunden mit Nicotinsäuremangeldiät*. Vff. untersuchten die bereits bei Ratten, Mäusen, Kücken u. Schweinen bekannte Austauschbarkeit von Tryptophan (I) u. Nicotinsäure (II) an Hunden. Eine 21% Gelatine, Zein oder Casein enthaltende Diät konnte die Nikotinsäuremangelerscheinungen nicht verhüten, dagegen gelang dies mit einer 42% Casein enthaltenden Diät vollständig. Genau so wirkt 0,5% reines l-, oder d,l-I. Die kleinste, täglich verabreichte Menge, die die Mangelerscheinungen noch verhütet, sind 0,1% I der Gesamtnahrung. An II-Mangeldiät-Tieren wurde das II-Äquivalent von l- u. d,l-I bestimmt, nachdem die Tiere mit einem bekannten Betrag von II standardisiert worden waren. Vff. fanden, daß nur das natürliche Isomere der Aminosäure für die Synth. von II verwendet wird. Nach Verabreichung von l-I im Überschuß wurde im Harn der Hunde die gleiche durch Säure hydrolysierbare Vorstufe von II gefunden, die unter gleichen Bedingungen im Harn von Ratten entdeckt worden war. Das Zunehmen der Ausscheidung von N-Methylnicotinsäureamid war hier nur vorübergehend, größer jedoch bei Tieren, die mit einer 42% Casein enthaltenden Diät gefüttert worden waren. Gleichzeitig trat dann die Vorstufe von II in größeren Mengen auf. Vff. schließen aus den Ergebnissen ihrer Experimente, daß bei Hunden eine Umwandlung von I in II stattfindet. (J. biol. Chemistry 176. 1051—1062. Dez. 1948. Department of Biochem. and Med., Univ. of Georgia, School of Med., Augusta.) HOTNUM. 4596

S. A. Singal, V. P. Sydenstricker und Julia M. Littlejohn, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung einiger Aminosäuren auf das Wachstum und die Nicotinsäure-Speicher von Ratten bei einer wenig Casein enthaltenden Diät*. Ausgehend von der Beobachtung, daß eine Aminosäuremischung, die Lysin (I), Valin (II), Threonin (III), u. Histidin (IV) enthält, bei Ratten, die mit einer wenig Casein enthaltenden Diät gefüttert wurden, eine Wachstumsverzögerung hervorruft, die durch Zusatz von entweder Nicotinsäure (V) oder Tryptophan (VI) verhindert werden kann, untersuchten Vff. an 22 Tage alten Ratten vom Wistar-Stamm, welche Aminosäuren wachstumshemmend wirken. Wenn I von der Diät weggelassen wurde, besserte sich das Wachstum nicht. Das gleiche gilt für II u. IV. Nur die Anwesenheit von III bewirkt deutliche Wachstumshemmung, die sich durch Zusatz von V oder VI nicht nur beseitigen läßt — wobei V etwas wirksamer ist als VI — sondern sogar zu einem Wachstum führt, was in Abwesenheit von III sonst nicht möglich

ist. Die mit der Grunddiät gefütterten Tiere können durch Zusatz von V u. VI wieder zu ihrem n. V-Geh. — bestimmt nach der mikrobiol. Meth. von SNELL u. WRIGHT — in den V-Speichern gebracht werden, auch wenn ihr Wachstum nicht n. ist. Die Wachstumshemmung durch III geht nicht einher mit einer Entleerung der V-Speicher in Leber oder Muskel, sie enthalten sogar noch mehr V als bei der Grunddiät. Dies gilt vor allem für die Leber, was Vff. auf ihren Geh. an einer Vorstufe für V aus VI zurückführen, die bei dem zur Best. verwendeten Mikroorganismus *Lactobacillus arabinosus* V ersetzen kann. Vff. diskutieren die bisher unbekannte Natur der wachstumshemmenden Wrkg. von III. (J. biol. Chemistry 176. 1063—1068. Dez. 1948. Department of Biochemistry and Medicine, Univ. of Georgia, School of Medicine, Augusta.) HOTHUM. 4596

S. A. Singal, V. P. Sydenstricker und Julia M. Littlejohn, *Der Nicotinsäure-Gehalt im Gewebe von Ratten, die eine Korn enthaltende Diät erhielten*. Vff. fütterten 31—24 Tage alte Ratten vom Wistar-Stamm mit einer angegebenen Diät, die keine Nicotinsäure (I) enthielt, von der 60 Teile mit 40 Teilen Korn-Gries vermischte wurden u. bestimmten nach 70 Tagen in verschied. Geweben den Geh. an I nach der mikrobiol. Meth. von SNELL u. WRIGHT. In Herz, Lunge, Nieren, Milz u. Blut waren die n. I-Mengen aufrecht erhalten worden, während sie in der Leber, im Gehirn u. im Muskel absanken. Vff. sehen deshalb Leber u. Muskel als Hauptspeicher für I an. Der I-Geh. des Gehirns hängt überraschender Weise vom Vitamin-Geh. der Diät ab. Durch Zusatz von I oder *Tryptophan* (II) gelingt es, die Entleerung der I-Speicher zu verhindern, wobei aus II I gebildet wird. Vff. diskutieren die vorbeugende u. heilende Wrkg. von *N-Methylnicotinsäureamid* (III), das nach NAJJAR wirksam sein soll, was nicht im Einklang mit den Ergebnissen von TREPPE u. denen der Vff. an Ratten steht, wonach III weder die Wachstumsverzögerung, noch die Entleerung der I-Depots zu verhindern vermag. (J. biol. Chemistry 176. 1069—1073. Dez. 1948. Department of Biochem. and Med., Univ. of Georgia, School of Med., Augusta.) HOTHUM. 4596

E. S. Goranson, J. E. Hamilton und R. E. Haist, *Veränderungen des Phosphat- und Kohlenhydratstoffwechsels im Schock*. Der Schock wird bei 150—250 g schweren, weißen Ratten ausgelöst, indem man Klemmen, die 12—14 Std. an beiden Hinterbeinen gelegen haben, öffnet. Die Gewebe werden nach Natrium-Amytal-Anaesthetie entnommen u. in fl. Luft getaucht. — Der Glykogengeh. in der Vorderbeinmuskulatur ist 2, bes. 4 Std. nach dem Schocken stark abgesunken u. am niedrigsten von allen Werten; er ist nur wenig höher, wenn zugleich mit der Öffnung der Schockklammern 2 cm³ 25%ig. Glucoselsg. durch eine Magensonde gegeben werden, u. auch nur etwas höher, wenn im selben Schockungsmoment 2 IE *Insulin* (I) injiziert werden. I verhindert also das starke Absinken des Muskelglykogens im Schock nicht. — In den durch Sauerstoffarmut geschädigten, abgeklemmten Hinterbeinen war der anorgan. Phosphatgeh. stark erhöht; nach Auslösung des Schocks durch Entfernung der Klammern sank er zwar etwas, blieb aber über den Kontrollen. Dementsprechend war der Geh. an *Phosphokreatin* (II) u. *Adenosintriphosphorsäure* (III) gesunken; das gesamt-säurelösl. Phosphat nahm nur gering ab. Wenn beim Schocken P³² als Dinatriumphosphat subcutan gegeben wurde, waren die P³²-Werte in allen Fraktionen sehr niedrig, aber sie stiegen allmählich entsprechend einem Einbau von P³²-phosphat an. — Bei der noch nicht geschädigten Vorderbeinmuskulatur von Schocktieren war der Geh. an II u. III n. wie bei den völlig unbedienten Kontrolltieren; während die Schockklammern noch lagen, war II als einziges größer als nach Auslösung des Schocks. Die P³²-Werte von II, III u. anorgan. P scheinen sich durch die Abklemmung zu erhöhen. — I, das bei Hungertieren den Einbau von P³² in II u. III fördert, scheint eine ebensolche, aber statist. nicht gesicherte Wrkg. auf die Vorderbeinmuskulatur von geschockten Tieren zu haben. — Der Bluthosphat Spiegel wird durch die Klammerung nicht verändert, er steigt sehr stark erst nach ihrer Entfernung an, weil dann das anorgan. P aus dem Muskel ausgeschwemmt wird. Die Aktivität an P³² des anorgan. Bluthosphats sinkt. Die Leberphosphatwerte verändern sich nicht. — Durch I, das die Ratten mit Glucoseverabreichung erhalten haben, wird der Blutzuckerspiegel gesenkt; diese Tatsache wird nicht zuletzt mit auf den gesteigerten Kohlenhydraterfall zurückgeführt. Ferner ergibt sich, daß das Absinken der bes. energiereichen Phosphatverb. kein Initialfaktor beim Schock ist. Es ist möglich, daß I an der oxydativen Phosphorylierung beteiligt ist; seine geringe Wrkg. in den anderen ref. Verss. wird auf Sauerstoffarmut der Gewebe zurückgeführt. (J. biol. Chemistry 174. 1—9. Mai 1948.) KLINGMÜLLER. 4596

Charles Heidelberger, Mary E. Gullberg, Agnes Fay Morgan und Samuel Lepkovsky, *Zum Mechanismus der Überführung von Tryptophan in Kynurenin, Kynureninsäure und Nicotinsäure bei Säugetieren*. (Vgl. C. 1948. E. 1926.) Bei der Verabreichung von *Tryptophan* an Kaninchen, Hunde u. Ratten wurde im Harn *Kynurenin*, *Kynureninsäure* u. *N-*

Methylnicotinamid isoliert. (J. biol. Chemistry 175. 471—72. Aug. 1948. Berkeley, Univ. of Calif., Dep. of Chem. and Dep. of Home Economics.) KUNZMANN. 4596

Harold Tarver und Lura M. Morse, *Das Freiwerden von Schwefel aus Geweben von Ratten, die mit gekennzeichnetem Methionin gefüttert wurden*. Vff. erweitern auf Grund ihrer Verss. über das Verh. des *Methioninschwefels* in Ratten die Ergebnisse von SHERIN u. RITTENBERG dahingehend, daß die Einstellung einer gleichmäßigen, durchschnittlichen Isotopenkonz. eine allg., mit dem Proteinstoffwechsel zusammenhängende Erscheinung darstellt. Dazu verfüttern sie mit *radioakt. S* (I) gek. *Methionin* (II) mittels Magensonde an Ratten u. bestimmen nach verschied. Zeitabständen die Konz. an I in den Proteinfraktionen der einzelnen Gewebe, die nach 24 Std. in der Intestinalmucosa am größten ist u. in der Reihenfolge Niere, Plasma, Leber, Milz, Gehirn abfällt. Haut, Haar u. Muskel zeigen nur sehr geringe Radioaktivität. Während der folgenden 14 Tage wird die Hauptmenge I aus dem Gewebe verloren, u. die Isotopenkonz. in sämtlichen Geweben stellt sich auf einen angenähert gleichen, ständig weiter abfallenden, niedrigeren Wert ein. Die Gesamtausscheidung des I im Urin beträgt in 14 Tagen weniger als 20% der verfütterten Menge; davon entfallen auf den 1. Tag ca. 7%, am 9. Tage werden nur noch ca. 0,5% ausgeschieden. In den Faeces beträgt die Ausscheidung im gleichen Zeitraum 8%, wobei am 2. Tag ein Maximum von ca. 2% ausgeschieden wird. Durch die Umwandlung von II in *Cystin* komplizieren sich die Verhältnisse; so sinkt die Isotopenkonz. des II in der Leber rascher, als die auf Grund der Gesamt-S-Best. ermittelte. Der Abfall der Isotopenkonz. für *Cystin* ist entsprechend niedriger. Aus dem Vgl. der Isotopenkonz. in der Leber mit der im Plasma 1 Tag nach der Verfütterung geht hervor, daß die Leber schneller Plasmaprotein bildet u. abgibt, als sie zelleigenes Eiweiß aufbaut. (J. biol. Chemistry 173. 53—61. März 1948. Div. of Biochem., Univ. of California, Med. School, Berkeley.) A. SCHÖBERL. 4596

Jean Glaja und Leosava Marković, *Die Anpassung an Kälte und die Widerstandsfähigkeit gegen verminderten Luftdruck*. Bei Verss. mit Ratten ergaben sich erhebliche Unterschiede im Verh. gegenüber vermindertem Luftdruck, indem Tiere nach Aufenthalt von mehreren Wochen in einem 28—30° warmem Raum schon unter 131 mm O₂-Druck eine Abnahme des O₂-Verbrauchs zeigen, während Tiere nach Aufenthalt in einem Raum von etwas unter 0° erst unter 106 mm eine solche Abnahme aufweisen. Ein gleichartiger Unterschied wurde hinsichtlich des Wertes des tödlichen Unterdrucks festgestellt. Die tiefgreifenden energet. Veränderungen durch die Umgebungstemp. umfassen demnach auch die Oxydationen im Organismus in ihrer Abhängigkeit vom O₂-Druck. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 296—97. 26/7. 1948.) SCHWAIBOLD. 4596

A. H. Ennor und L. A. Stocken, *Darstellung von Natrium-Phosphokreatin*. Bei Verss. in vitro zum Studium der Stoffwechselrolle energiereicher P-Verb. ist es sehr bequem, sich der Na-Salze zu bedienen. Das ist bes. dann der Fall, wenn die Substanz als Ca- oder Ba-Salz isoliert worden ist u. ein Überschuß des Anion oder von Oxalat oder Sulfat unerwünscht ist. Beim *Phosphokreatin* (I) tritt bei der Ba-Verb. zudem noch ein Substanzverlust bei der Präzipitierung durch Adsorption an das Sulfat ein. Die Synth. von I erfolgte vor allem nach den Angaben von ZEILE u. FAWAZ (C. 1939. I. 4928) u. nach FISKE u. SUBBAROW (J. biol. Chemistry 81. [1929.] 629). — Die Meth. der Vff. beruht auf der hohen Löslichkeit von Na-I in W., auf der Unlöslichkeit von Ba-I in 80%ig. Alkohol. Vff. beschreiben ausführlich ihre Methode. Sie erhielten entweder das in Nadeln krist. Tetrahydrat oder vorwiegend das in 6-eckigen Platten krist. Hexahydrat des Na-I. (Biochemic. J. 43. 190—91. 1948. Oxford, University, Department of Biochemistry.) POLA. 4596

Rosa M. Campbell und H. W. Kosterlitz, *Die Beziehung zwischen den Verlusten an labilem Lebercytoplasma und der Stickstoffausscheidung im Urin*. Bei Ernährung mit eiweißfreier Diät wird im Urin der Versuchstiere eine absinkende N-Ausscheidung beobachtet. Dieser N rührt nach älteren Anschauungen z. T. von einem „Vorratsprotein“ her, das bei Eiweißmangel verwertet wird. Vff. untersuchten die N-Ausscheidung im Urin u. Fäces u. die gleichzeitige Abnahme des labilen Lebercytoplasmas. Während der ersten Tage der Mangelernährung sinken sowohl Leber-N als auch N-Ausscheidung im Urin experimentell ab, um nach 5—7 Tagen einen verhältnismäßig konstanten Wert anzunehmen, der für den Urin-N als Grundwert bezeichnet wird. Die Differenz: tägliche N-Ausscheidung-Grundwert wird „Extra-N“ genannt. Die Kurve für die Verluste des Leber-N u. jene für den Extra-N verlaufen gleichsinnig. Es konnte gezeigt werden, daß wenigstens 60% des letzteren aus Eiweiß, Nucleinsäuren u. a. N-haltige Stoffe der Leber stammen. Kein anderes Organ erleidet innerhalb so kurzer Zeit bei Eiweißmangeldiät einen N-Verlust wie die Leber. Die Existenz eines sog. „Vorratsproteins“ ist nach diesen Befunden nicht mehr wahrscheinlich. (Biochemic. J. 43. 416—19. 1948. Aberdeen, Univ., Physiology Dep.) K. MAIER. 4596

Waldemar Kutscher und Wilhelm Sarreither, *Ein Beitrag zur Physiologie der Adenylsäure*. Unters. der Geschwindigkeit der Zerstörung von Adenylsäure (I) in den Organen verschied. Warmblüter, u. zwar wurde die NH_4 -Bldg. aus zugesetzter I in Bicarbonatextrakten ermittelt. Es ergab sich, daß I im roten u. weißen Skelettmuskel größenordnungsmäßig aktiver ist als in Herz, Milz, Niere, Leber u. Lunge. Die große I-Zerstörung im Muskel ist notwendig, um allg. Gefäßerweiterung zu vermeiden. (Klin. Wschr. 26. 698. 15/11. 1948. Heidelberg, Univ., Physiolog. Inst.) DOSSMANN. 4596

Arnold M. Seligman, Benjamin Alexander, Howard A. Frank und Jacob Fine, *Traumatischer Schock*. 16. Mitt. *Der Aminosäurestoffwechsel beim hämorrhagischen Schock des Hundes*. Nach traumat. Schock steigt der Geh. des Bluts an Amino-N (I). Die Ursache sollte durch weitere Verss. geklärt werden. Hunde erhielten im n. Zustand, nach Erzeugung eines hämorrhag. Schocks in der oligäm. Phase u. nach einer Bluttransfusion Lsgg. folgender Aminosäuren (V) intravenös in Gaben von 100—200 mg/kg Körpergewicht. *d,l-Alanin* (II), *Glycin* (III), *d,l-Cystein-Hydrochlorid* (VI), *l-Lysin-Monohydrochlorid* (VII), *l-Tyrosin* (VIII), *l-Tryptophan* (IV), *d,l-Asparaginsäure*; ferner ein *Casein-Hydrolysat* mit IV-Zusatz [0,2—2,0 g/kg]. Vor der Injektion u. jeweils in Abständen von 15 Min. nach dieser wurden im Arterienblut Gesamt-I, Milchsäure, Brenztraubensäure, Harnstoff u. Nichteiweiß-N, II u. III untersucht; Einzelheiten im Original. Unter n. Verhältnissen verschwanden die injizierten V prakt. innerhalb 1 Std. aus dem Blute. Im hämorrhag. Zustand zeigten manche Tiere bei geringen V eine verminderte Ausscheidung. Nach Bluttransfusion verbesserte sie sich jedoch fast in allen Fällen bis zur Norm, selbst wenn wieder Kreislaufkollaps eintrat. Zwischen der V-Ausscheidung bzw. dem I-Geh. des Plasmas u. der Reversibilität des Schocks durch Transfusion bestand keine Wechselbeziehung. Selbst bei therapeut. unwirksamen Transfusionen, also irreversiblen Schock, wurde durch diese die Fähigkeit der n. Ausscheidung injizierter V wiederhergestellt. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß die verlangsamte Ausscheidung während der oligäm. Phase des Schocks dem verminderten Blutstrom u. nicht zwangsläufig einer Schädigung des Deaminase-Syst. der Leber zuzuschreiben ist. Der Blutharnstoff stieg nach V-Injektion bei mehreren n. Tieren u. solchen im Schockzustand an. Die deutliche Zunahme des Gesamt-I, die gewöhnlich mit dem Fortschreiten des Schocks beobachtet werden konnte, schien bei Hunden, die VI, VII oder VIII erhalten hatten, geringer zu sein. Auch bei guter Ausscheidung des Blut-I während der einzelnen Schockphasen nahm die Konz. der Gesamt-Blut-V zu. Große Dosen von V-Gemisch hatten eine beträchtliche Ausscheidung der V zur Folge ohne entsprechenden Anstieg des Blutharnstoffs. Vf. folgert daraus eine Eiweißsynth. beim Hund auch im Schockzustand. (Amer. J. Physiol. 152. 531—44. 1/3. 1948. Boston, Beth Israel Hosp., Kirstein Labor. for Surgical Research and Med. Research Lab.; Harvard Medical School, Dep. of Surgery and Med.) K. MATER. 4596

E. Mylon, E. R. Smith und P. Goldstein, *Niere und Stickstoff-Stoffwechsel*. Bei n. Hunden, die unter eiweißarmer Ernährung gehalten werden, stellt sich das N-Gleichgewicht nach Eiweißbelastung innerhalb von 24 Std. wieder her. Werden diese Hunde einseitig nephrektomiert u. die verbliebene Niere durch Drosselung der A. renalis oder Erhitzen geschädigt, steigt der Rest-N über 100 mg% an. Nach mehreren Wochen beginnt er jedoch abzusinken. Wird dann eine Eiweißbelastung vorgenommen, kommt es zu hohem Rest-N-Anstieg u. Polyurie. Die Clearance zeigt, daß die Nierenfunktion nur noch ein fünfteil der n. ist. Außerdem leidet die Harnstoffbildung: 30—40% des aufgenommenen N werden nicht in Harnstoff umgewandelt. — Bei nephrektomierten Tieren ist die Fähigkeit, Harnstoff zu bilden, um ca. 60—70% herabgesetzt. Außerdem ist die Überlebenszeit geringer. Wird bei nephrektomierten Tieren die N-Belastung nicht mit Fleisch, sondern mit Eiweißhydrolysaten u. Glykokoll durchgeführt, wird die Überlebenszeit von 100 Std. auf 17—40 Std. herabgesetzt. Aus den Erlebnissen wird geschlossen, daß die Entstehung uräm. Symptome z. T. auf der Kumulierung nicht völlig abgebauter, giftiger Produkte des Eiweißstoffwechsels beruht, die nicht in Harnstoff überführt werden können. (Amer. J. Physiol. 153. 55—63. Apr. 1948 New Haven, Connecticut, Yale Univ., Labor. of Pathol.) KRONEBERG. 4596

H. L. White und Doris Rolf, *Die Wirkungen von körperlicher Bewegung und einigen anderen Einflüssen auf die Nierenzirkulation des Menschen*. Steigerung der Eiweiß (I)-Aufnahme bei einer einzigen Mahlzeit hatte auf das *p-Aminohippursäure* (II)-Clearance oder den renalen vaskulären Widerstand (III) beim n. Menschen keinen wesentlichen Einfl.; das *Insulin* (IV)-Clearance stieg leicht an. 220 g I/Tag während einer Woche erhöhte das II-Clearance um 18%, das IV-Clearance um 31%, u. senkte III um 12%. Die III-mittlerer Arterien-druck (mmHg)—5 Einheiten/m² werden durch $\frac{\text{renaler Blutdurchfluß/Sek./m}^2}{\text{III}}$ ausgedrückt. Das II-Clearance war beim Stehen durchschnittlich um 19% u. das IV-Clearance um 8%

niedriger als beim Liegen. III war beim Stehen um durchschnittlich 22% höher, wahrscheinlich eher infolge vasokonstriktor. Impulse als durch vermehrte Adrenalin (V)-Produktion. Eintauchen einer Hand in Eiswasser rief einen geringen Abfall des II- u. IV-Clearance hervor, mit geringfügigem Anstieg des mittl. Blutdrucks. Ein Kältereiz durch Eintauchen der Hand in W. von 14—15° hatte keine Wirkung. Leichte körperliche Bewegung verursachte ein kleines Absinken von II- u. IV-Clearance. Mäßige bis mäßig starke körperliche Bewegung erniedrigte, II- u. IV-Clearance auf die Hälfte u. weniger des Ruhewerts. III wurde verdoppelt. Kurzdauernde, maximale körperliche Bewegung senkte II- u. IV-Clearancen auf 20% u. weniger des Ruhewertes, während III mindestens auf das 5fache gesteigert wurde. Der Anstieg des Blutzuckers, der als Anhaltspunkt für vermehrte V-Bldg. dienen kann, ist wenig ausgeprägt, es sei denn nach intensiver körperliche Bewegung. Selbst während der angespanntesten körperliche Bewegung trat im Urin kein I auf, jedoch in den ersten Proben, die anschließend gewonnen wurden. — Körperliche Bewegung ruft demnach eine allg. renale Vasokonstriktion hervor; nur bei maximaler Arbeit fallen eine Anzahl Glomeruli in ihrer Tätigkeit aus, wofür die Proteinurie als Maßstab dienen kann. (Amer. J. Physiol. 152. 505—16. 1/3. 1948. Saint Louis, Washington Univ. School of Med., Dep. of Physiology.) K. MAIER. 4597

Jean-Claude Dreyfus und Georges Schapira, *Untersuchungen über die Biochemie des Muskel Eisens*. 4. Mitt. *Vergleichende Untersuchungen über die Muskelatrophie, hervorgerufen durch Fasten und durch Nervendurchtrennung*. (3. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 30. [1948.] 99.) Unters. an weißen Ratten, von denen eine Gruppe (6 Ratten) während 6 Tage, eine andere (5) 9 Tage völlig hungerte (die Tiere erhielten nur W.). Die Tiere wurden getötet, der *Musculus gastrocnemius* sorgfältig herauspräpariert, gewaschen u. das Gesamt-, das durch $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ u. CCl_3COOH extrahierbare u. das Hämin-Fe bestimmt. Bei einer anderen Tiergruppe wurde nur eine unilaterale Durchtrennung des *Ischiasnerven* durchgeführt. Nach 10 Tagen wurden die Tiere getötet u. wie oben angeführt weiterverföhren. Die Konz. an nichthäm. Muskel-Fe ist gegenüber den Kontrollen in beiden Fällen vermehrt. Die rel. Vermehrung des Geh. an durch $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ extrahierbarem Fe hatte eine Änderung des Muskel-Fe zur Folge (als Folge der Atrophie). 2 wichtige Unterschiede bestehen in der Wrkg. des Fastens u. der Nervendurchtrennung: 1) die Konz.-Erhöhung, bezogen auf die Gewichtseinheit, ist sehr viel schwächer nach dem Fasten; 2) der Geh. an nichthäm. Fe des unversehrten *Musculus gastrocnemius* bleibt im Falle der Eriervation unverändert, im Falle des Fastens vermindert er sich jedoch merklich. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 668—73. Sept./Okt. 1948. Paris, Hôp. des Enf. mal., Lab. de Rech. de Biochem. méd.) PATZSCH. 4597

Alfred F. Bliss, *Retinen₁ und Indicator gelb*. Auseinandersetzung mit den Auffassungen anderer Autoren über die Biol. Bedeutung von Verb., die bei der Einw. von *Retinen* auf Proteine u. verschied. Aminosäuren entstehen, u. die die Eigg. gelber Körper aufweisen, wie sie von LYTHGOE (J. Physiology 89. [1937.] 331; 94. [1938.] 399) beobachtet worden sind. (Nature [London] 162. 661—62. 23/10. 1948. Boston, Mass., Tufts College, Med. School, Physiol. Abt.) HEYNS. 4597

M. C. H. Dodgson, *Physikalische Beschaffenheit des Mäusehirns*. Bei direkter oder Dunkelfeldbeobachtung zeigt ein frischer Schnitt aus einem Mäusegehirn eine granuläre Beschaffenheit. Nach Methylenblaufärbung finden sich die Zellen in diese granuläre Substanz eingebettet, welche möglicherweise die sogenannte Grundsubstanz des Gehirns darstellt. (Nature [London] 162. 253. 14/8. 1948. London, St. Thomas's Hosp. Med. School, Depart. of Pathol.) JUNG. 4597

A. M. Utewski und M. L. Butom, *Einfluß der motorischen und sympathischen Nervenimpulse auf das System Adrenalin \rightleftharpoons Dehydroadrenalin*. Die Möglichkeit der Rückbldg. von Adrenalin (I) aus Dehydroadrenalin (II) durch motor. u. sympath. Nervenimpulse wird am *Musculus gastrocnemius* des Froschschenkels nach der Meth. der Vff. (Биохимия [Biochimia] 12. [1947.] 383) untersucht. Bei Reiz des Ischiasnervs eines Schenkels (Kontrollschenkel entfernt) mittels Induktionsstrom sinkt der II-Geh. fast auf Null herab, während der I-Geh. zunimmt. Der Geh. an I + II wird fast nicht verändert. I wird also aus II rückgebildet. Beim Induktionsstromreiz auf den sympath. Strang bis zum 7. Knoten sinkt der II-Geh. bei gleichzeitiger I-Zunahme auf Null herab. Die Summe I + II ist im Vers.-Schenkel viel höher als im Kontrollschenkel (in 14 von 17 Fällen). Am wahrscheinlichsten erfolgt diese Zunahme neben der I-Rückbldg. aus II durch die I-Freisetzung beim Zerfall seiner Komplexe mit Eiweißkörpern. Die Ergebnisse bestätigen die Theorie von ORBELI über die adaptiv-troph. Funktion des sympath. Nervensystems. Die von ORBELI u. Mitarbeitern festgestellte Erhöhung der Froschmuskeltätigkeit durch sympath. Nervenreiz u. durch I muß als Einfl. des sympath. Nervensyst. auf den Hormon- u. Biokatalysatorenaustausch im effektor. Organ gewertet werden. (Биохимия [Biochimia] 13. 346 bis 350. Juli/Aug. 1948. Charkow, Ukr. Inst. für exp. Endokrinol.) ЛЕВТАГ. 4598

Frederick Crecitelli, *Carbamat-Leitungsblock bei Froschnervenfasern*. Beschreibung einiger charakteristischen Merkmale der blockierenden Wrkg. von *Athyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, u. n-Amylcarbamate*. Die Ester blockieren selektiv die verschied. Fasern des Ischiasnerv beim Frosch. Am widerstandsfähigsten erwiesen sich die γ -Fasern unter den A-Fasern. Die B-Fasern wurden am stärksten betroffen. Bei den C-Fasern war das Verh. unterschiedlich. Die blockierende Wrkg. der Carbamate geht ungefähr der Herabsetzung der Oberflächenspannung parallel. Nach dem Auswaschen der Carbamate u. der Wiederkehr n. Leitfähigkeit zeigt sich bei erneuter Behandlung eine Periode erhöhter Empfindlichkeit gegen die Carbamate. (Amer. J. Physiol. 155. 82—91. 1/10. 1948. Los Angeles, Cal. Univ., Dep. of Zoolog.) KUNZMANN. 4598

W. Feldberg und Catherine Hebb, *Die stimulierende Wirkung von Phosphatverbindungen auf das durchspülte obere Zervikalganglion der Katze*. Bei Katzen in Chloral-anästhesie wurde das obere Zervikalganglion mit Tyrode-Lsg. durchspült unter Verwendung einer Mikropumpe nach DALE-SCHUSTER. Der Anfangsdruck war 100—140 mm Hg. Die Substanzen, die zur Reizung des Ganglions dienten, wurden in Voll. von 0,2 bis 0,4 cm³ injiziert. Zur Prüfung der Wrkg. der Verb. auf ein paralysiertes Ganglion injizierten Vff. *Curare* (1 in 8—10 000) oder *Eserinsulfat* (1 in 1—4000). *Adenosintri-phosphat* (I) u. *Creatinphosphat* (II) hatten auf das Zervikalganglion eine stark anregende Wrkg., die auch am entnervten Ganglion nach Degeneration seiner Präganglionfasern nachweisbar war. Sie ist demnach vom *Acetylcholin*-Stoffwechsel der Enden der Präganglionsnerven unabhängig. I u. II verdanken ihre Reizwrkg. auf das Ganglion ihrem Geh. an *Phosphat*, wobei es unerheblich ist, ob dieses als labiles Phosphat vorliegt. Ebenso wurde starke Wrkg. mit *Hefe-* u. *Muskeladenylsäure*, sowie den Na-Phosphaten [Tri-, Pyro- u. *Orthophosphat*] erzielt. Dagegen waren *Creatin* u. *Adenosin* ohne Wirkung. Während die stimulierende Wrkg. von I u. II auf das Ganglion durch *Eserin* in hohen Dosen verhindert wird, ist *Curare* dazu nicht in der Lage. Ihre Wrkg. ist demnach der des *Acetylcholins* verschied., aber ähnlich der von *K* u. *Citrat*. Die Phosphatwrkg. steht wahr-scheinlich in Verb. mit seinem Ca-Bindevermögen. Es setzt die Ca-Konz. in der Durchströmungsl. schnell herab. (J. Physiology 107. 210—221. 15/3. 1948. Cambridge, Univ., Physiolog. Labor.) K. MATER. 4598

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

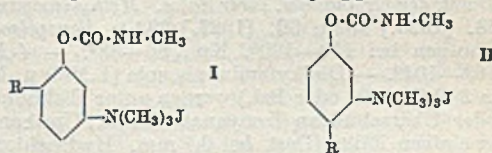
Rollin D. Hotchkiss, *Wirkungsweise von Chemotherapeutica*. Übersichtsbericht (Jan. 1947—März 1948). Sulfonamide, Penicillin, Streptomycin, virushemmende Mittel, oberflächenakt. Antiseptica u. Phenole, Farbstoffe, Chinone u. verwandte Verb., verschied. antimikrobiell wirksame Substanzen; 181 Literaturzitate. (Annu. Rev. Microbiol. 2. 183—214. 1948. New York, Rockefeller Inst. for Med. Research.)

K. MATER. 4600

Guido Majno, *Knochen- und Sehnenschädigungen durch Ultraschall*. Experimentelle Ergebnisse. Vff. untersucht die Wrkg. der Ultraschallbestrahlung (960 kHz., 30—210 Min.) auf Knochengewebe. Es wurde das Fersenbein von Hunden bestrahlt, wobei sich am Ende der Behandlung ein Ödem ausbildete, das zwischen dem 3. u. 6. Tage in ein lokales tiefes Geschwür übergang mit Unterbrechung der Sehnen u. Freilegung der Knochen. Histolog. waren die Schäden streng lokalisiert. Nach 2 Std. war die Haut wenig beeinflußt (Hyperämie), die Knochensubstanz bis zu 2 mm Tiefe verändert; Epiphyse u. Metaphyse zeigten Nekrosen; das Knochenmark war ödematös und hyperämisch. Zahlreiche subendostale Hämorrhagien werden beobachtet. Dagegen war der Knorpel morpholog. intakt. Nach 3 Tg. zeigten die Sehnen Nekrosen, Haut u. weiches Gewebe Leukozytenherde, die sich später weiter ausdehnten. (Arch. des Sci. 1 (153). 532—35. 1948. Genf, Univ., Inst. de Pathol.) K. MATER. 4601

Robert D. Haworth, Alexander H. Lamberton und David Woodcock, *Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Konstitution auf die Giftigkeit*. 2. Mitt. „*Prostigmin*“ verwandte Verbindungen. (1. vgl. C. 1947. E. 390.) Der Einfl. der Substitution auf die Giftigkeit von Phenyltrimethylammoniumjodiden (LD₅₀ 0,85 mg/kg Maus, subcutan) wurde untersucht u. festgestellt, daß Nitro-, Amino-, Acetamino-, Methyl-, Aldehyd-, Ureido- u. Phenolgruppen, in die m- oder p-Stellung in Bezug auf die Trimethylammoniumjodidgruppe eingeführt, eine Giftigkeitsverminderung herbeiführt (Tabelle). Die in der 1. Mitt. genannte N-Methylurethangruppierung der „*Doryl*“-Verb. wird also von keiner anderen Gruppe in ihrer Wrkg. u. Toxizität übertroffen. Auch die Jodmethylate der 4-Methyl-7-dimethylamino- u. 7-Diäthylaminocumarine bilden hierin keine Ausnahme. STEDMAN u. Mitarb. (Biochem. J. 20. [1926.] 719 u. folgende Arbeiten) fanden, daß N-Methylurethane quaternärer Salze von 3-Dialkylaminophenolen pharmakolog. Eigg. zeigen, die denen des Alkaloids *Physostigmin* gleichen. Jodmethylate des

N-Methyl- bzw. N-Benzylurethane des 3-Dimethylaminophenols sind mit einer LD₅₀ von 0,1 mg/kg Maus intravenös bedeutend giftiger als das Physostigmin selbst (LD₅₀ 0,5 mg/kg). Außerdem zeigte sich, daß die 3-Dimethylaminophenole wirksamer sind als die 4-Isomeren (AESCHLIMANN u. REINERT, P. Pharm. Ex. Ther. 43. [1931.] 413). Die LD₅₀ der quat. N-Methylurethane der 3 isomeren Dimethylaminophenole betragen 0,44 bei der m-Verb. 50 bei der p- u. 430 bei der o-Verbindung. N-Methylurethane sind weitaus giftiger als die Urethane oder N-Dimethylurethane (Tabelle). STEVENS u. BEUTEL (C. 1941. I. 3079) fanden, daß die Einführung einer Kernalkylgruppe, bes. einer Isopropylgruppe, einen bedeutenden Einfluß auf die Giftigkeit ausübt. So bewirkt z. B. das Jodmethylat des 2-Dimethylaminophenol-N-methylurethans eine LD₅₀ von 430, die entsprechende Verb. des 2-Dimethylamino-p-kresols eine LD₅₀ von 0,16 mg/kg Maus oder des 6-Dimethylamino-4-propyl-o-kresols eine LD₅₀ von 0,1. Um die Wrkg. von Alkylgruppen in quaternären Methylurethanen von 3-Dimethylaminophenolen zu prüfen, wurden kernalkylierte Derivv. der Verbindungsklassen I u. II dargestellt, worin R Methyl, Äthyl, Isopropyl oder Cyclohexyl bedeuten soll. Dabei stellte sich heraus, daß die Toxizität mit 0,1 mg/kg ihren größten Wert erreicht, das Maximum an Wirksamkeit ist abhängig von Einführung einer u. mehrerer Methylgruppen. Äthyl-, Isopropyl- u. Cyclohexylgruppen setzen die Giftigkeit herab. Die Giftigkeit bleibt jedoch auf gleicher Höhe, wenn außer diesen Gruppen auch Methylgruppen vorhanden sind. Die Lage der Methylgruppe ist von geringer Bedeutung, die Stellung der Isopropylgruppe jedoch von großem Einfluß. Bei den Jodmethylaten der 8- u. 7-Oxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin-N-methylurethane ist der Einfluß der m-Substitution in gleicher Weise wie bei den Aminophenolen augenfällig. Chlor als Substituent, z. B. im Jodmethylat des 6-Chlor-3-dimethylaminophenol-N-methylurethans, setzt die Giftigkeit wenig herab. (LD₅₀ 4). Eine zweite quaternäre Ammoniumgruppe erhöht die Giftigkeit nicht. Hydrochloride der Dimethylaminophenol-N-methylurethane besitzen keine bemerkenswerten Giftigkeit. Die LD₅₀ Werte sind 50—100mal höher als die der entsprechenden quaternären Salze.

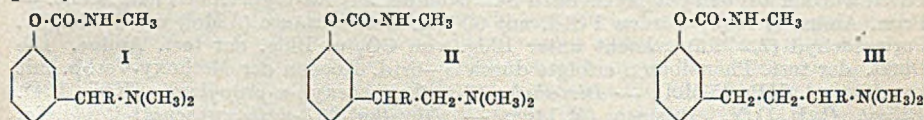


Versuche: 4-Ureidophenyltrimethylammoniumjodid, C₁₀H₁₆ON₃J, aus Jodmethyl u. 4-Ureidophenyldimethylamin in kaltem Aceton. Nadeln aus A., F. 229°. — 3-Ureidophenyldimethylamin, C₉H₁₃ON₃, aus m-Amidodimethylanilinhydrochlorid u. Kaliumcyanat. Nadeln aus A., F. 124°. Jodmethylat, C₁₀H₁₆ON₃J, Nadeln aus A., F. 199°. Die übrigen substituierten Phenyltrimethylammoniumjodide wurden nach bekannten Methoden hergestellt. — 7-Dimethylamino-4-methyl-cumarin, nach PECHMANN u. SCHAAL (Ber. dtsh. chem. Ges. 32. [1899.] 3690.). Jodmethylat, aus A. citronengelbe Nadeln, F. 188—189°. — 8-Dimethylamino-4-methylcumarin, C₁₄H₁₇O₂N₂, aus 3-Dimethylamino-4-methylcumarin u. Acetessigester. Aus Ligroin große Prismen, F. 71 bis 72°. Jodmethylat, C₁₅H₂₀O₂N₂J, schwachgelbe Rhomben, F. 177°. — Darst. der Dinitroverb. u. m-Nitranilinderivate. Ausgehend von KW-stoffen, wie Äthylbenzol (aus Acetophenon), Isopropyl- u. Cyclohexylbenzol (aus Bzl., Isopropylbromid bzw. Cyclohexylchlorid u. AlCl₃) wurden durch Dinitrierung nach RUGGLI (Helv. chim. Acta 14. [1931.] 1252.), WHEELER u. HARRIES (J. Amer. chem. Soc. 49. [1927.] 495) u. a. die Dinitroverb. hergestellt u. mit NaSH oder NH₃ u. H₂S in üblicher Weise reduziert. 2-Nitro-4-amino-isopropylbenzol, C₉H₁₂O₂N₂, Kp._{0,4} 135—140°. Aus Ae.-Ligroin, gelbe Plättchen; F. 51—52°. Ausbeute 55%. — N-Alkylierung der Nitranilinverb. in sd. Methanol mit Jodmethyl (4,5 Mol) u. wasserfreiem Na₂CO₃ (3,5 Mol) über 18 Stunden. In einigen Fällen entstehen die tert. Basen, in anderen die quaternären Salze, die aus der heißen Lsg. auskristallisieren, oder mit Ae. ausgefällt werden. Im allg. werden die Methanollösungen zur Trockne gedampft, die ausfallenden quaternären Salze auf 180—200° erhitzt u. die tert. Amine bei 0,5 mm dest., mit Essigsäureanhydrid von sek. Basen befreit, über die Hydrochloride, durch Dest. u. Kristallisation gereinigt. 2-Nitro-4-dimethylamino-1-äthylbenzol, gelbes Öl, Kp.₁ 145°. Jodmethylat, C₁₁H₁₇O₂N₂J, gelbe Plättchen, F. 180°. — 2-Nitro-4-dimethylamino-1-isopropylbenzol, gelbes Öl, Kp.₁ 135°. Jodmethylat, C₁₂H₁₉O₂N₂J, hexagonale Plättchen, F. 195°. — 2-Nitro-4-dimethylamino-1-cyclohexylbenzol, C₁₄H₂₀O₂N₂, aus Ligroin gelbe Prismen, F. 55°. Jodmethylat, C₁₅H₂₀O₂N₂J, Prismen, F. 185°. — 2-Nitro-4-diäthylaminotoluol, gelbes Öl, Kp.₁₅ 145°. — 3-Nitro-5-dimethylaminotoluol, aus Ligroin rote Plättchen, F. 51°. Jodmethylat, C₁₀H₁₃O₂N₂J, Plättchen, F. 178°. — 4-Nitro-6-dimethylamino-m-xylool, gelbes Öl, Kp._{0,8} 118°. Jodmethylat, C₁₁H₁₇O₂N₂J, Nadeln, F. 162°. — 2-Nitro-6-dimethylamino-4-isopropyltoluol, gelbes Öl, Kp._{0,4} 117°. — 4-Chlor-3-nitro-dimethylanilin,

$C_8H_9O_2N_2Cl$, aus A. Prismen, F. 79°. - *Jodmethylat*, $C_9H_{12}O_2N_2ClJ$, Prismen, F. 176°. — Die Nitrodialkylaniline wurden mit Zinn (2,5 Mol) u. konz. HCl (7 Mol) red., die Amine bei 0,5 mm dest. u. durch ihre Acetylderiv. charakterisiert. Nitroanisidine wurden katalyt. in Ggw. von Pd. zu den entsprechenden Diaminonisolen reduziert. 2-Amino-4-dimethylamino-1-äthylbenzol, Kp._{1,2} 125°. Acetylverb., $C_{15}H_{18}ON_2$, Prismen, F. 126°. — 2-Amino-4-dimethylamino-1-isopropylbenzol, Kp._{0,8} 125°. Acetylverb., $C_{13}H_{20}ON_2$, Prismen, F. 118°. — 2-Amino-4-dimethylamino-1-cyclohexylbenzol, $C_{14}H_{22}N_2$, aus Ligroin, F. 65°. — 2-Amino-4-diäthylaminotoluol, Kp._{1,5} 130°. Acetylverb., $C_{13}H_{20}ON_2$, Nadeln, F. 82°. — 3-Amino-5-dimethylaminotoluol, Kp._{0,5} 118°. Acetylverb., $C_{11}H_{10}ON_2$, Nadeln, F. 141°. — 4-Amino-6-dimethylamino-m-xylol, Kp._{0,4} 108°. Acetylverb., $C_{12}H_{18}ON_2$, Nadeln, F. 138°. — 2-Amino-6-dimethylamino-4-isopropyltoluol, $C_{12}H_{20}N_2$, Kp._{0,4} 110°. — Darst. der Dialkylaminophenole aus den Aminodialkylanilinen in $2nH_2SO_4$ mit Na-Nitrit (1,1 Mol) bei -5° u. anschließender Zers. der Diazoniumlsg. in sd. $2nH_2SO_4$ in Ggw. von Kupferbronze (1 g für 5 g Base), Dest. bei 0,5 mm u. Kristallisation aus Ligroin. Die Überführung von Nitranilinen in Nitrophenole erfolgt in gleicher Weise, in diesem Fall jedoch ist die Diazotierungstemp. $10-15^\circ$, u. die Zers. der Diazoniumlsg. wird mit sd. $2nH_2SO_4$ u. $CuSO_4$ vorgenommen. 3-Nitro-4-äthylphenol, Kp._{1,3} 142—144°. — 3-Nitro-4-isopropylphenol $C_9H_{11}O_3N$, Kp.₁ 138—142°, aus Ligroin gelbe Prismen, F. 56—58°. — Red. der Nitrophenole zu den entsprechenden Aminophenolen durch Hydrierung in Methanol in Ggw. von 15% Pd-Tierkohle. 3-Amino-4-äthylphenol wird nicht rein erhalten. — 3-Amino-4-isopropylphenol, $C_9H_{13}ON$, aus W. farblose Prismen, F. 102—103°. Die N-Alkylierung der Aminophenole wie bei den bereits beschriebenen Nitranilinen. Reinigung durch Extraktion mit 20%ig. Natronlauge u. Abtrennung der unlösl. Anisole. Spaltung dieser Dimethylaminoanisole mit HJ führt gleichfalls zu den gewünschten Phenolen. — Darst. der Urethane u. ihrer Salze. Methylisocyanat, nach SLOTTA (Ber. dtsch. chem. Ges. 58. [1925.] 1520; 60. [1927.] 298.); Benzylisocyanat, aus Benzylamin in Toluol mit Phosgen bei $110-120^\circ$, Kp.₁₃ 86—88°. — 4-Methoxybenzylisocyanat, $C_9H_9O_2N$, Kp.₁ 103—104°. — Dialkylaminophenole (1 Mol) u. Methylisocyanat (5 Mol oder 1,5—2 Mol in 3 Teilen Ae. oder Bzl.) werden unter Eiskühlung gemischt u. nach 24 Std. Lösungsm. oder Überschuß an Isocyanat abdest., Urethane umkrüst. aus Ligroin oder Methanol, in einigen Fällen Dest. bei 0,1 mm. Hydrochloride aus den Urethanen mit äther. HCl. Jodmethylate mit CH_3J in kaltem Aceton oder mit Überschuß an CH_3J bei 100° . — 4-Dimethylamino-o-kresol, $C_9H_{13}ON$, Prismen, F. 99°. Jodmethylat, $C_{10}H_{16}ONJ$, F. 169°. N-Methylurethan, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, Rhomben, F. 93°. N-Methylurethanjodmethylat, $C_{12}H_{18}O_2N_2J$, Nadeln, F. 188°. — 5-Dimethylamino-2-äthylphenol, $C_{10}H_{15}ON$, Prismen, F. 90°. Jodmethylat, $C_{11}H_{15}ONJ$, Plättchen, F. 182°. N-Methylurethan, $C_{12}H_{18}O_2N_2$, Prismen, F. 97°. N-Methylurethanjodmethylat, $C_{13}H_{22}O_2N_2J$, F. 162°. — 5-Dimethylamino-2-isopropylphenol, $C_{11}H_{17}ON$, Plättchen, F. 120°. Jodmethylat, $C_{12}H_{20}ONJ$, Prismen, F. 178°. N-Methylurethan, $C_{13}H_{20}O_2N_2$, Prismen, F. 116°. N-Methylurethanjodmethylat, $C_{14}H_{24}O_2N_2J$, Prismen, F. 179°. — 5-Dimethylamino-2-cyclohexylphenol, $C_{14}H_{21}ON$, Prismen, F. 120°. — 4-Diäthylamino-o-kresol, $C_{11}H_{17}ON$, Prismen, F. 46—47°. Jodmethylat, $C_{12}H_{20}ONJ$, Prismen, F. 173°. N-Methylurethan, $C_{13}H_{20}O_2N_2$, F. 80—82°. N-Methylurethanjodmethylat, $C_{14}H_{24}O_2N_2J$, F. 157°. — 2-Dimethylamino-p-kresol, $C_9H_{13}ON$, F. 72°. Jodmethylat, $C_{10}H_{16}ONJ$, Plättchen, F. 170°. N-Methylurethan, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, Plättchen, F. 89°. N-Methylurethanjodmethylat, $C_{12}H_{18}O_2N_2J$, Prismen, F. 154°. N-Methylurethanhydrochlorid, $C_{11}H_{17}O_2N_2Cl$, Würfel, F. 156°. — 3-Dimethylamino-4-äthylphenol, Kp._{0,5} 110°. Jodmethylat, $C_{11}H_{15}ONJ$, Prismen, F. 171°. N-Methylurethan, $C_{12}H_{18}O_2N_2$, Prismen, F. 104°. N-Methylurethanjodmethylat, $C_{13}H_{21}O_2N_2J$, Plättchen, F. 157°. — 3-Dimethylamino-4-isopropylphenol, $C_{11}H_{17}ON$, Prismen, F. 67°. Jodmethylat, Prismen, F. 191°. N-Methylurethan, $C_{13}H_{20}O_2N_2$, Prismen, F. 110°. N-Methylurethanjodmethylat, $C_{14}H_{24}O_2N_2J$, Prismen, F. 167°. N-Methylurethanhydrochlorid, $C_{13}H_{21}O_2N_2Cl$, Nadeln, F. 187°. — 5-Dimethylamino-m-kresol, $C_9H_{13}ON$, Nadeln, F. 62°. Acetylverb., $C_{11}H_{16}O_2N$, Plättchen, F. 140°. N-Methylurethan, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, Plättchen, F. 76°. N-Methylurethanjodmethylat, $C_{12}H_{18}O_2N_2J$, Plättchen, F. 185°. — 6-Dimethylamino-m-xylenol, $C_{10}H_{15}ON$, Rhomben, F. 88°. N-Methylurethan, $C_{12}H_{18}O_2N_2$, Prismen, F. 95°. N-Methylurethanjodmethylat, $C_{13}H_{21}O_2N_2J$, Plättchen, F. 162°. N-Methylurethanhydrochlorid, $C_{12}H_{19}O_2N_2Cl$, Rhomben, F. 181°. — 6-Dimethylamino-4-isopropyl-o-kresol, $C_{12}H_{19}ON$, Prismen, F. 81°. Jodmethylat, $C_{13}H_{22}ONJ$, Prismen, F. 169°. N-Methylurethan, $C_{14}H_{25}O_2N_2$, Prismen, F. 80°. N-Methylurethanjodmethylat, $C_{15}H_{25}O_2N_2J$, Rhomben, F. 175°. — 5-Dimethylamino-4-isopropyl-o-Kresol, F. 94°. Hydrochlorid, Prismen, F. 215°. Acetylverb., $C_{14}H_{21}O_2N$, aus Ae. Prismen, F. 58—60°. Jodmethylat, $C_{15}H_{22}ONJ$, aus A. Prismen, F. 230°. N-Methylurethan, $C_{14}H_{22}O_2N_2$, Nadeln, F. 68°. N-Methylurethanjodmethylat, Plättchen, F. 163°. — 1-Dimethylamino-2-naphthol, $C_{12}H_{13}ON$, Prismen, F. 54°. N-Me-

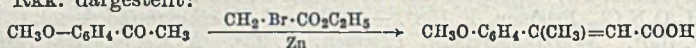
thylurethan, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, F. 90°, bildet kein Jodmethylat. — 3-Oxypyridinjodmethylat, C_6H_8ONJ , Nadeln, F. 110°. *N*-Phenylurethan, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, Plättchen, F. 132°. *N*-Phenylurethanjodmethylat, $C_{13}H_{13}O_2N_2J$, F. 131°. (Wird durch W. zersetzt). — 7-Oxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin, $C_{10}H_{13}ON$, aus der 7-Aminoverb. (VON BRAUN, Ber. dtsh. chem. Ges. 47. [1914.] 498.), Kp._{0,5} 150°, aus Ac.-Ligroin farblose Rhomben, F. 73—74°. — *N*-Methylurethanjodmethylat, $C_{13}H_{19}O_2N_2J$, Prismen, F. 166°. *N*-Methylurethanhydrochlorid, $C_{12}H_{17}O_2N_2Cl$, F. 160°. — 8-Oxy-1-methyltetrahydrochinolin-*N*-methylurethan, $C_{12}H_{16}O_2N_2$, Prismen, F. 98°. Jodmethylat, $C_{13}H_{16}O_2N_2J$, Prismen, F. 215°. Hydrojodid, $C_{12}H_{17}O_2N_2J$, Prismen, F. 160°. — 8-Oxychinolin-*N*-methylurethan, F. 138°. Jodmethylat, $C_{12}H_{15}O_2N_2J$, Prismen, F. 162°. Hydrochlorid, $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl$, Plättchen, F. 155°. — 2.4-Tetramethyldiaminophenol, F. 60—62°. Dijodmethylat, $C_{12}H_{22}ON_2J_2$, Plättchen, F. 205°. *N*-Methylurethan, Würfel, F. 89°. *N*-Methylurethan-dijodmethylat, $C_{14}H_{22}O_2N_2J_2$, Prismen, F. 197°. *N*-Methylurethanhydrochlorid, $C_{12}H_{21}O_2N_2Cl$, Prismen, F. 173°. — 2.5-Tetramethyldiaminophenol, F. 84—87°. Dihydrochlorid, $C_{10}H_{18}ON_2Cl_2$. *N*-Methylurethan, $C_{12}H_{19}O_2N_2$, Rhomben, F. 94°. *N*-Methylurethan-dijodmethylat, $C_{14}H_{25}O_2N_2J_2$, Prismen, F. 215°. *N*-Methylurethan-dihydrochlorid, $C_{12}H_{21}O_2N_2Cl_2$, Prismen, F. 158°. — 2-Chlor-5-dimethylaminophenol, $C_8H_{10}ONCl$, Prismen, F. 105°. *N*-Methylurethan, Prismen, F. 92°. *N*-Methylurethanjodmethylat, $C_{11}H_{16}O_2N_2ClJ$, Prismen, F. 159°. *N*-Methylurethanhydrochlorid, $C_{10}H_{14}O_2N_2Cl$. — 4-Amino-*N*-methyl-*N*'-diäthylaminoäthylphenol, Kp._{0,5} 180°. Dihydrochlorid, $C_{13}H_{24}ON_2Cl_2$, F. 222°. Dijodmethylat, $C_{15}H_{28}ON_2J_2$, Nadeln, F. 161°. — 4-Dimethylamino-2-oxybenzyl-dimethylaminodihydrochlorid, $C_{11}H_{20}ON_2Cl_2$, F. 163°. — 2-Dimethylaminophenol-*N*-methylurethan, F. 77°. Jodmethylat, $C_{11}H_{17}O_2N_2J$, F. 176—178°. — 3-Dimethylaminophenol-*N*-methylurethan, F. 86—89°. Jodmethylat, $C_{11}H_{17}O_2N_2J$, F. 175°. Hydrochlorid, F. 171—172°. Jodäthylat, $C_{12}H_{19}O_2N_2J$, F. 160°. — Diäthylaminophenol-*N*-methylurethan, $C_{12}H_{18}O_2N_2$, F. 85—86°. Jodmethylat, $C_{13}H_{21}O_2N_2J$, F. 140—143°. — 2-Dimethylamino-3-cyclohexylphenol-*N*-methylurethan, $C_{16}H_{24}O_2N_2$, Prismen, F. 132°. Jodmethylat, $C_{17}H_{26}O_2N_2J$, Prismen, F. 184°. — 4-Amino-*N*-β-diäthylaminoäthylphenol-*N*-methylurethanjodmethylat, $C_{10}H_{20}O_2N_2J$, Plättchen, F. 158°. Dihydrobromid, $C_{15}H_{27}O_2N_3Br_2$, F. 164°. — 4-Dimethylaminobenzylalkohol-*N*-methylurethan, F. 68—72°. Jodmethylat, $C_{12}H_{19}O_2N_2J$, F. 199°. — 3-Dimethylaminophenolurethan, F. 132°. Jodmethylat, $C_{10}H_{15}O_2N_2J$, F. 175—178°. — 3-Dimethylaminophenol-*N*-benzylurethanjodmethylat, $C_{17}H_{21}O_2N_2J$, F. 160°. — 3-Diäthylaminophenol-*N*-benzylurethan, $C_{18}H_{22}O_2N_2$, F. 87°. Jodmethylat wird durch W. zersetzt. — 3-Dimethylaminophenol-*N*-4-methoxybenzylurethanjodmethylat, $C_{18}H_{23}O_3N_2J$, F. 158°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 182—89. Febr. Sheffield, Univ.) PÖHLS. 4607

Robert E. Davies, Robert D. Haworth, Brynmor Jones und Alexander H. Lamberton, Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Konstitution auf die Giftigkeit. 3. Mitt. „Miotin“-verwandte Verbindungen. (2. vgl. vorst. Ref.) In der 1. u. 2. Mitt. wurde festgestellt, daß die Jodmethylate der „Doryl“- u. „Prostigmin“-Verbb. im allg. giftiger sind als die entsprechenden tert. Basen. Jodmethylate u. Hydrochloride von Oxyphenylalkylaminurethanen der folgenden Typen I, II u. III wurden zusammen mit



ihren o- u. p-Analogen u. kernalkylierten Homologen hinsichtlich ihrer Giftigkeit geprüft u. folgendes festgestellt: Im allg. ist die Giftigkeit der Hydrochloride nicht hoch; Die LD liegen zwischen 10 u. 60, aber 2 Verbb. sind bes. giftig, das Hydrochlorid des Miotins (I, R=CH₃) u. das *N*-Methylurethan des Dimethyl-β-(3-oxyphenyl)-*n*-propylaminohydrochlorids (II, R=CH₃) mit LD-Werten von 0,8 u. 0,4. Die Jodmethylate sind weit weniger tox. als die entsprechenden Prostigmin-Reihe mit Ausnahme des Jodmethylats von II (R=CH₃) mit LD 50 von 0,6. Die m-Orientierung der Oxygruppe begünstigt hohe Giftigkeit. Im Gegensatz zu den Resultaten der Prostigmin-Reihe sind die Hydrochloride der tert. Basen I, II u. III giftiger als die entsprechenden Jodmethylate. Kernalkylierung bewirkt keine Steigerung der Toxizität, die Alkylierung in der Seitenkette hingegen erhöht die Giftigkeit. 2-Oxybenzyl-dimethylamin u. dessen kernmethylierte Homologe wurden nach der MANNICH-Rk. aus Phenol u. Kresolen dargestellt. Dieselbe Rk. wurde bei der Darst. von 5-Aethoxy-3-dimethylaminomethylindol verwendet. Die Überführung in die 5-Oxyverb. gelang jedoch nicht. „Miotin“ (I, R=CH₃) wurde in guter Ausbeute aus 3-Methoxyacetophenon über das Oxim,

Hydrierung zum Amin, Methylierung mit Formaldehyd u. Ameisensäure zur Dimethylaminoverb. $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH R}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (IV, R = CH_3) gewonnen. Entsprechend wurden *Dimethyl- α -(4-oxy-m-tolyl)- α thylamin* aus 2-Methoxy-5-methylacetophenon u. *1-Dimethylamino-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin* aus 7-Methoxy-1-tetralon dargestellt. N-Methylierung von β -(4-Methoxyphenyl)- α thylamin mit Ameisensäure u. Formaldehyd u. anschließende Entmethylierung führte zum Dimethyl- β -(4-oxyphenyl)- α thylamin. Bei Methylierungsversuchen an β -(3-Methoxyphenyl)- α thylamin u. β -(3,4-Dimethoxyphenyl)- α thylamin trat Ringschluß zum 6-Methoxy- u. 6,7-Dimethoxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin ein. Um die Dimethyl- β -phenyl- α thylaminbasen zu erhalten, wurde β -(3-Methoxyphenyl)- α thylamin mit Jodmethyl u. Na-Carbonat zum quaternären Salz methyliert, dieses ins Chlorid übergeführt u. anschließend durch Erhitzen Dimethyl- β -(3-methoxyphenyl)- α thylamin gewonnen. γ -(4-Methoxyphenyl)-propylamin, aus γ -(4-Methoxyphenyl)-butyramid darstellbar, wurde mit Formaldehyd zum Dimethyl- γ -(4-methoxyphenyl)-propylamin methyliert. Das isomere Dimethyl- β -(3-methoxyphenyl)-propylamin wurde ausgehend vom 3-Methoxy-acetophenon nach folgenden Rkk. dargestellt:



Hydrierung, Amidbildung u. Hofmannscher Abbau führte zum prim. Amin. $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$. Durch Methylierung mit CH_3J u. Na_2CO_3 entsteht die quaternäre Base, die ins Chlorid übergeführt u. erhitzt das tert. Amin $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ergibt. Dimethyl- γ -(3- u. 4-methoxyphenyl)- α -methylpropylamin wurde ausgehend von Methoxybenzaldehyden gewonnen. $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2$, Oxim, Reduktion, Methylierung $\rightarrow \text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Versuche: *5-Methoxy-3-dimethylaminomethylindol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, aus Äthoxyindol, Dimethylaminohydrochlorid u. Na-Acetat in Eisessig u. 40%ig. Formaldehyd über 18 Stunden. Nach Zugabe von Ätzkali, aus wss. Aceton, farblose Nadeln, F. 146°. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{Cl}$, aus A.-Ae., farblose Prismen, F. 150°. — Aldehyde u. Ketone wurden nach bekannten Verff. hergestellt. *3-Methoxybenzylacetone*, durch katalyt. Hydrierung oder 3-Methoxybenzylidenacetone, Kp.₁₀ 164–166°. Semicarbazone $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, aus A. Nadeln, F. 125°. — Oxime entstanden nach bekannten Methoden. *2-Methoxypropiofenonoxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, aus Methanol Prismen, F. 87°. — *4-Methoxybenzylacetoxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, aus A. lange Nadeln, F. 76°. — *7-Methoxy-1-tetralonoxim*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, große Prismen, F. 87°. — β -3-Methoxyphenylbutyramid, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, F. 72°. — Oxime wurden mit 4% Na-Amalgam hydriert u. ergaben folgende Amine: α -(2-Methoxyphenyl)-propylamin, Kp.₁₈ 128°. *Pikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$, aus A. gelbe Prismen, F. 160°. — α -(4-Methoxy-m-tolyl)- α thylamin, Kp.₁₄ 120°. *Pikrat*, aus A. gelbe Prismen, F. 197°. — *1-Amino-7-methoxytetralin*, Kp.₁₆ 162–165°. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ONCl}$, aus A. hexagonale Plättchen, F. 233°. — γ -(4-Methoxyphenyl)- α -methyl-n-propylamin, Kp.₁₆ 165°. *Pikrat*, F. 129°. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ONCl}$, Plättchen, F. 129°. — γ -(3-Methoxyphenyl)- α -methyl-n-propylamin, Kp.₁₁ 148°. *Pikrat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$, F. 154°. Die beiden letzteren Basen wurden aus den entsprechenden Säureamiden mit Na-Hypochlorit hergestellt. — Prim. Amine (1 Mol.) wurden 1 Std. mit 90%ig. Ameisensäure (5 Mol) u. 35–40%ig. Formaldehyd (2,2 Mol) gekocht unter Bldg. von CO_2 u. Bldg. der tert. Amine. Die Darst. der tert. Phenolbasen erfolgte durch 5–6std. Kochen der Methoxy-Verbb. mit konstant sd. HBr (5 Mol). — *Dimethyl- α -(2-methoxyphenyl)-n-propylamin*, Kp.₁₆ 124°. *Pikrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_4$, Prismen, F. 146°. — *Dimethyl- β -(3-methoxyphenyl)- α thylamin*, Kp.₁₃ 121°. *Pikrat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$, Nadeln, F. 162°. *Hydrochlorid*, F. 133°. *Jodmethylat*, F. 182°. — *Dimethyl- β -(3-methoxyphenyl)-n-propylamin*, Kp.₁₆ 136°. *Jodmethylat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ONJ}$, Prismen, F. 168°. *Pikrat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$, Prismen, F. 141°. — *Dimethyl- γ -(4-methoxyphenyl)- α -methyl-n-propylamin*, Kp.₁₄ 155°. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{ONCl}$, Plättchen, F. 166°. *Pikrat*, F. 129°. — *Dimethyl- γ -(3-methoxyphenyl)- α -methyl-n-propylamin*, Kp.₁₅ 155°. — *Dimethyl- α -(4-methoxy-m-tolyl)- α thylamin*, Kp.₁₄ 117°. *Pikrat*, Prismen, F. 144°. — *1-Dimethylamino-7-methoxytetralin*, Kp.₁₇ 152°. *Jodmethylat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{ONJ}$, Nadeln, F. 141°. — *6-Methoxy-2-methyltetrahydroisochinolin*, Kp.₁₃ 138°. *Pikrat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$, F. 125°. *Jodmethylat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ONJ}$, F. 174°. *Hydrochlorid*, F. 172°. — *5,6-Dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin*, Kp.₁₃ 167°. *Pikrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{N}_4$, Prismen, F. 133°. — *6,7-Dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin*, F. 78°. *Pikrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{N}_4$, Prismen, F. 159°. — *Dimethyl- α -(2-oxyphenyl)-n-propylamin*, Kp.₁₅ 130°. *N-Methylurethanjodmethylat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$, F. 194°. — *Dimethyl- α -(4-oxyphenyl)-n-propylamin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$, F. 108°. *Pikrat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$, Prismen, F. 155°. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ONCl}$, F. 170°. *N-Methylurethanjodmethylat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$, F. 170°. — *Dimethyl- β -(4-oxyphenyl)- α thylamin*, F. 118°. *Hydrojodid*, F. 148°. — *Dimethyl- β -(3-oxyphenyl)- α thyl-*

amin, F. 98°. Pikrat, C₁₆H₁₅O₈N₄, F. 140°. Hydrochlorid, F. 162°. — Dimethyl-β-(3-oxyphe-nyl)-n-propylamin, Kp.₁₁ 175°. Pikrat, C₁₇H₂₀O₈N₄, F. 174°. Jodmethylat, C₁₂H₂₀ONJ, F. 168°. N-Methylurethanhydrochlorid, C₁₃H₂₁O₂N₂Cl, F. 213°. — Jodmethylat, C₁₄H₂₃O₂N₂J, hygroskop. Nadeln. — Dimethyl-γ-(4-oxyphe-nyl)-α-methyl-n-propylamin, Nadeln, F. 64°. Hydrochlorid, C₁₂H₂₀ONCl, F. 152°. N-Methylurethanhydrochlorid, C₁₄H₂₃O₂N₂Cl, Ruten, F. 110°. — Jodmethylat, C₁₅H₂₅O₂N₂J, Prismen, F. 129°. — Di-methyl-γ-(3-oxyphe-nyl)-α-methyl-n-propylamin, C₁₂H₁₉ON, Prismen, F. 83°. Hydro-chlorid, C₁₂H₂₀ONCl, Ruten, F. 115°. N-Methylurethanhydrochlorid, C₁₄H₂₃O₂N₂Cl, Nadeln, F. 130°. — Jodmethylat, C₁₅H₂₅O₂N₂J, Nadeln, F. 102°. — Dimethyl-α-(4-ox-y-m-tolyl)-äthylamin, Kp.₁₃ 112°. Hydrochlorid, C₁₁H₁₈ONCl, Nadeln, F. 62°. Jodmethylat, Nadeln, F. 250°. N-Methylurethan-hydrochlorid, C₁₃H₂₁O₂N₂Cl, Nadeln, F. 150°. — Jodmethylat, C₁₄H₂₃O₂N₂J, F. 182°. — 1-Dimethylamino-7-ox-y-tetralin, Kp.₁₅ 160°. Jodmethylat, C₁₃H₂₀ONJ, Plättchen, F. 150°. N-Methylurethan, C₁₄H₂₀O₂N₂, aus Ligroin Nadeln, F. 129°. — N-Methylurethanhydrobromid, C₁₄H₂₁O₂N₂Br, hygroskop. Prismen. N-Methylurethan-jodmethylat, C₁₅H₂₃O₂N₂J, Prismen, F. 152°. — 5,6-Dioxy-2-methyl-tetrahydroisochinolin, F. 203°. Hydrobromid, C₁₀H₁₄O₂NBr, F. 236°. Pikrat, C₁₆H₁₆O₆N₄, F. 190°. Di-N-Methylurethan, C₁₄H₁₉O₄N₃, Prismen, F. 165°. — Hydrochlorid, C₁₄H₂₀O₂N₂Cl, hygroskop., Jodmethylat, hygroskopisch. 6,7-Dioxy-2-methyltetrahydroisochinolin, Prismen, F. 221°. Hydrobromid, C₁₀H₁₄O₂NBr, F. 248°. Di-N-Methyl-urethan, C₁₄H₁₉O₄N₃, Prismen, F. 163°. — Hydrochlorid, hygroskop., Jodmethylat, C₁₅H₂₃O₂N₂J, Nadeln, F. 185°. — N-Methylurethan des β-(3-Oxyphe-nyl)-äthylaminhydro-chlorids, C₁₂H₁₉O₂N₂Cl, F. 162°. Jodmethylat, C₁₃H₂₁O₂N₂J, F. 183°. — N-Methyl-urethan des Dimethyl-γ-(4-ox-y-phe-nyl)-n-propylaminhydrochlorids, C₁₃H₂₁O₂N₂Cl, Pris-men, F. 159°. — Jodmethylat, C₁₄H₂₃O₂N₂J, Prismen, F. 133°. — N-Methylurethan des 2-Oxy-5-methylbenzyl-dimethylaminhydrochlorids, sehr hygroskop., Jodmethylat, C₁₃H₂₁O₂N₂J, Nadeln, F. 125°. — N-Methylurethan des 6-Oxy-2-methyltetrahydroisochinolins, Nadeln, F. 121°. Hydrochlorid, C₁₂H₁₇O₂N₂Cl, Nadeln, F. 165°. Jodmethylat, C₁₃H₁₉O₂N₂J, Nadeln, F. 187°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 191—196. Febr.) PÖHLS. 4607

Friedrich J. Bassermann, Beitrag zur Kasuistik der chronischen Paraffinölschädigung der Lunge (Lungensteatose). Es wird über den Fall einer chron. Schädigung der Lunge als Folge einer langjährigen therapeut. Anwendung von Paraffinum liquidum mit Entwick-lung der CORRIGANSCHEN Cirrhose beschrieben. Die Literatur, das patholog.-anatom., histolog. sowie klin.-röntgenolog. Bild, Differentialdiagnose u. Bedeutung der Anamnese werden diskutiert. (Röntgenpraxis 17. 256—60. Sept./Okt. 1948. CCG Belsen, Glyn Hughes Hospital.) BRAUKMANN. 4607

J. N. Smith und R. T. Williams, Der Stoffwechsel der Sulfonamide. 5. Mitt. Eine Studie über die Oxydation und Acetylierung der Sulfonamidpräparate und verwandter Ver-bindungen beim Kaninchen. Die Oxydation der gegebenen Sulfonamide im Tierkörper wurde durch Best. der ausgeschiedenen Glucuronsäuren u. Aetherschwefelsäuren er-mittelt. Fälle ohne Bldg. von O-Verbb., die eine Isolierung der Oxydationsprod. erfor-dern, kamen nicht vor. Die Acetylierung u. Oxydation einiger heterocycl. N-Sulfonamid-präpp., von Sulfanilsäure, p-Aminobenzoesäure u. verwandten Verbb. im Kaninchen-körper wurden mit folgenden Ergebnissen bestimmt: 1) Alle Sulfonamide (I) mit einer (Dissoziationskonst.) pK_a 6—9 werden stark acetyliert, Verbb. mit pK_a < 6 werden nicht acetyliert. 2) p-substituierte Acetanilide werden nicht deacetyliert. 3) Von einigen I, z. B. Sulfamerazin, Sulfamezathin u. Sulfathiazol, werden nur die freien, aber nicht die acetylierten Verbb. oxydiert. Von Sulfapyridin werden die Acetylderivv. u. die freie Verb. oxydiert. 4) Sulfadiazin u. Sulfapyrazin werden nicht oxydiert. 5) Sulfanilsäure wird weder acetyliert noch oxydiert, während p-Aminobenzoesäure leicht (zu ca. 20%) acetyliert, aber nicht oxydiert wird. (Biochemic. J. 42. 351—56. 1948. Dep. of Biochem., Univ. Liverpool.) CARLS. 4610

R. L. Hartles und R. T. Williams, Das Schicksal der N-Acylderivate des Ambamid und des V 335. Durch Acylierung wurde die biol. empfindliche Gruppe —CH₂NH₂ geschützt. Die so gewonnenen Ambamidderivv. RCONHCH₂C₆H₄SO₂NH₂ u. V 335-Derivv. RCONHCH₂C₆H₄SO₂CH₃ in denen RCO = Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Caproyl-, Caprynyl-, Capryl-, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- u. Stearyl- bedeuten kann, wurden auf ihr Verh. im Meerschweinchenorganismus geprüft. 75% der Formyl- u. der Propionylderivv. des V 335 wurden unverändert ausgeschieden, 25% wurden desami-niert. Von C₄-C₁₀-Acygruppen wurden die Derivv. mit zunehmender Kettenlänge weni-ger absorbiert. Die Derivv. der Acylreihe C₁₂ u. C₁₄ wurden nicht absorbiert u. im Stuhl ausgeschieden. Von den C₄-C₁₀-Derivv. wurde der absorbierte Anteil vollständig desami-niert u. oxydiert. Butyrol-V 335 hat therapeut. Bedeutung, wird gut absorbiert, 95% werden als p-Methylsulfobenzoesäure u. 5% unverändert ausgeschieden. — Die Formyl-, Acetyl- u. Propionyl-Ambamidderivv. wurden im wesentlichen unverändert wieder aus-

geschieden. Das *Butyryl*deriv. wurde zu 33% desaminiert u. oxydiert u. zu 66% unverändert ausgeschieden, die C₆-, C₈-, C₁₀-Derivv. wurden zunehmend schlechter absorbiert u. die C₁₂- u. C₁₄-Verbb. wurden überhaupt nicht absorbiert. Der absorbierte Anteil der C₆-, C₈- u. C₁₀-Verbb. wurden vollständig desaminiert u. oxydiert zu *p*-Carboxybenzolsulfamid. Wie erwartet, waren sämtliche Verbb. inaktiv gegen *Cl. Welchii* u. gegen *M. tuberculosis in vitro*. (Biochemic. J. 42. Proc. LX. 1948. Dep. Biochem. Univ. Liverpool.)

CARLS. 4610

Adrien Albert und P. B. Marshall, Das Fehlen einer Wechselbeziehung zwischen Atmungshemmung bei Plasmodien durch Acridine und Antimalariawirkung. *Mepacrin* [2-Chlor-7-methoxy-5-(δ -diäthylamino- α -methyl-butyl)-aminoacridin] (I), unterdrückt in Konz. 1:6000 die Glucose (II)-Oxydation bei *Plasmodium gallinaceum*. Es wurde vergleichend der hemmende Einfl. von 5-Aminoacridin (III), I u. 2-Chlor-7-methoxy-5-aminoacridin (IV) (Konz. 1:6000) auf die O₂-Aufnahme stark infizierter, gewaschener roter Blutkörperchen von Küken, in gepufferter II-haltiger Kochsalzlg. bestimmt. Die *in vitro*-Wrkg. der Vbb. mit niedrigerem Mol.-Gew. ist größer als die von I. Ebenso verhält sich die Toxizität dieser Substanzen, umgekehrt ihre Antimalariaaktivität. Die hemmende Wrkg. von I auf die Atmung hängt demnach nicht mit jener spezif. auf die Malariaparasiten zusammen, sondern beruht auf der Toxizität hoher Acridin-Konz. auf lebende Zellen. (Nature [London] 161. 1008—09. 26/6. 1948. London, Wellcome Research Institution.)

K. MAIER. 4610

Georges Garnier, Überblick über die Behandlung frischer Syphilis mit Arsenoxyden (Arsenone). An Hand einer ausgedehnten amerikan. u. französ. Literatur wird ein Überblick gegeben über die Anwendungs- u. Wirkungsweise der nach amerikan. Vorbild in Frankreich benutzten As^{III}-Verbb., der „Arsenone“ (I) 4-Oxy-3-aminophenylarsenoxylhydrochlorid (*Mapharsen*, *Fontarsan*) u. Oxyaminophenyl-dichlorarsinhydrochlorid (*Chlorarsen*, *Fontarsol*). I sind 10mal so wirksam, aber auch 10mal so tox. wie die Arsenobenzole (II). Ihr Hauptvorzug ist die infolge schneller Ausscheidung u. gedrängter Dosierung mögliche Abkürzung der klin. Behandlung. In ihrer Wrkg. auf das Verschwinden der Spirochäten u. auf das Zurückgehen der manifesten Erscheinungen gleichen sie den II, auch in der Art u. Stärke der Nebenwirkungen. Die seröse Apoplexie tritt jedoch bei I häufiger auf. Die Wrkg. auf lange Sicht ist trotz günstiger amerikan. Beurteilung noch nicht zu übersehen. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 436—38. 22/2. 1948.)

SCHULENBERG. 4610

Hugues Gounelle und Henri Teulon, Das Vitamin D₂ in hohen Dosen bei Lungentuberkulose von Erbachsenen. Vff. berichten über mehrere Fälle der Vitamin D₂ (I) Therapie mit einer Öllsg. von *Calciferol*, teilweise in Kombination mit Ca-Präpp. (*Tricalciumphosphat*, CaCO₃), u. erörtern die Eigenarten der verschied. Infusionsmethoden. Intramuskuläre I-Gaben bewirken keine so schnelle Intoxikation wie orale Infusionen. Hohe I-Dosen können zwar eine günstige Entw. anbahnen, wirken aber nicht unmittelbar heilend. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 1855—62. 30/7. 1948. Paris, Hôpital Foch.)

HANNS SCHMIDT. 4610

S. Kushner, Harry Dalalian, Robert T. Cassell, J. L. Sanjurjo, D. McKenzie und Y. Subbarow, Experimentelle Chemotherapie der Tuberkulose. I. Mitt. Substituierte Nicotinamide. Nicotinsäureamid (I) erschien tuberkulostat. erfolgverheißend. Sein Mol. wurde in zweifacher Weise abgewandelt: durch Substitution des Amid-N mit Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- u. heterocycl. Resten oder des C-6 mit Halogen, Amino- u. Alkoxy-Gruppen u. dgl. Von 25 untersuchten Verbb. war das *N*-[2-Thiazolyl]-nicotinamid (II) nächst I die wirksamste. Sie war zur klin. Anwendung zu toxisch. Wrkg. zeigten ferner das Aminopyridin, das 2-Aminopyrimidin, das Isopropyl- u. das Butyl-Derivat. II zeigte ca. 50% der *Streptomycin*-Wrkg., die anderen ca. 25%.

Versuche: *N*-Nicotiny-3-aminopyridin (III), C₁₁H₉ON₃, aus 3-Aminopyridin u. Nicotinsäurechlorid (IV) in Pyridin, Kristalle aus A., F. 183°. — *Nicotinyldicyandiamid* C₈H₇ON₃, durch Zutropfen von IV zu einer Mischung aus Dicyandiamid, NaOH, W. u. Aceton bei 25—30°, nach Ansäuern mit Essigsäure Kristalle aus 50%ig. A., F. 170—175°. *p*-[Nicotinylamino]-benzoesäure, C₁₃H₁₉O₃N₂, durch Zutropfen von IV zu einer NaOH-wss. Lsg. von *p*-Aminobenzoesäure, nach Umfällen aus Alkali u. Säure F. 298—299°. — *N*-Propylnicotinamid, C₈H₁₃ON₂ aus Nicotinsäureäthylester mit überschüssigem Propylamin, 18 Std., 150°, Kristalle aus hochsd. PAe, F. 89—92°. — *N*-Isopropylnicotinamid, C₉H₁₂ON₂, aus Isopropylamin u. IV bei 0°, nach Extraktion mit Chlf.-Kristalle aus Chlf.-PAe., F. 85—86,5°. — *N*-Methoxypropylnicotinamid, C₁₀H₁₄O₂N₂, aus Methoxypropylamin u. IV analog vorst., Kp.₁₄ 235—240°. — *N*-Butylnicotinamid, C₁₀H₁₄ON₂, aus Butylamin u. IV analog vorst., F. 34—37°. — *Cumalinsäuremethylester*, aus Cumalinsäure, nach von PECHMANN (Liebigs Ann. Chem. 267. [1891.] 272) mit CH₃N₂. — 6-Chlor-nicotinamid (V), C₈H₇ON₂Cl, aus dem aus vorst. mit NH₃ bereiteten 6-Oxynicotinsäureamid, das im Gemisch mit PCl₅ in POCl₃ in Eis-NH₄OH eingetragen wurden, Kristalle aus A.,

F. 212 bis 213°. — 6-Aminonicotinamid, $C_6H_7ON_3$, aus V mit NH_4OH , 6—8 Std., 170°, Kristalle aus W., F. 257—260°. Daneben entsteht 6-Oxynicotinsäureamid. — 6-Butozy nicotinamid, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, aus V mit Na-Butylat in sd. Butanol, Kristalle aus W., F. 150—151°. — Die folgenden Verbb. wurden analog III dargestellt: *N-Nicotinyl-2-aminopyridin*, $C_{11}H_9ON_3$, Kristalle aus Aecton, F. 141—143°. — *N-Nicotinyl-1-aminanthracinon*, $C_{20}H_{19}O_2N_2$, Kristalle aus A., F. 205°. — *N-[2-Thiazolyl]-nicotinamid* (II), $C_9H_7ON_3S$, Kristalle aus W., F. 211° (Zers.). — *N-Cyclohexylnicotinamid*, $C_{12}H_{16}ON_2$, Kristalle aus Aecton, F. 140—142°. — *N-Dodecylnicotinamid*, $C_{18}H_{30}ON_2$, Kristalle aus Aceton, F. 63 bis 64,5°. — 5-[*Nicotinylamino*]-2-methylcumaron, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, Kristalle aus Bzl.-PAe., F. 140°. — *N-Nicotinylbenzylamin*, $C_{13}H_{12}ON_2$, Kristalle aus A., F. 125—126°. — 4-[*Nicotinylamino*]-salicylsäure, $C_{13}H_{10}O_4N_2$, um gefällt aus Alkalilsg., F. 195° (Zers.), besitzt keine bacteriostat. Wirksamkeit! — *N-Nicotinyl-2-amino-5-azoanisol*, $C_{20}H_{18}O_3N_4$, F. 150—152°. — *N-[2-Pyrimidyl]-nicotinamid*, $C_{10}H_8ON_4$, Kristalle aus Chlf., F. 173—175°. — 2-Nicotinylaminophenol, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, F. 200° (Zers.). — 3-Nicotinylaminophenol, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, F. 215—218°. — 4-Nicotinylaminophenol, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, F. 203—205°. — 2-Nicotinylamino-5-carbäthoxythiazol, $C_{12}H_{11}O_3N_3S$, umgefällt aus Alkalilsg., F. 187—192°. — *p-Nicotinylaminoacetanilid*, $C_{14}H_{13}O_2N_3$, F. 275—278°. (J. org. Chemistry 13 834—36. Nov. 1948. Pearl River, N. Y., American Cyanamid Co., Lederle Labor-Division.)

OFFE. 4610

Earl H. Dearborn, Vergleich der einzigen Tagesdosis Chinin mit 6 Tagesdosen bei der Bekämpfung von *Lophuraemalaria* der Ente. Zur Bekämpfung der *Lophuraemalaria* bei der Ente ist die notwendige Menge bei einer einzigen Tagesdosis Chinin dreimal kleiner als bei Unterteilung in 6 Einzeldosen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 178—81. Okt. 1948. John Hopkins Univ., Dep. of Pharmacol. and Experim. Therapeutics.)

KUNZMANN. 4610

Graham Chen und E. M. K. Geiling, Die akute Giftigkeit bei kombinierter Anwendung von Atebrin, Chinin, Oxyäthylapocuprein, Plasmochin und Pentachin. Bei der Behandlung der Malaria werden Atebrin (I), Chinin (II) u. Plasmochin (III) kombiniert verwendet, da eine Kombination dieser Verbb. stärker wirksam zu sein scheint als die einzelnen Substanzen. Zum Studium der Giftigkeit solcher Kombinationen wurden 2—3 Monate alten Mäusen (18—26 g schwer) Lsgg. oben genannter Verbb. (als Halogenwasserstoffsalze oder als Phosphate) oder deren Kombinationen intraperitoneal injiziert (0,1 cm³/10 g Maus). Dabei erwies es sich als gleichgültig, ob diese Verbb. bei der Kombination zusammen in einer Lsg. oder in getrennten Lsgg. gegeben werden. Es zeigte sich, daß I u. II, II u. Oxyäthylapocuprein unabhängig voneinander u. in gleicher Weise wirken. I in subletalen Dosen u. III wirken unabhängig voneinander, aber unterschiedlich; II u. III, II u. Pentachin verstärken sich sowohl in der Giftigkeit als auch in der Wirkung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 133—39. Okt. 1947. Chicago, Univ.)

PÖHLS. 4610

Z. M. Bacq, G. Neujean und G. van Looy, Das Stickstofflost bei der Schlafkrankheit. Bericht über Verss. mit Stickstofflost (I) (*Methylbischloräthylamin*) an Schwarzen, die von Schlafkrankheit befallen waren. I hatte keine Wrkg. bei frischen, unbehandelten Fällen, wobei die übliche Therapie mit *Pentamidin* oder *Bayer 205* keine Veränderung erfuhr. In solchen Fällen jedoch, wo bereits eine Behandlung mit As-Verbb. stattgefunden hatte, wurde ein rasches Verschwinden der lymphat. Ganglione beobachtet. Durch I scheint weder die Weiterentw. der Krankheit noch die Wrkg. einer späteren As-Behandlung günstig beeinflusst zu werden. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 13. 351—68. 1948. Léopoldville, Inst. de Méd. tropicale.)

R. KÖNIG. 4610

Inger Baumgarten, Über die Resistenz von *Treponema pallidum*. Es wurden 57 Patienten mit *Syphilis* (davon 33 im Sekundärstadium) nach einer kombinierten Injektion von 0,45—0,75 ml *Neoarsphenamin* u. 2—2,5 ml *Bi-Präp.* auf das Vork. von *Treponema pallidum* in den Hautläsionen geprüft. 9, davon 7 im Sekundärstadium, zeigten erst nach mehreren Injektionen Verschwinden der Erreger. Der Ausfall der WASSERMANN-Rk. steht in keinem Zusammenhang mit der Erregerresistenz. (Acta dermatovenerol. [Stockholm] 28. 394—402. 1948. Copenhagen, Rudolph-Bergh-Hosp.)

KRUSEN. 4610

K. Alin und S. Helander, Die Verteilung von *p-Aminosalicylsäure* in den Geweben. Die stark grüne Fluorescenz von *PAS* im UV-Licht erleichtert deren Auffindung in Geweben. In Tierverss. konnte eine Akkumulation von *PAS* in Lungen u. Nieren beobachtet werden, wobei bes. die Kollagengewebe bevorzugt werden. Da dieses aber bei Kavernenbildung abgebaut wird, ist in solchen Fällen die *PAS*-Anreicherung geringer. (Acta Tubercul. scand. 22. 283—86. 1948. Stockholm, Caroline Hosp.; Serafimer Hosp.; State Bacteriol. Labor.)

KRUSEN. 4610

K. A. Jensen und Inger Kioer, Probleme, die die Bestimmung der Chemoempfindlichkeit von Mikroben und die Messung von Penicillin- und Streptomycin-Konzentrationen in der

Blut- oder Spinalflüssigkeit betreffen. Vff. beschreiben eine Meth. zur direkten Best. der Resistenz von Bakterien aus klin. Material, indem auf eine Blutagarplatte 6 sterile Filterpapierstückchen gelegt werden, von denen jedes mit einer Lsg. eines anderen Antibiotiums durchfeuchtet wird, wie *Streptomycin* (I), *Sulfathiazol* (II), *Penicillin* (III), I + II, I + III u. II + III. Nach 10 Min. Stehen wird das Filterpapier entfernt u. die Agarplatte kurze Zeit getrocknet. Dann wird eine Öse voll des zu untersuchenden Materials auf jeden Kreis gebracht. Nach 24 Std. bei 37° kann man das Ergebnis der Hemmwrkg. ablesen. Außerdem beschreiben Vff. eine Meth. zur Best. der I- oder III-Konz. in Blut- oder Spinalflüssigkeit mit Hilfe von 2 neuen Bakterienstämmen, die gegen weniger als 3 Einheiten/cm³ I u. $\frac{1}{15}$ Oxford-Einheiten/cm³ III empfindlich sind. (Acta pathol. microbiol. scand. 25. 146—51. 1948. Copenhagen, Inst. of general Pathol.) **RUTKOWSKI. 4611**

Einar Hollström und Stig Hård, Die Wirkung von Penicillin auf späte congenitale Syphilis mit besonderer Berücksichtigung der Wassermann-Reaktion. 16 Fälle mit später congenitaler Syphilis, die nach *Salvarsan* (I)- u. *Bi*-Therapie in hohen Dosen seroresistent blieben, erhielten danach *Penicillin* (II)-Behandlung. In 12 Fällen blieb die WASSERMANN-Rk. unverändert, in je 2 Fällen mäßige Besserung bzw. Verschlechterung. 4 der 12 Fälle mit unveränderter WASSERMANN-Rk. erhielten außerdem Fiebertherapie, ein Teil der Fälle erhielt mehrere II-Kuren. Unterss. ergaben, daß II-Therapie in der Regel keine besseren Erfolge gewährleistet als die I + *Bi*-Therapie. (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 28. 560—70. 1948. Stockholm, Caroline Inst. Wellander Home u. Dermato-Venereolog. Clinic.) **DOSSMANN. 4611**

Torsten Romanus, Vergleichende Untersuchungen bei mit Penicillin in einmaliger und mehrfacher Dosis behandelter Gonorrhoe. Etwa die gleiche Anzahl Frauen (68 bzw. 73) u. Männer (49 bzw. 51) wurden abwechselnd intramuskulär mit der gleichen Menge *Penicillin* (I; *ABBOTT*): $3 \cdot 10^5$ OE. a) als einmalige Injektion oder b) aufgeteilt in 10 Einzelinjektionen behandelt. a) erhielten I-G in Öl u. Bienenwachs, b) I in physiol. *NaCl*-Lsg.; Beobachtungszeit betrug ca. 2 Mon. bzw. 6 Wochen. Der Vers. ergab die Gleichwertigkeit beider Versuchsreihen, keine Recidive bei b), je eines bei a). (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 28. 597—600. 1948. Stockholm, Eira Hosp.) **DOSSMANN. 4611**

S. Hellerström und G. Hagerman, Penicillin bei Geschlechtskrankheiten. Übersicht über vorliegende Erkenntnisse bzgl. *Penicillin* (I)-Therapie von Gonorrhoe u. Syphilis. Bei 300 Gonorrhoe-Fällen, die über 6—12 Mon. beobachtet wurden, traten Rückfälle bei Männern in 10%, bei Frauen in 15% ein, bei rectaler Gonorrhoe wurden bis zu 60% Rückfälle beobachtet. Die Gefahr der Entw. resistenter Stämme wird diskutiert, Betonung der vereinfachten I-Therapie mit Depotpräparaten. Behandlung der I-Wrkg. bis den verschied. Syphilisformen; die üblich gewordene Verabreichung von $2,4 \cdot 10^8$ E. I in 60 Injektionen über 7,5 Tage ist der *Arsphenamin-Bi*-Behandlung unterlegen; offenbar ist eine längere Behandlung notwendig. Vff. sehen in der Kombination von I mit *As* u. *Bi* die zukünftige Therapie der Wahl. Hinweis auf die Tatsache, daß gereinigtes I-K eine geringere Wrkg. zeitigt als die ersten ungereinigten Präpp.; zur Zeit halten Vff. I für indiziert bei Säuglingen mit congenitaler Syphilis, schwangeren Frauen, bei Intoleranzerscheinungen gegenüber *As* u. *Bi* u. in gewissen Fällen mit Neurosyphilis. Auf die Möglichkeit der Maskierung einer vorhandenen Syphilis bei Gonorrhoebehandlung wird eingegangen. Ein abschließendes Urteil ist nach Vff. noch nicht abzugeben. (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 28. 81—94. 1948. Stockholm, Karolinska Inst. dermatolog. klinik.) **DOSSMANN. 4611**

G. Hagerman, Penicillin in der Dermatologie. *Penicillin* (I) bewährte sich ausgezeichnet bei der Behandlung verschied. Hautkrankheiten mit Ausnahme von *Sycosis staphylogenes* u. *Ae. vulgaris*. Die I-Verabreichung sollte immer unter bakteriol. Kontrolle stehen bes. wegen evtl. Mischinfektionen. Lokale Anwendung von I-Salben hat sich sehr bewährt. Vf. hatte gute Erfolge bei Hautinfektionen mit dick aufgetragenem I-Gelee, darüber sterile Vaselinekompressen u. Verband, der nach 1—7 Tagen gewechselt wurde. I-Nebenwrkkg. sind selten u. unbedeutend, I-Überempfindlichkeit zeigt sich durch *Urticaria* u. sollte durch Hautteste geprüft werden; sie tritt bei I-Pilzextrakten, bei ungereinigtem I aber auch u. U. bei krist. I auf. (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 28. 95—102. 1948. Stockholm, Karolinska Inst. dermatolog. klinik.) **DOSSMANN. 4611**

Conrado Dayrit, Clayton H. Manry und M. H. SeEVERS, Zur Pharmakologie des Hexäthyltetrapyrophosphates. Die pharmakol. Wrkg. von *Hexäthyltetrapyrophosphat* (I) u. die Toxizität wurde an Kaninchen, Mäusen u. gesunden u. anästhetisierten Hunden untersucht. I bewirkt *Muscarin*- u. *Nicotineffekte* von kurzer Dauer. Die tödliche Wrkg. tox. Dosen von I an ungeschützten Tieren trat nach 30 Min. nach intravenöser Verabreichung u. nach 1—2 Std. nach intramuskulärer Injektion durch Respirationsschäden ein. *Atropin* wirkt antagonist. gegen den *Muscarineffekt* von I u. schützt fast gegen die

dreifache letale Dosis. I hat eine starke Anticholesterase-Wrkg., die für seine Aktivität maßgebend ist. Die in vitro Verss. zur Hemmung von Cholinesterase werden diskutiert. I steht in seiner Wrkg. zwischen *Di-isofluorophosphat* u. *Prostigmin*. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 173—86. Februar 1948. Ann. Arbor, Univ. of Michigan., Med. School, Dep. of Pharmac.) KUNZMANN. 4620

Ss. L. Lewin und P. I. Kurganowski, *Über die paradoxe Wirkung des Atropins. (Die Reaktion der denervierten Speicheldrüse des Menschen auf die vegetotropen Alkaloide)*. Bei einer Unterbrechung der peripheren Nervenverb. der Ohrspeicheldrüse des Menschen setzt eine Umkehrung ihrer Funktion ein. Dies äußert sich in einer paradoxen sekretor. Rk. auf *Atropin* (I)-Zufuhr hin u. in einer Steigerung der Wrkg. bei *Pilocarpin* (II)-Gaben. Werden I u. II gleichzeitig injiziert, so ist ein getrenntes Einsetzen der sekretor. Rk., zuerst der II., dann der I.-Wrkg. möglich. Der pH-Wert des Speichels während der II-Phase unterscheidet sich nicht von dem unter der I-Wrkg. abgesonderten. I erscheint bei der denervierten Ohrspeicheldrüse nicht als II-Antagonist. Die sekretor. Wrkg. von II wird in Ggw. von I nicht herabgesetzt. Aus Analogiegründen kann geschlossen werden, daß die anomale Rk. nach I, die bei einigen patholog. Veränderungen innerer Organe beobachtet wird, mit einer Störung der Nervenverb. derselben u. einer Veränderung der biochem. u. fermentativen Struktur der Rezeptorsubstanzen dieser Organe in Zusammenhang steht. (Клиническая Медицина. [Klin. Med.] 26 (29). Nr. 11. 80—85. Nov. 1948. Leningrad, I. Med. Pawlow-Inst., Propädeut.-therapeut. Klinik u. Labor. für das vegetative Nervensystem.) K. MAIER. 4620

E. G. Gross und R. M. Featherstone, *Studien mit Tetrazolderivaten. 4. Mitt. Einige pharmakologische Eigenschaften von Aminomethyltetrazolen*. Von 38 Deriv. von *Aminomethyltetrazol* wurde die Wrkg. auf das Zentralnervensyst. studiert. Die Verbindungsgruppe fällt bzgl. der pharmakol. Wrkg. in drei Klassen. Convulsiv., sedativ u. Doppelwirkung. Beziehung zwischen Struktur u. Wrkg. wird festzustellen versucht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 323—29. März 1948. State Univ. of Iowa, Coll. of Med., Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4620

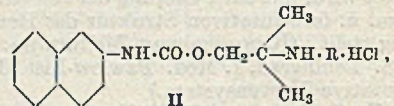
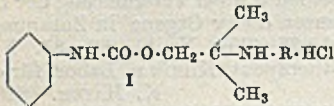
E. G. Gross und R. M. Featherstone, *Studien mit Tetrazolderivaten. 5. Mitt. Einige pharmakologische Eigenschaften von Aminophenyltetrazolen*. (4. vgl. vorst. Ref.) Von einigen *Aminotetrazolderiv.* wurde die Wrkg. auf das Zentralnervensyst. geprüft. Die Anwesenheit einer m-Aminophenyl-, aber nicht einer p-Aminophenylgruppe entweder in 1- oder 5-Stellung des Tetrazolkerns hat depressor. Effekt, der von der Größe der aliph. Seitenkette abhängig ist. Ein Diagramm über den Zusammenhang zwischen Struktur u. pharmakol. Wrkg. von 130 Verb. der ganzen Reihe wird gegeben u. diskutiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 330—35. März 1948. State Univ. of Iowa, Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4620

Jukito Ôta, *Die Hemmaffinität von Benzadrinderivaten gegenüber Aminoxydase*. Aus einem Vgl. der Hemmwrgk. gegenüber der Oxydation von Tyramin durch Aminoxydase (I) ergibt sich für *Benzadrin* u. 18 seiner Deriv. eine Zunahme der Affinität zur I mit der Nähe der NH₂-Gruppe zu einer End-CH₃-Gruppe. Die C₃-Kette zeigt die größte Affinität. Durch Alkyl-, Alkylen- oder Phenylgruppen in der NH₂-Gruppe oder von OH- oder Alkoxygruppen in der Kette wird sie herabgesetzt, durch OH-Gruppen im Phenylrest erhöht. Wenn die KW-stoffkette mit 2 Phenyl- oder 1 Phenyl- u. 1 Cyclohexylgruppe endet, verschwindet die Affinität. Die opt. Aktivität scheint ohne Einfl. zu sein. (Bull. chem. Soc. Japan 21. 75—77. Dez. 1948. [Orig.: Esperanto] Nagoya, Univ., Naturw. Fak., Biol. Inst.) R. K. MÜLLER. 4622

Walter Deckenbrock, *Über Antihistaminkörper*. Die Ähnlichkeit zwischen den experimentellen durch *Histamin* (I) ausgelösten anaphylakt. u. klin. allerg. Krankheitserscheinungen zwang zu Verss., durch Ausschalten des I zu Heilungserfolgen zu kommen. Die beschleunigte Zers. des I durch Fermente gelang bisher nicht. Die zugeführten Histaminasen wurden größtenteils inaktiviert u. reagierten viel zu langsam, um die I-Wrkg. aufzuheben. Die heute gebräuchlichen Anti-I-Verb. sind größtenteils miteinander chem. verwandt u. leiten sich vom *Colamin* u. vom *Aethylendiamin* ab. Es handelt sich u. a. um die Präpp. *Antergan* (*N-Dimethylaminoäthyl-N-benzylanilin*, *Neoantergan* (*N-Dimethylaminoäthyl-N-p-methoxybenzylaminopyridin*), *Dimethylaminoäthylthiodiphenylamin*, *Benadryl* (II) (*N-Dimethylaminoäthylbenzhydriläther*), *Decapryn* (*N-Dimethylaminoäthyl-methyl-pyridylbenzyläther*) u. *Antistin* (*N-Phenyl-N-benzylaminomethylimidazolin*). II z. B. hindert die I-Wrkg. am isolierten Meerschweinendarm auch in Konz. von 10⁻⁶ bis 10⁻⁷, ebenso ein durch I-Aerosol-Inhalation auslösbares Asthma. Zur Tötung der Tiere, die z. T. mit II (3 mg/kg) vorbehandelte sind, ist eine 5mal so große I-Dosis erforderlich wie bei unbehandelten Tieren. Beim anaphylakt. Schock genügt eine Dosis von 3 mg/kg zum völligen Schutz aller Tiere gegen eine sonst tödliche Schockdosis. Beim Bewegen vermag z. B. II (u. ähnlich verhalten sich die anderen

Präpp.) in täglichen Dosen von 150 mg das Auftreten eines I-Erythrems auf der Haut zu verhindern. Die untersuchten Thiodiphenylaminverb. erweisen sich als bes. wirksam u. können noch die Wrkg. 1500fach letaler-I-Dosen aufheben. Therapeut. ora oder auch parenteral bis zu Tagesdosen von 300 mg werden die genannten Präpp. bei sämtlichen allerg. Erkrankungen — wie Asthma, bronchiale Serumkrankheit, Heufieber, Heuasthma, Urticaria, Pruritis, allerg. Ekzeme usw. — angewendet, wobei darauf hingewiesen wird, daß die Behandlung mit Anti-I-Körpern nur symptomat. ist. An Wrkg.-Mechanismus ist noch unbekannt. Nebenerscheinungen, wie Schwindelgefühl, Übelkeit, Unruhe usw., treten bei allen Präpp. auf. I scheint noch das am besten verträgliche zu sein. Ausführliche Literaturhinweise. (Pharmazie 3. 495—497. Nov. 1948. Mannheim.) PÖHLs. 4627

Helen Ramsay und H. B. Haag, *Lokalanästhetische Wirkung von Arylurethanen*. Verb. der Arylurethan-Reihe mit folgenden allg. Formeln I u. II, worin R einen geraden oder verzweigten aliph. KW-stoff-Rest bedeuten soll, wurden im Vgl. zum Cocainhydrochlorid beim Kaninchenauge in einer Konz. von 0,1% auf ihre lokalanästhesierende Wrkg. geprüft. Dabei zeigte sich, daß sämtliche Verb. dem Cocain überlegen



waren, obwohl die vergleichende Cocain-Konz. 10mal so groß war. Bes. auffallend trat dieser Unterschied in der Wirksamkeit bei Verb. der Chinolinreihe mit längerem aliph. Rest ($R = \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_3$ u. $\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_3$) zu Tage. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 190—93. Okt. 1947. Richmond, Med. Coll. of Virginia.) PÖHLs. 4627

E. Leong Way, Rollan Swansson und Abraham I. Gimble, *In-vitro und In-vivo-Untersuchungen über den Einfluß der Leber auf die Wirksamkeit von Isonipocaine (Demerol)*. Über die Absorption, Ausscheidung u. den Verbleib des Demerols (I) ist wenig bekannt, obgleich die Verb. in großem Maße als *Analgeticum*, bes. bei der Geburtshilfe Anwendung findet. BERNHEIM (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 85. [1945]. 74) gibt an, daß I durch Leber in vitro hydrolysiert wird, jedoch nicht durch Gehirn, Blut, Niere, Milz u. Herz. Es wurde nun festgestellt, daß vor allem die Leber die Fähigkeit besitzt, I abzubauen u. unwirksam zu machen. Werden 20 mg I mit 50 bis 200 mg gekutterter Rattenleber gemischt, so ist I nach 90 Min. nicht mehr festzustellen. Dabei muß frische Leber verwendet werden, da Leber bei n. Temp. bereits nach 3 Std. den größten Teil ihrer Wirksamkeit gegenüber I verliert. Die Rk. kann durch $\frac{1}{50}$ mol. NaF verhindert werden. Hundeleber verhält sich ebenso. Menschenleber (4—5 Std. nach dem Tode erhalten) hat nur eine geringe Wrkg. gegenüber I. Rattenblut besitzt diese abbauende Fähigkeit bei einer Incubationszeit von 60 Min. nicht oder nur in geringem Maße. Wird die Incubationszeit jedoch auf 90 Min. u. mehr erhöht, ist eine deutliche Einw. auf I festzustellen. In-vivo-Verss. bestätigen das Ergebnis, daß I durch die Leber inaktiviert wird. Thiopental (30 mg/kg) u. I (20 mg/kg) wurden Ratten intraperitoneal injiziert u. die Schlafdauer festgestellt. Anschließend werden $\frac{2}{3}$ der Leber entfernt u. 40—48 Std. danach die gleichen Dosen gegeben u. wiederum die Schlafdauer gemessen. Das Gleiche geschieht 2—5 Wochen nach Regeneration der Leber. Die Schlafdauer steigt von 37 auf 91 Min. u. fällt nach Regeneration auf den Anfangswert. Der Blutspiegel von I ist bei operierten Ratten stets höher als bei n. Tieren u. beträgt 1 Std. nach intraperitonealer Gabe von 40 mg/kg 3,55 mg/Liter; bei n. Tieren ist der Wert 0,7 mg/Liter. Diese Ergebnisse können nur dadurch erklärt werden, daß I in der Leber abgebaut u. unwirksam wird. Bei Patienten mit schwerer Leberschädigung wird daran zu denken sein, kleinere I-Dosen zu verwenden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 178—84. Okt. 1947. Washington, D. C., Univ., School of Med.) PÖHLs. 4627

Georg Cronheim und Palmer A. Ware, *Bestimmung und Harnausscheidung von 6-Dimethylamino-4,4-diphenylheptanon-(3)-hydrochlorid (Amidon)*. Bei 5 Patienten wurde die Amidon(I)-Ausscheidung im Harn studiert u. nur eine geringer Anteil unverändertes I festgestellt. I wurde zur Best. mit Bromkresol, das sich unter den sauren Farbstoffen am besten zur Bldg. eines Farbkomplexes eignet, verwendet. Der Farbstoff wurde gleichzeitig mit Bzl. zum auf pH 5,4 gepufferten Harn gegeben u. der Complex colorimet. gemessen. Einzelheiten vgl. Original. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 98—102. Jan. 1948. Bristol, Tenn., S. E. Massengill Corp. Res.) KUNZMANN. 4627

Bernard B. Brodie und Julius Axelrod, *Das Schicksal von Acetanilid im Menschen*. Im menschlichen Körper wird Acetanilid (I) teilweise zu Anilin (II) deacetyliert. II ist der Vorläufer zu der Hämoglobin zu Methämoglobin oxydierenden Substanz. Die größere

Menge von I wird zu *N-Acetyl-p-aminophenol* (III) oxydiert. III wird in gebundener Form ausgeschieden. Die analget. Wrkg. von I wird in der Hauptsache durch III, einer analget. Wirksubstanz hervorgerufen. Die Oxydation von I erfolgt hauptsächlich in der Leber. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 29—38. Sept. 1948. New York, N. Y., Univ. Coll. of Med. and Lab. of Ind. Hyg. Dep. of Biochem. and Goldwater Mem. Hosp., Med. Div.)

KUNZMANN. 4627

Frederick B. Flinn und Bernard B. Brodie, *Die Wirkung von N-Acetyl-p-aminophenol, einem Körperabbauprodukt des Acetanilids auf die Schmerzschwelle*. Die Erhebung der Schmerzschwelle durch *N-Acetyl-p-aminophenol* (I) wurde an hitzebehandelter Haut festgestellt, wobei sich I als akt. Analgeticum erwies. Es wird angenommen, daß die Wrkg. von *Acetanilid* im Körper auf der Bldg. von I beruht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 76—77. Sept. 1948. Welfare Island, N. Y., Goldwater Mem. Hosp., Med. Div. and Columbia Univ.)

KUNZMANN. 4627

Charles M. Gruber und Goldie Freedman Keyser, *Wirkung der analgetischen Präparate auf excisierte Frosch- und Schildkrötenherzen und auf Herzvagusnerv bei der Schildkröte*. A- u. B-Racemate von *l-Amino-l-phthalidylpropanhydrochlorid* erniedrigen am excisierten Froschherz die Herzkontraktion. Die Wrkg. ist ähnlich der Wrkg. auf das Säugtierherz nach intravenösen Injektionen. Die Ergebnisse mit *Aminopyrin* (I) u. *Antipyrin* (II) sind verschieden. Am Schildkrötenherz wird die Höhe der Kontraktion nicht erniedrigt. Die Racemate, I, II u. *Acetanilid* vermindern das Ansprechen des Herzens auf Herz-Vagusnervreizung, bei hohen Dosen der Racemate u. I tritt Blockierung ein. Das A-Racemat war am Frosch zweimal so tox. wie das B-Racemat. Alle untersuchten Herzdrogen haben auf den Herzmuskel depressor. Wirkung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 59—62. Jan. 1948. Philadelphia., Penns., Jefferson Med. Coll., Dep. of Pharmac.)

KUNZMANN. 4627

Harris Isbell, Anna J. Eisenman, Abraham Wikler und Karl Frank, *Wirkung von Einzeldosen von 6-Dimethylamino-4,4-diphenylheptanon-(3) (Amidon, Methadon oder „10820“) auf menschliche Versuchspersonen*. 5 mg Dosen von *Amidon* (I) subcutan heben die Schmerzschwelle von Nichtsüchtigen u. früher Morphinsüchtigen ebenso viel wie 10—15 mg *Morphin*. I erniedrigt die Atem- u. Pulsfrequenz, die rectale Temp. u. den systol. Blutdruck. 10—30 mg I subcutan haben auf das Elektrokardiogramm keinen merkbaren Einfluß. 60—75 mg I, in Dosen unterteilt, haben keinen Einfl. auf den Blutzucker von früher Süchtigen. 30—57 mg I erzeugten Beruhigung bei früher Süchtigen, 30 mg I verschieben das Elektroencephalogramm zur niederen Seite. 30 mg I oder mehr führten zu Euphorie, die bei intravenöser Gabe verstärkt wird. Süchtige würden I bei freier Verfügbarkeit mißbrauchen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 83—89. Jan. 1948. Lexington, Kentucky, US. Public Health Service Inst.)

KUNZMANN. 4627

J. K. Finnegan, H. B. Haag, P. S. Larson und M. L. Dreyfuß, *Beobachtungen zum Vergleich der pharmakologischen Wirkung von 6-Dimethylamino-4,4-diphenyl-3-heptanon (Amidon) und Morphin*. Bei akuter peroraler, subcutaner u. intravenöser Verabreichung von *Amidon* (I) an Ratten ist I mehrfach tox. als *Morphin* (II). Bei subkutaner Basis jedoch ist I bei Ratten u. Hunden nur etwas toxischer als II. Bei Hunden scheint nur geringe Toleranzentw. zu der hypnot., analget. u. sedativen Wrkg. vorhanden zu sein. I führt bei Hunden zu hyperglycaem. Rkk., zu der sich bei fortgesetzter Verabreichung Toleranz entwickelt. Diskussion der histopathol. Wrkg. u. der Beeinflussung des Blutzucker durch I u. II. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 269—76. März 1948. Richmond, Med. Coll. of Virg., Dep. of Pharmacol., Clifton Forge, Chesapeake and Ohio Hosp. Path. Lab.)

KUNZMANN. 4627

Renate Wilbrandt und Annemarie Jaeger, *Untersuchungen über die Harnausscheidung und die klinische Verträglichkeit des Persedons*. Das *Persedon* (I), 3,3-Diäthyl-2,4-dioxytetrahydropyridin, (HOFFMANN-LA ROCHE, A. G.) wurde als Schlafmittel in die Therapie eingeführt. Vff. untersuchen die Harnausscheidung nach Verabreichung von 0,2 g I per os, indem 25 cm³ Harn mit 25 cm³ Boratpuffer nach SÖRENSEN mit pH 9,2 gemischt u. dann mit 25 cm³ Ä. 1 Min. ausgeschüttelt werden. Der Ä. nimmt unter diesen Bedingungen 45% I auf. Einen aliquoten Anteil des Ä. zur Trockne eindampfen u. Rückstand mit 60%ig. A. aufnehmen. u. in Glasküvetten photograph. fluorimetrieren. Die Ergebnisse zeigen, daß das Maximum der I-Ausscheidung zwischen der 3. u. 6. Std. liegt, daß jedoch nie mehr als maximal 10% (im Mittel 4,1%) des verabreichten I ausgeschieden werden. Das I wird also in gleicher Weise wie die Mittel der Evipanreihe vornehmlich im Körper abgebaut. Eine Überprüfung des Blutbildes, der Thromboocytenzahl, Blutgerinnungszeit, Blutungszeit, Retikuloocytenzahl u. Kapillarresistenz sowie des Allgemeinbefindens bei verschied. Patienten zeigte keinerlei Veränderungen. (Helv. med. Acta 15. 203—19. März 1948. Bern, Univ., Pharmakol. Inst. u. Med. Poliklinik.)

H. P. FIEDLER. 4627

Osmo Helve, *Untersuchung über die Wirkung der Narkose auf einige Phosphorfractionen des Blutes*. An 14 Fällen wird der Einfl. der Ae.(I)- u. der Evipan(II)-Narkose auf das anorgan. Phosphat (III), den Pyrophosphat-P (IV), den Hexosephosphat-P (V), den Diphosphoglycerinsäure-P (VI), den total säurelöslichen P (VII) u. den Gesamt-P (VIII) in Gesamtblut (IX), Blutplasma (X) u. Erythrocyten (XI) untersucht. In 8 Fällen ist nach I der Anteil an III in IX erhöht u. in 7 Fällen in X u. XI. Bei den restlichen Fällen ist III prakt. unverändert. IV ist in 8 Fällen im IX u. XI vermehrt, während im X keine Veränderungen beobachtet wurden. Dsgl. wurden keine merklichen Veränderungen des V u. VI gefunden, während VII in 8 Fällen im IX u. X u. in 7 Fällen in XI leicht ansteigt. In 9 Fällen wird VIII in X u. XI erhöht gefunden. II-Narkose übt dagegen keinen nennenswerten Einfl. auf die P-Fractionen aus. Die bei Anwendung von I beobachteten Änderungen scheinen mit der Anoxämie u. der Acidose, welche tiefe Narkose begleiten, in Beziehung zu stehen. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 26. 34—38. 1948. Helsinki, Univ., Dep. of Medic. Chem.) SIEVERS. 4627

Liliane Raby und Suzanne Bazin, *Die auslockende Wirkung der Lokalanästhetica auf die Löseung von Globulinen und Natriumoleat*. Vf. untersuchen, welchen Einfl. *Cocain-Hydrochlorid*, *Delcain*, *Stovain*, *Tutocain*, *Pantocain* u. *Percain* auf die Fällung von aus Ochsen Serum gewonnenen Globulinen u. Natriumoleat haben. Die nach 30 Min. bei 37° auftretende Trübung wurde mit Hilfe des Trübungsmessers von DOGNON gemessen. Die Eig., Kolloide auszufällen, geht mit der lokalanaesthet. Eig. nicht parallel. Die Polarität der Lokalanästhetica-Moll. scheint für die Auslockwrkg. von entscheidender Bedeutung zu sein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 198—199. Febr. 1948. Inst. für physico-chem. Biologie.) BRAUKMANN. 4627

Daniel Bovet, Simone Courvoisier, René Ducrot und Robert Jacob, *Wirkung des Hydrochlorids des 1-Äthylpiperazin-4-sulfonsäureäthylesters auf den traumatischen Schock des Meerschweinchens*. Die DL₅₀ an der Maus bei intravenöser Gabe von 1-Äthylpiperazin-4-sulfonsäureäthylester (I) beträgt 0,45 g/kg, bei subkutaner Gabe 1 g/kg. I ist schwach hypnot. wirksam u. beeinflusst Blutdruck u. vegetatives Nervensyst. kaum. 0,05—0,3 g/kg vermag an Ratte, Maus u. Meerschweinchen den traumat. Schock erheblich zu reduzieren (Mortalität der Kontrollen ca. 90—100%, dagegen der Versuchstiere 0—30%). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1423—1425. 20/12. 1948.) JUNG. 4627

Charles Sannié, *Über Kombination von Glukose mit Aminen und ihre biologische Bedeutung*. Nach ausführlicher Darst. der Literatur der Glukose-Aminverb. nach Art der SCHIFF'schen Basen beschreibt Vf. den Einfluß von Glukose auf die Wrkg. verschied. Pharmaka. So hat das *N-Glukosid* von *Novocain* am Kaninchenaug e keine anästhesierende Wrkg. mehr; auch eine Mischung von *Novocain* (3%) u. eine Serumlg. mit 5%igem Glukosezusatz hebt die Wrkg. auf. Ähnliche Ergebnisse erhält man bei *Cocain*. Der Einfl. der Glukose ist nicht generell bei Alkaloiden, so wird die *Pilocarpin*-wrkg. auf das Auge nicht beeinflusst. — Nach Ansicht des Vf. kann Glukose eine die Löslichkeit best. Stoffe erhöhende u. eine antitoxische Wrkg. haben. (J. de Physiologie. 40. 296—300. 1948. Lab. de Chimie., Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.) WOLFGANG ALBRECHT. 4627

Yao-Tseng Huang, Yu-Wen Yieh und I. Chang, *Phenylthiourethane als Lokalanästhetica*. Es wurden *Diäthylaminoäthylphenylthiomethan* (I), C₆H₅NHCSOCH₂CH₂N(C₂H₅)₂ u. *symm. Dipiperidinoisopropyl-phenylurethan* (II), (C₆H₅NHCSOCH₂(CH₂NC₅H₁₀)₂)₂, dargestellt u. als Hydrochloride auf ihre anästhesierende Eig. im Vgl. zu *Cocain* (III) untersucht. Die entsprechenden O-haltigen Verb. zeigten bei geringer Toxizität eine deutliche lokalanaesthetisierende Wirkung. Die Vers. ergaben, daß I 2/3 u. II ebenso giftig ist wie III. An der Hornhaut des Auges besitzt I etwa 2/3 u. II etwa die 5fache Wrkg. von III. Beide Stoffe bewirken Nekrose der Haut; durch lstd. Erhitzen auf 100° wird I unwirksam, dagegen bleibt die Wrkg. von II erhalten.

Versuche: *Diäthylaminoäthylphenylthiourethan-(I)-hydrochlorid*, C₁₃H₂₁ON₂ClS. *Na-Diäthylaminoäthylat* (aus dem Alkohol in Xylol mit N) wurde mit Phenylisocyanat 12 Std. stehen gelassen, angesäuert u. nach Entfernung des Xylols durch Ae. mit HCl angesäuert; aus A.-Ae., F. 121—122°. — *Symm. Dipiperidinoisopropylphenylthiourethan* (II), C₂₀H₃₁ON₂S. Aus Dipiperidinoisopropanol u. Phenylisocyanat; aus 90%ig. A., F. 125—126°. *Hydrochlorid*, Nadeln, F. 235—236° (rot bis 200°). (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 297. Dez. 1948. Shanghai, China, National Med. College, Inst. of Chem., Academia Sinica, Dep. of Pharmacology.) ROTHMANN. 4627

F. J. de Elio, *Acetylcholinantagonisten: ein Vergleich ihrer Wirkung in verschiedenen Geweben*. Die Lokalanästhetica *Procain* (I), *Cocain* (II), *Amethocain* (III), *Nupercain* (IV), die Spasmolytica *Trasentin-6 H* (V) u. *Atropin* (VI), sowie *Chinidin* (VII) wurden

hinsichtlich ihrer lokalanästhet. u. cholinolyt. Wrkg. an der quergestreiften, glatten u. Herzmuskulatur verglichen. Die cholinolyt. Wrkg. von I—IV auf den quergestreiften Muskel (Frosch) entspricht etwa ihrer lokalanästhet. Wirkung. Am Herzen (Kaninchen) wird Acetylcholin durch I, V, VI u. VII gehemmt, durch II nicht beeinflusst, durch III u. IV gesteigert. V entspricht in der lokalanästhet. Wrkg. I, VI ist etwa halb so wirksam, VII etwa 1,5 mal stärker als I (am Meerschweinchen). Die Acetylcholinhemmung an der glatten Darm- u. Gefäßmuskulatur (Kaninchen) ist sehr verschieden. Verhältnis der Wrkg. am Darm: V: I = 1500: 1; VI: I = 3000: 1; VII: I = 6: 1; an den Gefäßen: V: I = 10: 1; VI: I = 50: 1; VII: I = 0,4: 1. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 108—112. Juni 1948. Oxford, Dep. of Pharmacol.) DAUTZENBERG. 4627

Nai Chu, R. L. Driver und P. J. Hanzlik, *Anticonvulsive Wirkung von Isopropylalkohol*. Gastrical gegebener *Isopropylalkohol* (I) erwies sich als Gegenmittel gegen die klon., epileptiforme elektr. erzeugte Convulsion u. kann gut mit *Diphenylhydantoin* (II) verglichen werden. Es ist in den verwendeten Dosen dem *Tridion* (III) überlegen, dem *Phenobarbital* (IV) unterlegen. Zusammen mit II gegeben, zeigt I hohe anticonvulsive Wrkg. ohne motor. Depression u. Ataxie. Zusammen mit III u. IV zeigt sich mäßige motor. Depression. I allein oder in Kombination mit II war in der Optimaldosis von 1250 mg/kg nicht tox., jedoch in höheren Mengen. I erzeugt eine Acetonämie, auf die die anticonvulsive Wrkg. zurückgeführt wird. Das ketogene Prinzip der anticonvulsiven Substanzen wird diskutiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 291—302. März 1948. San Francisco, Cal., Stanford Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4628

I. Hajdu, R. J. S. McDowall und A. Z. Shafei, *Die spontanen Bewegungen des Rattenzwerchfells*. Rattendiaphragma in modifizierter TYRODELsg. mit 0,01% CaCl₂ u. 0,0025% Glucose (I) zeigt Zuckungen, die jenen durch *Eserin* (II) hervorgerufenen gleichen. Wie letztere werden sie verhindert oder vermindert durch schnelle u. starke Muskelreizung mittels Ca (III) oder I über 2% u. *Curare*. Das Auftreten der Zuckungen ist mit dem Übergang einer Substanz vom Muskel in die Lsg. verknüpft, denn Wechseln der Badfl. läßt sie einige Zeit nicht auftreten. *Cholin* u. *Adrenalin* (IV), welche die *Acetylcholin*-(V)-Synth. unterstützen, verstärken die Zuckungen zunächst; später werden sie jedoch durch IV herabgesetzt. Vff. nehmen an, daß die Muskelzuckungen auf eine Anhäufung von V beruhen, dessen Bldg. durch I u. III zurückgedrängt wird. Die Ansammlung von V muß in einer Weise stattfinden, daß es nicht durch anwesende *Cholinesterase* zerstört werden kann. Vgl. C. 1947. 1382. (J. Physiology 107. 16 P. Juni 1948. London, Univ., King's Coll.) K. MATER. 4628

V. Capraro und V. Barilli, *Über den Ba-K-Antagonismus am Meerschweinchendünndarm*. Während bekanntlich sowohl Ba wie K für sich die Motorik des Dünndarms erregen, finden Vff. am isolierten Meerschweinchendünndarm in 100 cm³ Tyrode-Lsg. mit $1,44 \cdot 10^{-5}$ Mol BaCl₂ bei 38° zunächst mit steigenden Zusätzen Ca u. Mg Herabsetzung u. schließlich Blockierung (3×10^{-4} Mol CaCl₂ bzw. $4 \cdot 10^{-4}$ Mol MgCl₂) der Bewegung; dagegen mit $1-3 \cdot 10^{-1}$ Mol KCl bis zu 60% Abfall, mit höheren Konz. (bis $8 \cdot 10^{-4}$) erneuten Anstieg über 100, in einem Fall bis 230%. Vff. erklären diese Doppelwrkg. in der ersten Stufe mit Antagonismus, der z. B. in der Verdrängung des Ba aus Proteinbindungen beruhen könnte u. der Wrkg. von Ca bzw. Mg entspricht; bei höheren Konz. soll diese durch die bekannte Beeinfl. der Zellpermeabilität durch K überdeckt werden, die zur Verstärkung der Ba-Wrkg. führt. (Experientia [Basel] 4. 442—43. 15/11. 1948. Mailand, Ist. De Angeli.) KIMPPEL. 4628

M. X. Zarrow und W. L. Money, *Einige Studien zur Pharmakologie von Relaxin*. *Relaxin* (I) wird vom Blut rasch aufgenommen, verschwindet zu 50% nach einer Std. u. fast vollständig nach 24 Stunden. Nach subcutaner Injektion ist im Blut nach 5 Min. das Maximum. Die Latenzzeit zwischen Verabreichung u. Relaxation der *Symphysis pubis* nach Injektion von 1 G. P. Einheit I ist gleich bei subcutaner, intraperitonealer u. intracardialer Verabreichung. Höchstgereinigte Präpp. von I sind auch in hohen Dosen nicht tox. u. kein Antigen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 180—87. Juni 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Biol. Lab.) KUNZMANN. 4628

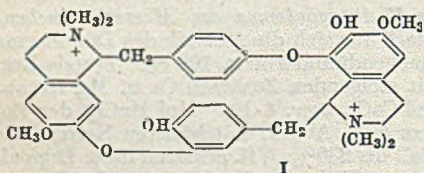
D. Maksić, *Octinum D Knoll in der Kolikbehandlung des Pferdes*. Das in der Humanmedizin als Spasmolyticum angewandte synthet. *Isoamylaminomethylheptan* (*Octinum D*) wirkte bei intravenöser Injektion von 10—25 cm³ spasmuslösend bei der Darmkolik der Pferde. Die Injektionen werden bis auf kurzdauernde Gleichgewichtsstörungen u. motor. Unruhe reaktionslos vertragen, insbes. trat keine nennenswerte Herz- u. Kreislaufwrkg. in Erscheinung, bis auf eine Pulsfrequenzsteigerung um 10—20 Schläge/Minute. Bei subcutaner u. intramuskulärer Applikation traten leichte Schwellungen auf, die nach einigen Wochen spontan wieder verschwanden. — Die therapeut. Wrkg. des

Mittels ist unsicherer als die des *Novalgins*, *Adrianols* u. *Coecolysins*, auch scheint die therapeut. Wirkungsbreite geringer zu sein. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 55. 289—90. 1/10. 1948. Hannover, Tierärztl. Hochschule, Med.-forens. Klinik.) HOLTZ. 4628

T. C. Chou und F. D. de Elío, *Die Anticurare-Wirksamkeit von Eserin auf das obere Halsganglion der Katze*. Die Wrkg. von *d-Tubocurarin* auf die Erregungsübertragung im durchströmten oberen Halsganglion der Katze kann durch *Eserin* gehemmt werden, während *Eserinmethyljodid* erst in 25facher Konz. wirkt. *Prostigmin* ist unwirksam. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherap. 3. 113—115. Juni 1948. Oxford, Dep. of Pharmacol.) DAUTZENBERG. 4628

W. Clarke Wescoe, R. E. Green, B. O. McNamara und Stephen Krop, *Einfluß des Atropins und Scopolamins auf zentrale Wirkungen des DFP*. Intravenöse Gaben von *Intocostrin* (SQUIBB), ausreichend für vollständige skelettale u. respirator. Paralysis beeinflussen nicht das EEG. *Atropin* (I) u. *Scopolamin* (II) bedingen intravenös gegeben eine Veränderung im EEG., dabei nimmt die Frequenz ab u. die Spannung zu. *DFP* (*Diisopropylfluorophosphat*) bewirkt einen konstanten EEG. mit Zunahme der Frequenz u. Abnahme der Spannung. Die Wrkg. von *DFP* wird durch intravenöse Gaben von I u. II aufgehoben; I u. II haben keinen prophylakt. oder therapeut. Effekt auf die durch *Pentamethylenetetrazol* (*Metrazol*), *Strychnin* oder *Gammezan* (γ -Hexachlorocyclohexan) verursachten Convulsionen. I verhütet die Zentralwrkg. von Acetylcholin. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 63—72. Jan. 1948. Maryland, Army Chemical Center, Med. Div. Pharmac. Sect.) KUNZMANN. 4628

R. B. Barlow und H. R. Ing, *Curare-artige Wirkung der Ammoniumsalze von bisquaternären Polymethylenen*. (Vgl. C. 1948. E. 1499.) Das *Tubocurarinchlorid* (I) ist nach KING (C. 1936. II. 4013) ein bis-Tetrahydroisochinoliniumsalz das 2 quaternäre N-Atome besitzt, die von einander durch eine Kette von 9 C- u. einem O-Atom getrennt sind; seine Wrkg. wird auf die Ggw. der kation. Gruppen zurückgeführt. Dementsprechend stellten Vff. eine Anzahl biquaternäre Ammoniumsalze her, bei denen die N-Atome durch eine Polymethylenkette von einander getrennt sind; die Salze der allg. Formel $\text{Br} \left\langle \text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{N} \right\rangle \text{Br}$ wurden als *bis-Oniumsalze* bezeichnet. Solche Verbb. hatten nach früheren Unters. (ACKERMANN, C. 1921. III. 124) eine curare-ähnliche Wrkg. gezeigt. Dargestellt wurden *bis-Trimethylammoniumdibromid* (II), $\text{Br}[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$, wo $n = 2, 3, 4, 5, 7$ bis 13 bedeutet, sowie die entsprechenden *bis-Triäthylammoniumdibromide* (III), ferner *bis-Strychninium-*, (IV), *bis-Dichinolinium-*, (V) u. *bis-(Phenyldimethylammonium)-dibromide* (VI). Die Stoffe wurden



nach CHOU (Brit. J. Pharmacol. 1947. 1) am N. phrenicus der Ratte mit einigen Abänderungen betr. Dauer u. Temp. geprüft (vgl. auch BENNETT, Amer. J. Psychiat. 97. [1941.] 1040). Die Verss. ergaben, daß Verbb. nach II mit Br 2mal wirksamer sind als II mit J; Verbb. mit $n = 3, 4$ oder 5 sind schwach wirksam; die Wrkg. steigt mit $n = 7$ bis $n = 9$; Salze mit $n = 9-12$ sind durchweg 5—6mal so stark wie Tetramethylammonium. Die Verbb. nach III sind bei $n = 2$ u. 3 sehr wenig wirksam, bei $n = 4$ bis 13 steigt die Wrkg.; sie sind etwas stärker wirksam als die Verbb. nach II bei $n = 9$. Verb. II mit $n = 9$ gleicht in ihrer Wrkg. dem I; bei $n = 10$ wird die Wrkg. verdreifacht; in der III-Serie ist die Verb. mit $n = 13$ etwa $\frac{2}{3}$ so wirksam wie I. Vff. weisen noch bes. darauf hin, daß die curareartigen Stoffe an verschied. Tierarten geprüft werden sollten.

Versuche: Die bis-Oniumdibromide entstanden aus den Polymethylen-dibromiden u. einem großen Überschuß der tert. Base in A. durch 5—24 std. Erhitzen; bei den Verss. mit Trimethylamin wurde eine 33%ig. wss. Lsg. benutzt. Bei Verwendung der Polymethylen-dibromide zu der Umsetzung mit Chinolin u. Dimethylanilin entstanden rote, bzw. blaue Prodd., die beim Arbeiten in N₂ oder in CO₂ nicht entstanden. Die bis-Oniumdibromide bilden farblose Kristalle, die oft Hydrat-W. enthalten u. sehr hygroskop. sind. Folgende Verbb. wurden dargestellt: *Äthylen-bis-trimethylammoniumdibromid* (bistri-methylammoniumdibromid = BM), C₂H₂₂N₂Br₂; aus A., F. > 280°. — *Trimethylen-BM*, C₃H₂₄N₂Br₂ · H₂O, aus A., F. > 250°. — *Tetramethylen-BM*, C₁₀H₂₈N₂Br₂ · 2 H₂O; aus A., F. > 305° (vgl. C. 1923. I. 410). — *Pentamethylen-BM*, C₁₇H₂₈N₂Br₂. Aus A., F. > 280°. — *Heptamethylen-BM*, C₁₅H₃₂N₂Br₂, aus A.-Ac., F. 113°. — *Oktamethylen-BM*, C₁₄H₃₄N₂Br₂, aus A., F. > 280°. — *Nonamethylen-BM*, C₁₅H₃₆N₂Br₂, aus A, Aceton u. Ae., F. 107°. — *Dekamethylen-BM*, C₁₆H₃₈N₂Br₂, aus A., F. 113°. — *Undekamethylen-BM*, C₁₇H₄₀N₂Br₂ · 5 H₂O, aus A., F. 104°. — *Dodekamethylen-BM*, C₁₈H₄₂N₂Br₂, aus A.-Ac., F. > 250°. — *Tridekamethylen-BN*, C₁₉H₄₄N₂Br₂ · 2,5 H₂O; aus A.-Aceton-Ae., F. ungenau.

— *Äthylenbistriäthylammoniumdibromid* (bistriäthylammoniumdibromid = BAe). vgl. C. 1907. II. 789; aus A., F. 246°. — *Trimethylen-BAe*, C₁₅H₃₆N₂Br₂, F. 264° (Zers.) (l. c.). — *Tetramethylen-BAe* C₁₆H₃₈N₂Br₂, aus A.-Ae., F. 273°. — *Pentamethylen-BAe*, C₁₇H₄₀N₂Br₂, aus A., F. > 250°. — *Heptamethylen-BAe*, C₁₉H₄₄N₂Br₂, aus A.-Ae., F. 274°. (Zers.). — *Oktamethylen BAe*, C₂₀H₄₆N₂Br₂·5 H₂O; aus A., F. 240° (Zers.). — *Nona-methylen-BAe*, C₂₁H₄₈N₂Br₂, aus A., Aceton, F. 211°. — *Dekamethylen-BAe*, C₂₂H₅₀N₂Br₂, aus A., Aceton, F. 235°. — *Tridekamethylen-BAe*, C₂₃H₅₂N₂Br₂, aus A., F. 73 bis 76°. — *Äthylen-bistrychniniumdibromid*, C₄₄H₄₈O₂N₂Br₂, aus A., F. > 300°. — *Trimethylen-bistrychniniumdibromid*, C₄₅H₅₀O₂R₂Br₂, aus N. — *Pentamethylen-bistrychniniumdibromid*, C₄₇H₅₄O₂N₂Br₂, aus N., F. > 250°. — *Trimethylen-bischinoliniumdibromid*, C₂₁H₂₀N₂Br₂, aus A., F. 247°. — *Pentamethylenverb.*, C₂₃H₂₄N₂Br₂·2·H₂O; aus A., F. 195°. — *Dekamethylenverb.*, C₂₃H₃₄N₂Br₂; aus A.-Ae., F. 113°. — *Trimethylen-bisphenyldimethylammoniumdibromid*, C₁₉H₂₆N₂Br₂, aus A.-Ae., F. 213° (Zers.). — *Pentamethylenverb.*, C₂₁H₃₂N₂Br₂, aus A.-Ae., F. 226°. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 298—304. Dez. 1948. Oxford, Dep. of Pharmacology.) ROTEMANN. 4628

Walter Modell, Nathaniel T. Kwit, Conrado Dayrit, Samuel J. Shane, William Zahm, Milton L. Kramer und Harry Gold, *Untersuchungen an gereinigten Digitalisglykosiden*. 6. Mitt. *Thevetin*, ein Glykosid mit ungewöhnlich schneller Wirkung beim Menschen. (3. vgl. C. 1943. I. 860.) Die Wrkg.-Geschwindigkeit von *Thevetin* (I) u. seine Absorption aus dem gastrointestinalen Trakt wurde an 8 ausgesuchten mit auriculärer Fibrillation u. Herzfehler behafteten Patienten untersucht. 15 Wege der Digitalisation wurden herangezogen u. die durch I-Präpp. erzeugte Wrkg. von oralen u. intravenösen Dosen am gleichen Patienten verglichen. I wird langsam u. unregelmäßig von dem gastrointestinalen Trakt u. viel weniger wirkungsvoll als Digitalisblätter absorbiert. Große orale Dosen von I verursachen häufig Diarrhoe, u. weniger oft Erbrechen, im Gegensatz zu Digitalis, bei dem Diarrhoe selten u. Erbrechen häufiger ist. Intravenös bewirkt I einen schnelleren Digitaliseffekt als andere bekannte Digitalisglykoside. Die volle Wrkg. tritt 6 Min. nach Beginn der Injektion ein. Die Wrkg.-Dauer von I ist sehr kurz u. nach 2—3 Std. vollständig beendet. Schnelle Wrkg. u. schnelles Abklingen macht I zur Behandlung akuter Fälle mit Lungenödem geeignet. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 44—52. Sept. 1948. New York, Hosp. for Joint Diseases Cardiac. Service, Beth Israel Hosp. Res. Unit. and Cornell Univ. Medic. Coll. Dep. of Pharmac.) KUNZMANN. 4630

Alfred Farah und George Mareah, *Bestimmung der therapeutischen, irregulären und tödlichen Dosis von Herzglykosiden am Herzlungen-Präparat des Hundes*. Der Einfl. der Verabreichungsart auf die therapeut., irreguläre u. tödliche Dosis von *Digitoxin* (I), *γ-Strophanthin* (II), *Digoxin* (III), *Oleandrin* (IV) u. *Lanatosid B* (V) wurde am Herz-Lungen-Präp. studiert. Die Wrkg. nimmt ab in der Reihenfolge II, III, I, IV, V. Bei allen ist das Verhältnis das gleiche u. die therapeut. Dosis ist 15% der lethalen, die irreguläre ist 60% der lethalen Dosis. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 32—42. Jan. 1948. Boston, Mass., Harvard Med. School, Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4630

Edwin P. Hiatt, *Wirkung von wiederholten Gaben von Chinin und Chinidin auf den Blutdruck und die renale Zirkulation von Hunden mit experimenteller neurogener Hypertension*. Orale Dosen von *Chinin* (I) u. *Chinidin* (II) dreimal täglich über mehrere Tage an Hunden hatten folgende Effekte: An n. Hunden wurde die renale Hyperämie aufrecht erhalten ohne Änderung des Blutdruckes, bei Hunden mit neurogener Hypertension wurde ein bleibender Blutdruckfall ohne Änderung der renalen Circulation bewirkt. Mit I tritt ein Anwachsen im renalen Blutfluß ein. II hat einen größeren depressorischen Effekt als I. Die Wrkgg. wurden bei einer Plasma-Konz. von 1—4 mg/Liter für die Cinchonaalkaloide erzielt. (Amer. J. Physiol. 155. 114—117. 1/10. 1948. Chapel Hill, North Carolina, Univ. of North Carolina, School of Med., Physiol. Dep.)

KUNZMANN. 4630

A. Cerletti und E. Rothlin, *Untersuchungen über die zirkulatorische Wirkung von Ergotamin*. *Ergotamin* (I) in Dosen von 0,01—0,1 mg/kg wurde Katzen intravenös injiziert u. die Wrkg. auf die Gefäße u. ebenso die adrenolyt. Wrkg. geprüft. In einer Vers.-Reihe wurde der Einfl. des *Adrenalis* vor u. nach der Verabreichung von I untersucht. Die allg. zweiphas. Wrkg. des *Adrenalis* (prim. Konstriktion, sek. Dilatation) ändert sich unter dem Einfl. von I in eine einfache Dilatation. (J. de Physiol. 40. 137—38. 1948. Bale, Lab. de Pharmacol., Sandoz S. A.)

KUNZMANN. 4630

David F. Marsh, *Pharmakologische Wirkung von 1-Phenylbutylamin-(2)*. *1-Phenylbutylamin-(2)* (I) besitzt etwa 1/275 des vasopressor. Effektes des *Epinephrins* u. ist etwa 35% so wirksam wie *β-Phenäthylamin* (II) u. etwa 75% so wirksam wie *Phenylisopropylamin* (III) oder *Amphetamin* (IV) an barbitalisierten Hunden. In Dosen von 1 mg/kg besitzt I einen Pressoreffekt doppelt so groß wie IV u. siebenmal so groß wie II. I wirkt am stärksten lösend auf das isolierte Kaninchen-Jejunum in Konz. von 100 mg/Liter,

dann folgen II u. III. I, II u. III setzen die Funktionen des isolierten Katzenherzes herab u. sind gegen die *Histaminspasmen* an den Meerschweinchenlungen wirkungslos. 20 mg/kg III-Hydrochlorid verkürzt die Schlafzeit der pentobarbitalisierten Maus, am stärksten dann folgt I, II ist unwirksam. Orale Gaben in Höhe von 6 mg II-Hydrochlorid/kg zeigen am Menschen keine Wirkung. 0,25 mg I-Hydrochlorid besitzen einige zentrale Nerven stimulierende Wrkkg. u. 0,5 mg/kg erzeugen ausgesprochen zentrale Wrkg. 0,25 mg III-Hydrochlorid/kg besitzt ähnliche Blutdruck- u. zentrale Wrkg., wenn auch nicht von gleicher Zeitdauer. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 426—30. Dez. 1948. Morgantown, West Virginia., West Virg. Univ., School of Med. Dep., of Pharmacol.)

KUNZMANN. 4630

Oskar Hechter und Sidney Solomon, *Ausbreitungsphänomen und Entzündung*. Lsgg. von *Trypsin*, *Chymotrypsin*, *Bactopepton*, WITTE-Pepton, angedautem *Casein*, gesätt. *Harnstoff* u. verschied. *Schlangengiften* wurden rasierten, narkotisierten Ratten intradermal injiziert. Diese Entzündungsstoffe breiten sich nicht aus durch Veränderung der Gewebspermeabilität u. nicht durch Wrkg. von *Hyaluronidase* (I), sondern es scheint sich zumeist um rein mechan. Kräfte zu handeln, abhängig von der injizierten Menge u. vom interstitiellen Flüssigkeitsdruck. Die Geschwindigkeitsausbreitung der injizierten Extrakte läßt sich erhöhen durch Beimengung von I, konz. Harnstoffen u. Peptonen. — Die Tatsachen machen es verständlich, daß I-bildende Bakterien sich bes. schnell ausbreiten; der Grad der Ausbreitung hängt aber nicht vom I-Geh., sondern von Art u. Menge der Entzündungsstoffe ab. (Nature [London] 162. 701. 30/10. 1948. Shrewsbury, Mass., Worcester Foundation for Exp. Biol.)

KLINGMÜLLER. 4633

K. Guggenheim und Edith Buechler, *Wirkung des quantitativen und qualitativen Proteinmangels auf die Emetintoleranz*. Ratten, die unter einer qualitativ u. quantitativ zu niedrigen Proteindiät standen, wurden tägl. subcutan mit *Emetin* behandelt. Proteinmangel u. unterwertiges Protein setzte die Toleranz herab. Der Schutz gegen Proteinmangel nimmt ab in der Reihenfolge: Ei, Fleisch, Casein, Sojabohne, Erdnuß u. Mais. Eine Diät mit 18% Casein hebt die Toleranzminderung einer vorhergehenden Mangel-diät auf. Eine Diät mit 36% Casein gibt keinen besseren Schutz als eine solche mit 18%. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 273—76. Juli 1948. Jerusalem, Univ., Dep. Hyg. and Bact.)

KUNZMANN. 4646

Abraham I. Gimble, Clarke Davison und Paul K. Smith, *Untersuchungen über die Toxizität, Verteilung und Ausscheidung von Emetin*. Die letale Dosis LD₅₀ von *Emetin* (I) wurde bei Mäusen mit 62 mg/kg u. bei Ratten mit 17 mg/kg gefunden. Die relative Konz. in Geweben von Hunden u. Ratten war für I ähnlich u. folgte der Reihe Leber > Niere > Milz > Lunge > Gehirn > Herz > Skelettmuskel > Blut. I wurde in den Geweben von Mäusen, Ratten u. Hunden zurückgehalten, sehr langsam zerstört u. ausgeschieden. Im Harn wurde keine feststellbare Mengen gefunden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 431—38. Dez. 1948. Washington, The Gg. Washington Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.)

KUNZMANN. 4646

A. I. Perichanjan und L. I. Sorabjan, *Die Behandlung der Fasciola-Erkrankung des Menschen mit Hexachloräthan*. Vff. berichten über die Behandlung des Leberegelbfalls (*F. hepatica*) beim Menschen mit *Hexachloräthan* (I). Nachdem die Anwendung von Biochinol, Ossarsol, Hexylresorcin u. Farnkrautextrakt keine Heilung herbeiführte, wurde I in Dosen von 0,16—0,20 g/kg Körpergew. peroral gegeben, im Verlauf einer Std. alle 15 Min. 2 g; Gesamtdosis 8 g. I wurde ohne Nebenrk. vertragen. Die Wrkg. setzte bereits nach wenigen Std. ein u. äußerte sich durch das Auftreten unreifer Parasiteneier im Stuhl. Bei chron. Erkrankungen der Leber u. der Gallenwege ist eine Unters. der Galle u. des Stuhls auf Parasiteneier erforderlich. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 26 (29). Nr. 11. 86—87. Nov. 1948. Inst. f. Physiotherapie u. Bäderwissenschaft.)

K. MATER. 4649

Frank Hawking und W. Fraser Ross, *Miracil D, seine Toxikologie, Resorption u. Ausscheidung bei Tieren und menschlichen Freiwilligen*. *Miracil D, 1-Methyl-4-β-diäthylaminoäthylaminothioxanthon-hydrochlorid*, ist nach KIKUTH u. GÖNNERT hochwirksam gegen *Schistosoma mansoni*. Orangegelbes krist. Pulver, in W. zu 1—2% löslich. Es wird vom Magen-Darm schnell resorbiert u. im Körper zu über 90% abgebaut. Nur etwa 7% erscheinen unverändert im Urin. Die höchstverträgliche Dosis für den Menschen liegt bei 0,2 g täglich (Blutspiegel 2 $\frac{1}{4}$ Std. nach peroraler Gabe von 0,2 g ca. 0,1 mg%). Überdosierung verursacht nach etwa 24 Std. Übelkeit u. Durchfälle, auch Gelbfärbung von Haut u. Skleren u. Schlafstörungen. Nach längerer Überdosierung wurden am Tier degenerative Veränderungen der Leber u. Nierentubuli gefunden. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 167—73. Juni 1948. London, Nat. Inst. for Med. Research.)

DAUTZENBERG. 4649

S. Emanuel und Troels K. Varming, *Die Podophyllin-Behandlung von venerischen Warzen*. Die Behandlung von 109 Patienten mit vener. Warzen mit einer 25%ig. Suspension von *Podophyllin* in Paraffinöl, die ein- oder mehrmals in Abständen von 1 Woche aufgetragen wurde u. für 24 Std. zur Einw. kam, führte bei 103 Fällen zur Heilung. Als Nebenerscheinung traten bei 42 Fällen Entzündungen auf, die bei 25 als *Balanoposthitis* diagnostiziert wurden. Die Nebenrkk. können durch antisept. Waschungen, z. B. mit *Chloramin*, vermindert werden. (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 28. 488—97. 1948. (Kopenhagen). KRUSEN. 4661

N. Thyresson, *Über die Behandlung von Impetigo herpetiformis mit gonadotropem Hormon*. Bericht über einen Fall von wiederholter *Impetigo herpetiformis* unter Gravidität, der nach erfolgloser Behandlung mit Tagesdosen von 750—3000 I.E. *gonadotropem Hormon* (I) u. 50 000—100 000 I.E. *Oestrogen* durch täglich 6000 I.E. I. geheilt werden konnte. (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 28. 507—14. 1948. Stockholm, Karolinska Inst., Dermatol. Klinik.) KRUSEN. 4661

B. Heilesen, *Die Behandlung der Scabies mit Dizanthogen-Liniment*. Die Behandlung von 85 Fällen von Scabies mit *Dizanthogen* (I)-Liniment (10% I, 10% *oleum vegetabile*, 0,5% *sapo albus oleosus*, 79,5% dest. W.) führte in 84 Fällen zur Abheilung. In 11 Fällen zeigten sich leichte Hautreizungen, in 3 Fällen Kontaktdermatitiden, die durch ZnO-Liniment schnell beseitigt werden konnten. (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 28. 515—17. 1948. Kopenhagen, Rigahospitalet.) KRUSEN. 4665

W. A. Perzewa, L. B. Beloussowa, F. Ja. Mogilewskaja und F. G. Bronstein, *Die Anwendung von Citral und β -Jonon bei Hornhautentzündungen*. Nachdem zur Behandlung von Erkrankungen des äußeren Auges „*Karoton*“, eine wss.-kolloidale Lsg. von *Carolin* (I), nicht mehr zur Verfügung stand, versuchten Vff. die Anwendung von Verbb., welche dem Vitamin A (II) verwandt sind, wie β -*Jonon* (III) u. *Citral* (IV), aber keine Vitamin-wrk. aufweisen, über eine antihycreoidale, epithelisierende u. beschleunigt Geweberegenerierende, wie I u. II. IV wurde als 0,01%ig. wss. u. 0,1%ig. wss.-kolloidale Lsg. angewandt u. durch Instillation von 2 Tropfen alle 3 Std. am Tage dem Auge zugeführt. Die schwächere Lsg. zeigte vor allem bei herpesförmigen Hornhautentzündungen gute Wrkg., ferner bei Elektrophthalmien, Verbrennungen der Conjunktiva u. Hornhaut. Bei Kerato-Konjunktiviten wurde die bakteriolog. Flora des Konjunktivalsacks durch Abstrich u. Kultur kontrolliert, wobei Staphylokokken u. Pneumokokken festgestellt werden konnten. Nach der Behandlung hatte sich das bakteriolog. Bild meist nicht geändert. IV zeigt eine analget., aber keine baktericide Wirkung. Bei der Behandlung setzte meist nach 2 Tagen eine Besserung ein; nach 3—4 Tagen war Epithelisation feststellbar; die Gesamtdauer betrug 10—20 Tage. Wie IV, zeigt auch III analget. u. epithelisierende Eig., jedoch keine antibakterielle. (Вестник Офтальмологии [Nachr. ophthalmol.] 27. Nr. 1 27—28. Jan./Febr. 1948. Zentrales Staatl. Helmholtz-Institut für Ophthalmologie.) K. MAIER. 4670

Paul Büttner, *Beitrag zur Behandlung des unspezifischen Fluors*. Besprechung der verschied. Ursachen des Fluors, die bei therapeut. Maßnahmen zu berücksichtigen sind. Bei nicht infektiösem Fluor verabreicht Vf. *Spuman-Styli* u. zwar *Kamillen-Spuman* (I). Bei komplizierteren Fällen Kombination von *Vakzinetherapie* mit *Eusflamin*, lokale Behandlung mit I u. *Sulfonamid*st. (Dtsch. med. Wschr. 73. 571—72. 19/11. 1948. München.) DOSSMANN. 4670

H. Dax, *Bemerkung über die Giftigkeit der intraperitonealen Sulfamidtherapie*. Bericht über einen Todesfall durch Cyanose, die durch eine 30 g-Dose des *Sulfamid*präp. *Pulvoevacyl* verursacht wurde. (Vgl. LUGOR, Gynécologie et Obstetique, 1944.) (J. Méd. Bordeaux Sud-Ouest 125. 452—53. Okt. 1948. Bordeaux, Chirurg. Klinik.) HANNS SCHMIDT. 4675

M. F. Schoofs, *Die Gefahr der Kohlenoxydvergiftung durch Gasbadeöfen*. Es wird ein Vergiftungsfall durch CO geschildert, dessen Ursache auf das schlechte Funktionieren eines Gasbadeofens zurückgeführt wird. Beschreibung des Ofens wird gegeben, ebenso der dabei stattfindenden Verbrennungsvorgänge. Vf. fordert fehlerfreie Konstruktion der Badeöfen u. Ventilation der Badezimmer. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 13. 186 bis 191. 1948.) PATZSCH. 4675

E. F. Stohlman und R. D. Lillie, *Wirkung von DDT auf den Blutzucker und von einer Glucoseverabreichung auf die akute und chronische DDT-Vergiftung bei Kaninchen*. Eine akute durch Zugabe von DDT zu Maisöl erzeugte DDT-Vergiftung führt zu einer stärkeren Blutzuckererhöhung als die Verabreichung von Maisöl allein. Im ersteren Fall tritt die Blutzuckererhöhung schneller ein u. schwindet schneller. Bei erträglicher DDT-Dosis in Maisöl tritt mit dem Blutzuckermaximum ein rectaler Temp.-Abfall auf, der auf das Maisöl zurückgeführt wird. Intravenöse Verabreichung von DDT in „*Tween 20*“ führt zu Hyperglycämie u. Hyperthermie. Glucose verhindert nicht den durch DDT bedingten

Gewichtsverlust u. nicht die Sterblichkeitsziffer bei akuter Vergiftung mit DDT in Maisöl u. Olivenöl. Im letzteren Falle werden die Symptome etwas abgeschwächt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 351—61. Juli 1948. Bethesda, Maryland, Nat. Inst. of Health, Inst. of Exp. Biol. and Med.) KUNZMANN. 4675

N. Ercoli und William Wilson, *Einfluß von BAL auf die chemotherapeutische Wirkung von Mapharsen*. An mit *T. equiperdum* infizierten Mäusen wurde die therapeut. Wrkg. von Mapharsen (I) unter dem Einfl. von BAL [Dimercaptopropanol] in Beziehung zu seiner Toxizität studiert. Die curative Wrkg. von I wurde durch viel kleinere Dosen von BAL gehemmt als die tripanocide Wirkung. Die therapeut. Wrkg. von I wurde durch relativ kleinere Dosen von BAL gehemmt als die toxische. Je höher die Dosis von I desto größer muß zur Hemmung im allg. die Menge BAL sein. Eine Kombinationstherapie wird diskutiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 121—26. Februar 1948. New York City, Warners Inst. for Therap., Div. of Pharmac. and Chemotherap.) KUNZMANN. 4675

O. M. Gruhzit, R. A. Fiske und B. J. Cooper, *Tetraäthylammoniumchlorid [(C₂H₅)₄NCl]*. Akute und chronische Toxizität bei Versuchstieren. Tetraäthylammoniumchlorid (I), ein die autonomen Ganglien blockierendes Präp., erwies sich bei Tiervers. peroral als nicht tox. (LD₅₀-900—2636 mg/kg), jedoch tox. bei parenteralen Verabreichung 36,4—110 mg/kg. Intramuskulär wurde I von Hunden u. Ratten ebenso ertragen wie subcutan 15—25 mg/kg zweimal tägl., 7,5—10 mg/kg führten zu Augensymptomen. Größere Dosen führten u. a. zu Atmungs- u. Zirkulationsschäden. Tod trat durch Atmungsstörung u. Kreislaufkollaps ein. Eine 10%ige wss. Lsg. von I verursachte parenterale kleine oder keine Gewebebeschädigung, eine 20%ige Lsg. tendiert zu Nekroseschädigungen. Im Blut u. an der Leber wie auch im Harn trat bei zweimaliger täglicher Verabreichung keine Veränderung auf. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 103—07. Februar 1948. Detroit, Mich., Parke Davis and Comp. Res. Lab.) KUNZMANN. 4675

Samuel Kuna und Ralph E. Heal (unter techn. Mitarbeit von Frank Cuchie), *Toxikologische und pharmakologische Studien mit den gepulverten Stielen von Ryania speciosa, einer insektiziden Pflanze*. Die akute toxische Menge liegt bei Ryania-Pulver (I) bei 1200 mg/kg bei Ratten, 15 mg/kg bei Hunden u. mehr als 400 mg/kg bei Affen, 650 mg/kg bei Kaninchen u. Mäusen, 2500 mg/kg bei Meerschweinchen u. mehr als 300 mg/kg bei Kücken. Die tox. Effekte sind nach der lethalen Dosis: Schwäche, Zittern, Krämpfe, Coma u. Tod. Die Toxizität bei Warmblütern scheint im Vgl. mit anderen insektiziden Mitteln günstig zu sein. Bei Ratten trat bei einer Diät mit 1%ig. I oder weniger bis 5 Monate keine kumulierende Wrkg. ein. I wird bei chron. Verabreichung in größeren Dosen als DDT oder 5%ig. Rotenon enthaltendes Pulver vertragen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 407—13. Aug. 1948. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeut. Research and Merck Res. Lab.) KUNZMANN. 4675

E. Lagrange und R. Promel, *Die Vergiftung mit Methylviolett und Schutzmittel gegen die Giftwirkung*. 22 mg/kg Methylviolett töten Ratten bei intravenöser Injektion durch Lungenödem. Diese Wrkg. kann durch verschied. Salze (z. B. SrBr₂) u. oberflächenakt. Netzmittel aufgehoben werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1582—83. Dez. 1948.) HOHENSEE. 4675

A. F. Lindner, C. H. Brieskorn und H. Franke, *Nitrat-Vergiftungen bei Rindern*. Aufnahme von Nitraten kann bei Rindern zu tödlichen Vergiftungen führen. Die Nitrate können sowohl durch zufällige, unachtsame Verfütterung salpeterhaltiger Düngemittel oder durch absichtliche Vergiftung zugeführt werden, als auch durch Aufnahme von Regenw., das durch schadhafte Stalldächer ins Mauerwerk gesickert ist u., an Mauersalpeter anreichert, sich in den Futtertrögen ansammelt, ferner durch Verfütterung fauliger, braunschwarz verfärbter Zuckerrübenblätter. In allen Fällen findet im Tiermagen durch Bakterientätigkeit Red. der Nitrate zu Nitriten statt, die in schnell wirkenden Fällen das Bluthämoglobin zu Stichoxydhämoglobin (hellrot) umwandeln, bei langsamer Einwrkg. aber das Methämoglobin (braun) entstehen lassen. Gefundene Werte für Regensickerwasser in g/Liter N₂O₃ 0,3—0,5, N₂O₅ 17—65, Ca 5,8—43, Mauersalpeter 22—24. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 88. 400—04, Aug. 1948. Staatl. Chem. Untersuchungsanst., München.) GRAU. 4675

Leonard Karel und Bertram J. Meyer, *Die Wirkung verschiedener schwefelhaltiger Verbindungen auf die Toxizität von α-Naphthylthioharnstoff (Antu) bei Ratten*. In einer vorangegangenen Veröffentlichung (C. 1948. E 1111) wurden nur Kaliumjodid u. Cystein bei der experimentellen Antu (I)-Vergiftung prophylakt. wirksam gefunden. Diese Unters. wurden in der vorliegenden Arbeit auf folgende schwefelhaltige Verbb. ausgedehnt: Hydro-sulfosol (II) (enthält Sulfhydrilgruppen u. Pentathionat an Polysulfide u. Thiosulfate gebunden u. liegt in wss. Lsg. vor), Tert. Butyl-(III), N-Amyl-(IV), Tert. Dodecyl-(V) u. Benzyl-(VI) mercaptan. Ferner 2-Methylmercaptoäthanol (VII), Thiodiglykol (VIII), 1,2-Bis-(2-oxy-1-thioäthyl)-äthylene (IX), Bis-(2,2'-oxyäthylmercaptoäthyl)-sulfid (X) u. Na-di-

äthylthiocarbamat (XI). Dazu *Rutin* (XII) u. *Na-Salicylat* (XIII) in Anbetracht der Wrkg. auf die Kapillardurchlässigkeit, u. ferner *5-Jodacethylsalicylsäure* (XIV). Zur I-Vergiftung wurden meist 2 LD₅₀ intraperitoneal gegeben. XII, XIII u. XIV waren ohne Wrkg. auf die Vergiftung (500 mg/kg 24 Std. vor Versuchsbeginn; 300 mg/kg; 150 mg/kg 48 Std. vor Versuchsbeginn). II, XI, VII, IX, X waren wirkungslos. VIII war etwas wirksam. (Dosis 2 cm³/kg). Von den Mercaptanen wurden äquimol. Mengen bezogen auf 0,5 cm³ V gegeben. Eindeutige Verzögerung des Eintritts der Vergiftungssymptome u. des Todes konnte durch III, IV u. VI erreicht werden. Verringerung der Mortalität erzielte man mit III u. IV von 77% auf 30% bzw. von 85% auf 50%. Prophylakt. gegeben (1 Std. vor Versuchsbeginn) verringerte die einmalige Dosis von 0,5 cm³ IV die Mortalität von 70% auf 20%. Unterteilung der IV-Dosis zeigte keine bessere Wirkung. Auch bei Verabreichung von 5—10 LD₅₀ I verringerte IV die Mortalität deutlich. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 414—419. Aug. 1948. Toxicol. Sect., Med. Div., Army Chem. Center, Md.)

HOHENSEE. 4675

Alfred Farah und George Maresh, *Einfluß der Sulphydrylverbindungen auf die Diuresis und die renalen und Herzkreislaufveränderungen, die durch Mersalyl verursacht wurden*. Die diuret. Wrkg. von *Mersalyl* (I) nach intravenöser Verabreichung kann bei Hunden u. Kaninchen durch *BAL* (1/2 Mol *BAL* auf 1 Mol I) unterbunden werden. *Cystein* u. *Glutathion* vermindern die diuret. Wrkg. von I nicht, schützen aber das Herz vor der tox. Wrkg. von I oder lassen den schon vorhandenen Herzeffekt abklingen, ohne die Diurese zu hemmen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 73—82. Jan. 1948. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Pharmac.)

KUNZMANN. 4675

Bernard P. McNamara und Stephen Krop, *Bemerkungen zur Pharmakologie der Isomeren von Hexachlorcyclohexan*. Isomere des *Hexachlorcyclohexans* besitzen intravenös bei Kaninchen verschied. tox. Wirkung. Die auffälligste Wrkg. des γ -Isomeren (I) ist die Stimulation des Zentralnervensystems. β - u. δ -Isomere wirken depressor. auf das Zentralnervensyst. β u. δ wirken bei Kaninchen u. Hunden antagonist. zu I. I bewirkt ein „Grand Mal Typ“ beim Elektroencephalogram, Bradycardie u. Blutdruckerhöhung beim curarisierten Hund. *Atropin* blockiert die Bradycardie, aber nicht den Pressoreffekt. Beim pentobarbitalisierten Hund erzeugt I keine Änderung im elektroencephalograph. Bild, aber Bradycardie u. Blutdrucksenkung; *Atropin* verhindert die Bradycardie, aber nicht die Blutdrucksenkung. *Yohombinhydrochlorid* verhindert die Butdruckerhöhung durch I, ohne die zentrale Wrkg. zu blockieren. *Dibenzylchloräthylaminhydrochlorid* (*Dibenzamin*) war in dieser Hinsicht weniger wirkungsvoll. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 140—46. Februar 1948. Maryland, Army Chem. Center, Med. Div., Pharmac. Sect.)

KUNZMANN. 4675

Bernhard McNamara und Stephen Krop, *Behandlung akuter durch γ -Hexachlorcyclohexan erzeugter Vergiftung* (vgl. vorst. Ref.). *Pentobarbital* (I) u. *Phenobarbital* (II) [Veronalderivv.] schützen wirksam gegen akute orale u. intravenöse Vergiftung durch γ -Hexachlorcyclohexan (III) bei Hunden u. Kaninchen. Das δ -u. vielleicht auch das β -Isomere wirken antagonist. zu III bei den zentralen Wrkngg., sind aber I u. II in der entgiftenden Wrkg. gegen III unterlegen. *l-Inosit*. besitzt gegen III wenig Schutzwirkung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 147—52 Februar 1948. Maryland, Army Chem. Cent., Med. Div.)

KUNZMANN. 4675

N. L. Corkill, *Die giftige wilde Yamwurzel von Dioscorea dumetorum pax als Nahrungsmittel bei Hungersnot im Anglo-ägyptischen Sudan*. Im Sudan wurden 1938, als die Ernten durch Heuschrecken vernichtet wurden, wilde Knollen u. Wurzeln als Nahrung verwendet, am meisten die Yamwurzel von *Dioscorea dumetorum Pax*, die wahrscheinlich das Alkaloid *Dioscorin* enthält. Da zahlreiche Vergiftungen auftraten, gingen die Eingeborenen zu einer Behandlung der Wurzeln über, bei der durch Kochen, Schalen u. Wässern das wasserlös. Alkaloid entfernt wurde. (Ann. trop. Med. Parasitol. 42. 278 bis 287. Dez. 1948. Liverpool, School of Tropical Med.)

EBERLE. 4675

H. Franke, W. Krauland und E. Ruckenstein, *Vergiftungen durch nitrose Gase aus Sprengbomben*. (Ein klinisch-röntgenologischer und anatomischer Beitrag.) Beschreibung der klin. Symptomatik, des Verlaufs u. der Therapie v. 10 Personen, welche im Luftschuttkeller vergiftet wurden. Über die patholog.-anatom. Veränderungen wird berichtet (Sektionsbefund). (Schweiz. med. Wschr. 78. 256—60. 20/3. 1948. Innsbruck, Univ., Chirurg.-Med. Klinik, Inst. f. gerichtl. Med.)

HOHENSEE. 4675

H. Chiodi, *Die Wirkung von Blei auf die Bilirubinämie und die Resistenz der Erythrozyten des Hundes*. Bleivergiftung (1,09—3,2 mg/kg täglich) führt zur Hämolyse mit vermehrtem indirektem Bilirubin u. Hämösiderose. In einigen konnte auch Ikterus u. direktes Bilirubin gefunden werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1565—66. Dez. 1948. Buenos Aires, Inst. de biol. et de méd. exp.)

HOHENSEE. 4675

A. Prader, Zum Hämoglobin- und Cytochrom-c-Stoffwechsel bei der experimentellen Bleivergiftung. Beitrag zur Kenntnis der Wechselwirkung zwischen Hämoglobin und Zellhäminen. Mangelhafte Fe-Verwertung bei der Pb-Vergiftung durch Hemmung der Hb-Synth. u. anderer Fe-Porphyrinverb. veranlaßte d. Unters. der Hb- u. Cytochrom-c-(I)-Werte an 15 Kaninchen. Die Tiere erhielten: Serie 1 (3 cm³ Pb. subacet. sol. 17% Pb) tgl. 8—15 Tage; Serie 2 (2,5 cm³ der Pb. subac. Lsg.) 16—23 Tage; Serie 3 1 cm³ tgl. 3 Wochen, danach 2,5 cm³ tgl. weitere 3 Wochen peroral im Futter. Es ergab sich eine unveränderte I-Synth., in der Serie 3 waren die I-Mengen sogar bis 141% erhöht (Muskulatur). Der Fe-Mangel bei der Hb-Synth. hat ein Analogon in der Infektanämie. Die I-Vermehrung ist in diesem Zusammenhang gesehen keine spezif. Rk. bei der Pb-Vergiftung, sondern eine allg. Rk. bei Gewebsanoxie. (Schweiz. med. Wschr. 78. 273—76. 27/3. 1948. Lausanne, Med. Univ.-Poliklinik.) HOHENSEE. 4675

Erich Beintker, Zu der Arbeit von Richard Haubrich: Mitteilung eines Falles von Herzwandaneurysma nach akuter Bleivergiftung. Bemerkungen zu der Arbeit von HAUBRICH (C. 1948. I. 608). Nach krit. Durchsicht des gesamten Materials kommt Vf. zu dem Schluß, daß in dem beschriebenen Fall keine Pb-Vergiftung vorgelegen hat. (Klin. Wschr. 26. 473—74. 1./8. 1948.) DOSSMANN. 4675

Léon Binet, Georges Wellers und Jacques Dubrisay, Untersuchungen über die Blausäurevergiftung und die Wirksamkeit des Natriumtetrathionats als Antidot. Als dosis letalis für ausgewachsene Ratten wurden 15 mg/kg KCN (I) subcutan ermittelt. Bei gleichzeitiger intraperitonealer Injektion von 200 mg/kg Na₂S₄O₆ (II) überlebten 100% der Versuchstiere die 2fache, 85% die 3fache, 0% die 4fache tödliche I-Dosis. Letztere überstanden 30% der Tiere, wenn 400 mg/kg (II) verabfolgt wurde. Der kurative Effekt des Na₂S₂O₃ (III) war etwas schwächer: nur 93 bzw. 80% der Tiere überlebten die 2- bzw. 3fache dos. let. von (I), wenn gleichzeitig 250—400 mg/kg (III) injiziert wurden; die 4fache dos. let. wirkte auch bei 500 mg/kg (III) ausnahmslos tödlich. — Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß die Wrkg. von (II) auf dem Umwege einer Überführung in (III) zustandekommt. Als Wirkungsmechanismus wird eine Oxydation des red. Glutathions zu GS—SG durch (II) angenommen, das dann mit KCN zu GSCN + GSK reagieren soll. Die Menge des vorhandenen GS—SG bzw. des oxydierbaren G.SH würde damit zum begrenzenden Faktor für die entgiftende II-Wirkung. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1941—44. 14/6. 1948.) HOLTZ. 4675

K. Seelkopf und R. v. Werz, Über die Rolle der Kohlensäure bei der Sauerstoffvergiftung. Zur Entscheidung der für die Pathogenese der O₂-Vergiftung wichtigen Frage, ob der Sauerstoff direkt oder indirekt über die sich anhäufende Gewebs-CO₂ (Theorie v. CAMPBELL) die Vergiftungserscheinung auslöst, haben Vf. die Vergiftung im Tierexperiment bei O₂-Überdruck mit 5 ata u. die reine CO₂-Vergiftung verglichen u. auch die O₂-Vergiftung bei 1 at berücksichtigt. Sie haben außerdem den Einfl. von Alkali- u. Säurezufuhr auf die O₂-Vergiftung geprüft u. kamen bei der Auswertung der Unters. zu folgender Deutung: Trotz der verschied. Entstehungsweise der beobachteten CO₂-Stauung erfolgt der Tod sowohl bei hohem wie niedrigem O₂-Druck letzten Endes gleicherweise durch die CO₂-Vergiftung. Für diese Auffassung spricht nach Ansicht der Verf. auch die Beobachtung, daß die Meerschweinchen bei 5 at O₂-Überdruck u. vorhergehender Alkalizufuhr eine längere Lebensdauer haben. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 351—66. 1948.) GOHR. 4675

F. Pharmazie. Desinfektion.

W. Carl Kelley, Die Verwendung eines mikrokristallinen Waxes zum Polieren von Tabletten. I. Mitt. Allein als Poliermittel für Tabletten eignete sich Bareco-Wachs 170, (I) das aus Erdöl gewonnen wird, nicht. Als zweckmäßig erwies sich eine Mischung aus gleichen Teilen Carnaubawachs (II) u. I oder aus 75% I mit 25% II. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 37. 253—54. Juni 1948.) NEUWALD. 4766

Kurt Meyer, Die Früchte der Gummipflanzen Kok-, Krim- und Tau-Saghyz. Beschreibung u. Abb. der Samen. (Pharmazie 3. 324—27. Juli 1948. Weißenfels/Saale.) HOTZEL. 4782

E. G. Beinhart, Neue Quelle für Nicotin. Es wird auf die nicotinliefernde Pflanze *Nicotinia rustica* hingewiesen. (Forecast 10. 258. Juni 1948.) BOYE. 4782

W. Hecht, Neuere Arbeiten über den Einfluß von Klima und Boden auf die Gehaltsschwankungen bei Arzneipflanzen. Übersicht über Arbeiten aus der Schule des Züricher Pharmakognosten FLÜCK aus den Jahren 1936—1947 u. des Verfassers. (Scientia pharmac. 16. 13—17. 1948.) NEUWALD. 4782

Ibrahim R. Fahmy und Ismail A. Abdel-Latif, Eine vergleichende Studie über die in Ägypten wachsenden Salix-Species. Die ägypt. Salixarten *Salix babylonica* L., *Salix*

Safsaf Forsk. u. *Salix tetrasperma* Roxb. wurden botan. u. chem. untersucht. Der Bitterstoff der Rinde u. Blätter wurde in krist. Form isoliert u. ist mit Salicin ident.; Geh. etwa 0,1—0,5%. Über 3 Jahre alte Rinde enthält meist kein Salicin mehr. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 37. 276—83. Juli 1948. Cairo, Ägypten, Fouad I Univ., Coll. of Pharmacy, Pharmacognosy Dep.)
SCHMERSAHL. 4782

E. F. Heeger, *Polygonum Hydropiper L., Wasserpfeffer-Knöterich*. Pharmakognost. Betrachtungen, Botanik, Anbau, Schädlinge u. Verwertung der Pflanze (als Gewürzkräut.) (Pharmazie 3. 42—43. Jan. 1948. Leipzig O 39.)
KALIX. 4782

Ludwig Kroeber, *Polygonum Hydropiper L., Wasserpfeffer, Scharfer Knöterich*. Geschichte der Anwendung, Pharmakologie, Chemie u. therapeut. Wrkgg. von Wasserpfeffer. Er wirkt hauptsächlich blutstillend u. wird bes. in der Gynäkologie in größerem Umfange verwertet. Außerdem können Wasserpfefferpräpp. in vielen Fällen an Stelle von *Secale cornutum* u. *Hydrastis canadensis* mit Erfolg angewandt werden, wo diese versagen. Das wirksame Prinzip ist jedoch beim Wasserpfeffer ein anderes, als bei den genannten Pflanzen u. noch unbekannt; jedenfalls ist es noch unsicher, ob die von RADEMACHER als Polygonumsäure bezeichnete, der Gerbsäure ähnliche Verb. als solche anzusehen ist. Die chem. Analyse ergab die Ggw. von Ameisen-, Essig-, Baldrian-, Äpfel-, Mellissin-, Gallus- u. Gerbsäure, sowie von KNO_3 , Phytosterin, Glucose, Fructose, einem unbeständigen äther. Öl u. einem pharmakol. unwirksamen Alkaloid, ferner von einem noch nicht identifizierten Glykosid u. Bitterstoff. 16 Literaturzitate. (Pharmazie 3. 43—45. Jan. 1948. Neuhaus-Schliersee, Oberbay.)
KALIX. 4782

G. Dordi, *Der Alkaloidgehalt und die pharmakologische Wirkung der Aconitwurzel in Beziehung zur Höhenlage*. Verschied. Unterrs. machen einen Einfl. der Höhenlage auf die Ausbildg. der Wirkstoffe wahrscheinlich, wenn sich die Pflanzen auch in dieser Hinsicht sehr verschied. verhalten. Es werden Forschungsergebnisse über Abhängigkeit des Alkaloid(I)-Geh. bei *Aconitum* von bestimmten Faktoren, bes. der Höhenlage, mitgeteilt, in erster Linie von Miss. Marangoni, Universität Pavia, an die Vf. teilweise anschließt. Wurzeln von *Aconitum napellus*, gesammelt in den Voralpen von Como in 350 m, 1000 m u. 1600 m Höhe, wurden nach geeigneter Vorbehandlung getrocknet u. ihr Aschen- u. I-Geh. in Abhängigkeit von der Höhe studiert. Die Methoden zur Best. der Gesamt-I u. des *Aconitins* sowie zur biol. Best. der kleinsten letalen Dosis beim Meeresschweinchen u. der kleinsten wirksamen Dosis werden beschrieben. Der Aschengeh. war bei alten Wurzeln größer als bei jungen, blieb bzgl. zur Höhe aber unverändert, während der W.-Geh. mit steigender Höhe unabhängig vom Alter abnahm. Der Gesamt-I-Geh. nahm im allg. mit steigender Höhe ab, wobei bis zu 100 m junge Wurzeln I-reicher waren als alte, darüber umgekehrt. Aconitin nahm absol. u. relativ zu den anderen I ab, was bei großer Höhe für alte Wurzeln aber nicht mehr galt, da bei diesen ab 1000 m der relative I-Geh. wieder anstieg. Dieses gestattet Rückschlüsse auf die Bldg.-Weisen der I. Tierverss. ergaben Abnahme der Toxizität mit steigender Höhe u. verändertes Verh. über 1000 m entsprechend der chem. Analyse. Infolge der großen Veränderlichkeit des I-Geh. in Abhängigkeit von äußeren Faktoren (Klima) empfiehlt Vf. Sammeln der Aconitwurzeln in mittleren Höhenlagen u. weist auf die Notwendigkeit einer exakten chem. u. pharmakol. Kontrolle hin. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 154—58. April/Juni 1948.)
v. GZYCKI. 4782

Jan Buchniecek, *Colchicin in den reifenden Samen der Herbstzeitlose*. Die Menge Colchicin im reifen Samen der Herbstzeitlose schwankt zwischen 0,60—1,23%. Eine quantitative Überprüfung der Verhältnisse in der Zeit vom 19. Mai bis 7. Juli 1948 ergab eine allmähliche Gewichtszunahme der frischen Samen von 13,4 auf 50,0% des gesamten Fruchtgewichts, während das bei 55° ermittelte Trockengewicht ganzer Samen von 18,6 auf 64,5%, das bei 110° bestimmte Trockengewicht gemahlener Samen von 13,5 auf 57,3% der Geh. an Mineralstoffen von 0,39 auf 1,42% u. der Geh. an Colchicin von 0,24 auf 0,52%, berechnet auf das Gewicht frischer Samen, stieg. Der Fettgeh. steigt während der Reifezeit auf das 7fache. Der Geh. an Colchicin wird weder durch Trocknen im Vakuum bei niedriger Temp., noch im Thermostaten bei 100° beeinflusst. (Časopis českého Lékárnictva, vědecká Příloha 61. 125—30. 1948. Inst. f. allg. Biologie der Palacký-Univ., Olmütz.)
STEINER. 4782

H. Diacono und V. Massa, *Eine neue Pektinquelle: Opuntia vulgaris Mill. Hämostatische Eigenschaften dieses Pektins*. Von der in Tunisien vorkommenden Pflanze werden 2 kg frische Stengel zerkleinert u. mehrmals mit kaltem W. gewaschen. Material zu Brei verreiben, mit 4000 cm³ W. mischen, 3 Std. auf 90° erwärmen, auspressen u. Lsg. filtrieren, Rückstand mehrmals 3 Std. mit 3000 cm³ W. auf 90° erwärmen u. erhaltene Lsg. zusammen mit der obigen im Vakuum einengen u. zum Rückstand 95%ig. A. geben, bis die Lsg. 70%ig ist. Den erhaltenen Ca-Mg-Pektat-Nd. abfiltrieren, in W. lösen u. durch A. erneut fällen; 14 g reines Pektat (I). Veraschung des näher beschriebenen I (1 g) liefert

202 mg Asche mit 10,5% Ca u. 1,06% Mg. 5 g I in 1000 cm³ heißem W. lösen, 5 g Oxalsäure zugeben, Nd. abfiltrieren, zum Filtrat 3000 cm³ 95%ig. A. geben; Nd. von 4,009 g *Pektinsäure* (II) mit 0,78% Asche. Die nähere Unters. der II beweist deren Konst. als Polygalakturonsäure. Die Überprüfung der antihämorrhag. Eigg. der I-Lsg. zeigen Überlegenheit gegenüber bisher untersuchten I-Lsgg anderer Herkunft, was mit dem hohen Ca-Mg-Geh. der vorliegenden I-Lsg. erklärt wird. Eine industrielle Verwertung der genannten Kakteenart wird vorgeschlagen. (Ann. pharmac. franç. 6. 457—61. Sept./Okt. 1948. Tunis, Inst. des Hautes-Études, Labor. de Biol. appl. et de Pharmacol.)

H. P. FIEDLER. 4782

Erik Bové Christensen, *Über nichtwässrige organische Lösungsmittel für Injektionslösungen*. (Vortrag.) Es werden allg. Voraussetzungen u. einige spezielle Fälle der Verwendung nichtwäss. organ. Lösungsmittel in der klin. Praxis behandelt. Öllsgg. u. -Suspensionen (z. B. von Campher, lipoidlös. Vitaminen u. Hormonen, Bi-Salzen u. ähnliches) werden nur kurz gestreift. Eingehender wird der Fall eines in W. schwerlös. Stoffes, der in einem mit W. mischbaren Lösungsm. injiziert wird, diskutiert; z. B. Nitroerythrit (I), der bei Adrenalinvergiftung zur Anwendung kommt. In diesem Zusammenhang wurde eine Reihe von grundsätzlich in Betracht kommenden Lösungsmm. auf ihre Toxizität an Maus u. Kaninchen geprüft. DL₅₀, also die letale Dosis, bei der 50% der Versuchstiere innerhalb 24 Std. nach der intravenösen Injektion sterben, war bei der Maus (20 g) in cm³ für Äthyl-lactat (II) 0,03, Äthylenglykolmonoäthyläther (III) 0,07, Glycerindiäthyläther (IV) 0,10, Glycerinmonoacetat (V) 0,10, Äthylenglykol (VI) 0,14 u. Propylenglykol (VII) 0,40; beim Kaninchen (2 kg) liegen die Dosen ca. 100× höher. In der Praxis scheidet II wegen zu großer Toxizität, V, VI u. VII wegen zu geringen Lösungsvermögens für I aus; dagegen lassen sich von IV 20%ig. I-Lsgg. zur Injektion herstellen. IV findet auch bereits im *Campherlylin* LEO u. in der *Campherlösung* HOECHST u. BAYER Verwendung. Glycerin erweist sich bei Injektion als ziemlich toxisch. In einer Tabelle werden Literaturangaben über die Toxizität weiterer Glykol- u. Glycerin-Derivv., einiger Ester u. N-substituierter Acetamide zusammengestellt. Durch geringe Toxizität fallen auf außer 1,2-VII-Polyäthylen glykole (Mol.-Gew. 1000—1500), wasserlös., wachsartige Stoffe (Carbowax), sowie das von BAYERS Luminallsg. her bereits bekannte N-Methylacetamid (VIII). Der Einfl. des Lösungsm. auf die Resorption des wirksamen Stoffs wird an einigen Beispielen bes. hervorgehoben: so ruft Luminal in VIII am Kaninchen einen 2 Tage anhaltenden depressiven Zustand hervor, während Luminal-Na in W. tiefe, nach 1 Tag völlig überwundene Narkose ergab; ferner zeigte Benzokain in VII außerordentliche protahierte Wirkung. (Arch. Pharmac. og Chem. 55 (105) 18—24. 17/1. 1948. Kopenhagen, Bispebjergs Krankenhaus-Apotheke.)

FRANKE. 4786

F. O. Walter Meyer, *Physikalisch-chemische Grundlagen der Emulsionen*. Allgemeine Übersicht. (Dtsch. Drogisten-Ztg. 3. 205—09. Sept. 1948.) WILBORN. 4786

Harold Deane und **William Mitchell**, *Die Herstellung von Trockensextrakten aus Cascara und Krameria*. Inhaltlich ident. mit der C. 1948. E. 951 referierten Arbeit. (Ind. Chemist 24. 583—85. Sept. 1948.) HOTZEL. 4790

George D. Curts, *Ein verbessertes Verfahren zur Extraktion von Phlorrhizin*. Frische zerkleinerte Wurzelrinde des Apfels wird mit kochendem W. extrahiert. Nach dem Abkühlen u. 24 Std. Stehen fällt manchmal bereits unreines Phlorrhizin (I) aus; sonst wird die Lsg. unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft u. der Rückstand mit heißem Äthylacetat extrahiert. Nach dem Eindampfen wird durch Zusatz von Chlf. das unreine I gefällt. Harzige Verunreinigungen können durch Behandeln mit Ae. entfernt werden. I wird mit Aktivkohle in heißer wss. Lsg. gereinigt. F. des wasserfreien I 158° (unkorr.). (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 37. 243. Juni 1948. Columbus, Ohio, USA, Univ. Coll. of Pharmacy.) NEUWALD. 4790

E. Soos, *Ein Beitrag zur Frage der Herstellung und Haltbarkeit des Infusum Digitalis*. Bei Verwendung stabilisierter u. standardisierter Folia Digitalis erhält man vollwertige Infuse, wenn mittelfein gepulverte Droge nach dem Anreiben mit W. u. Quellung entweder kalt oder höchstens 10 Min. im ad. W.-Bad ausgezogen wird. Ein derartiges Infus (eventuell mit Zusatz von 10% A.) behält für einige Tage seine volle Wirkung. Diese wurde sowohl biol., als auch chem. (Soos, Scientia pharmac. 16. [1948.] 29.) geprüft. (Scientia pharmac. 16. 65—72. 1948. Pharmakognostisches Inst., Univ. Wien.) NEUWALD. 4790

K. Pedersen-Bjergaard, *Probleme im Zusammenhang mit der Herstellung von Augentropfen*. Vortrag beim 1. Nord. Krankenhausapothekertreffen in Kopenhagen, Sept. 1947. Schmerzempfindungen beim Einträufeln von Augentropfen (I) rühren meistens davon her, daß sich die Zus. der I hinsichtlich des osmot. Drucks u. des p_H zu stark von der Tränenfl. (II) unterscheidet. Beide Größen wurden bei 10 gesunden Personen nochmals exakt bestimmt. Die osmot. Konz. (in % NaCl) der II war 0,90 (Serum 0,86), das

p_{H} 8,22—8,24 (colorimetr. bzw. elektrometr. mit Glaselektrode). Ein 3. Faktor der Schmerzwrkg. ist das Verhältnis zwischen freier Alkaloidbase u. Alkaloidion, wovon wahrscheinlich erstere in erster Linie schmerzverursachend ist. Bei den p_{H} -Werten 4,0; 6,8; 7,4; 8,0 u. 9,0 ist z. B. der %-Geh. an freier Base bei Atropin 0,0002, 0,1; 0,6; 2,2 u. 18,3, bei Pilocarpin 0,1447,1; 78,1; 93,4 u. 99,3. I sollen also isoton. sein u. das durch Pufferung erreichte p_{H} das bestmögliche Kompromiß zwischen Haltbarkeit u. Schmerzfreiheit darstellen. An Antiseptica haben sich am besten bewährt Phenylmercurinitrat 1:100000 u. Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid 1:50000. (Arch. Pharmac. og Chem. 55 (105). 86—91. 28. Februar 1948. Krankenhausapotheke Bispebjerg, Kopenhagen.)

FRANKE. 4790

Orvar Carlsson und Åke Albinsson, *Einige oxydchemische Dentalpräparate*. Zusammenfassende Betrachtung physikal.-chem. Anforderungen an Präpp. für verschied. Zwecke. Thermoplast. Abdruckmassen (I) aus Harz mit Weichmachern und Füllmitteln, auf Erweichungstemp. erhitzt, erkalten auf dem Zahn hart oder elastisch. Abdruckpasten (II) a) aus Harzlg. in Nelkenöl, b) aus ZnO u. nichttrocknendem Öl; dickfl. Mischung aus IIa + b außerhalb des Mundes etwa 10 Min. weich, erstarrt im Munde binnen 2—3 Min.; geringere Schrumpfung als I. Abdruck dient als Form für Amalgammodell des Zahns, auf dem das Wachsmmodell der Krone aufgebaut wird. Modell wird in mit W. angerührte Einbettm. (III) gedrückt, diese auf 750° erhitzt; Wachs verbrennt, verbleibendes Loch in Form der Krone wird mit Gold ausgegossen. Goldschrumpfung von Erstarrungs- zu Raumtemp. mit 1,2—1,5% muß III durch Ausweitung kompensieren, durch Hitzeausdehnung, Vol.-Änderung der Komponenten (β- in α-Cristobalit bei 230°), Zusatz von NaCl, Oxal-, Wein-, Citronensäure u. deren K-Salzen. Gebräuchliche Zuss. für III 0,5 (Teile) NaCl 30 Gips u. 70 Cristobalit. — Befestigungszement = Phosphatzement aus ZnO, gesintert bei 1400—1500°, feingemahlen, mit verd., mit Al-, Zn- oder Mg-Phosphat gepufferter H_2PO_4 verrührt. Erstarrt schneller, je höher W.-Gehalt Füllungs-zement (IV) = Silikat-zement, Pulver aus Schmelze von NaF, Quarz, Al_2O_3 , mit verd. H_2PO_4 verrührt, soll in 5 Min., zu heller transparenter Füllung erstarren. Druckfestigkeit mindestens 1200 kg/cm² (vgl. Beton 350 kg/cm²), jedoch ist Biegefestigkeit dann begrenzt. Haltbarkeit gegen Speichel u. Säuren noch nicht befriedigend. Kunstharz statt IV nicht bewährt. (J. Arvid-Hedvall Festschrift 1948. 93—96. 18./1.)

GABEL. 4798

Adolf Knappwost, *Über die vermeintliche Schädlichkeit des in der Zahnheilkunde verwendeten Kupfers, seiner Legierungen und Verbindungen*. Cu wird in Form von Cu-Amalgam, korrosionsfesten Edelmetallamalgamen u. desinfizierenden Zementen in der Zahnheilkunde zur Anwendung gebracht. Die dabei in die Mundhöhle gelangende Cu-Ionen-Menge ist klein gegen die mit der Nahrung aufgenommenen (10 mg CuSO_4/Tag). Im übrigen ist Cu ein physiol. notwendiger Bestandteil der menschlichen Nahrung. Seine Toxizität ist relativ gering u. liegt zwischen der des As_2O_3 u. des NaCl. Rechner. wird ermittelt, daß der katalyt. Einfl. der Cu-Ionen auf die Ascorbinsäure-Oxydation vernachlässigbar ist. Das in der Zahnheilkunde verwendete Cu in Form seiner Legierungen führt weder direkte noch indirekte Schädigung des menschlichen Körpers herbei, wenn keine Brücken oder größeren Prothesenteile aus dem ungeeigneten Messing hergestellt werden. (Dtsch. zahnärztl. Z. 3. 883—88. 1/11. 1948. Univ. Tübingen, Zahnärztl. Inst., Abt. f. Werkstoffkunde.)

BRAUCKMANN. 4798

— *Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten*. *Antäovaquin* (ANTÄOGESELLSCHAFT, Dippoldiswalde-Ulberndorf): Fluorpräp. auf Kieselsäuregrundlage mit verschied. Zusätzen. Puder u. Tabletten. — *Esindal* (CHEM. FABRIK WEISSIG bei Dresden): Seifenartiges Prod. aus Naphthensäuren zur Krätzebehandlung. — *Fermidpräparate* (BAUMGÄRTEL & Co., Marktredwitz): Proteolyt. Fermente aus Schimmelpilzen u. Sulfonamid. Zur Wundbehandlung u. bei eiternden Prozessen. Salbe, Puder. — *Gerana-Präparate* RUDOLF THEILIG, Gera): *Gerana-Stoffwechselfalz*: Na_2SO_4 , MgSO_4 , NaHCO_3 , Natrium subsulfurosum, Oleum Menthae, Oleum juniperi, Oleum Thymi. — *Gerana-Wurmliquid*: Liquor Aluminiumi aceticum, Na_2SO_4 , Oleum Menthae u. Zucker. — *Geranol*: Antidiarrhoicum aus Eichenrinde, Bolus, Carbo u. Gerbsäure. — *Nervogeran*: Decoctum valerianae, KBr, Oleum Menthae. — *Jodermol* (BYK-GULDENWERKE, GmbH., Oranienburg): Alkoh. Lsg. komplexer Br-Rhodansalze. Wundantisepticum. — *Lacuprin* (Dr. MADAU & Co, Radebeul): Extrakt aus Echinacea purpurea mit Zn-Verbb., Anwendung lokal bei Diphtherie. — *Mycardon* (BYK-GULDENWERKE, Abteilung Lomberg GmbH., Konstanz): Tabletten mit 0,1 (g) Euphyllin, 0,0005 Nitroglycerin, 0,03 Papavdyrin u. 0,02 Phenyläthylbarbitursäure. Anwendung bei Angina pectoris. — *Nitrocardiol* (KURT MENDE, Berlin): 0,1%ig. Lsg. von Nitroglycerin. — *Pantosol* (EDUARD GERLACH, Lübbecke (Westf.)): Salzgemisch mit Spurenelementen. — *Partergin* (SANDOZ A.G.): Tropf-Lsg. mit Methylergobasintartrat 0,0075 mg/cm³. — *Spumawurex-Tabletten* (GRUMAPHARM WILHELM GRUNDMANN, Berlin):

Tanacetum, Na₂SO₄, Herba Menthae. Wurmmittel. — *Sulfopur* (WEPHAKO, Aue): S, MgO, Bolus, Talcum. Anwendung bei Akne, Pickeln, Schuppen. — *Szobathy-Aktiv-Schwefel* (Dr. v. SZOBATHY GmbH., Eltville): Bes. gut resorbierbarer S. — *Vasoid E* (HERBERT SCHNAPKA K. G., Bremen): Salbengrundlage. — *Wegol* (WEPHAKO, Aue): Einreibemittel aus Chlf., Campher, NH₃, äther. Ölen. — *Weocardin* (Hersteller wie vorst.): Digitalis lanata, Scilla, Convallaria, Extractum Angelicae, Camphersäure, Baldriansäure, Extrakte aus Hippocastanum u. Crataegus. — Herzmittel. — *Weonal* (Hersteller wie vorst.): Al-Verbb., Phenole, Terpene, Kamillen- u. Salbeiextrakt. Zur Behandlung der Mund- u. Rachenschleimhaut. — *Weovermin* (Hersteller wie vorst.): Wurmtabletten mit Tanacetum, Rosmarin, Thymus, Al-Verbb. u. Terpenen. (Pharmaz. Ztg. 84. 114—17. 1/3. 1948.)

HOTZEL. 4800

— *Neue Arzneimittel. (Nach Angabe der Hersteller). Ansal-Brustwarzensalbe* (WERNER SCHLÜTER GmbH., Hamburg): ZnO, Glykose, Extr. Chamomillae fluidum, Salbengrundlage. — *Amaran-Magentropfen* (HOFA-ARZNEIMITTEL JEHN & HOFFMANN, Gößnitz/Thür.): Potentilla anserina, Angelica, Mentha, Juniperus, Carduus benedictus, Calamus, Tarasacum, Valeriana, Carum carvi, Foeniculum, Absinthium, Millefolium. — *Ashman-Ashman-Inhalat* (Dr. A. WOLFF, Bielefeld): Hypophysenhinterlappenhormone, adrenerg. Stoffe. — *Calendulan-Salbe* nach Dr. Bärner (PETZOLD-ARZNEIMITTEL, Meißen): 3% Calendula. — *Crapin* (VOLLWERK, Bad Sachsa): Extrakte aus Belladonna, Mentha, Picea, Tussilago. Anwendung bei Asthma, Katarrh. — *Cokal* (WERNER SCHLÜTER GmbH., Hamburg): Zucker, Traubenzucker, CaCO₃, Calcium lacticum, phosphoricum, glycerin-phosphoricum, Milcheiweiß, Milchzucker. Zur Ca-Therapie. — *Cokal mit Vitamin A+D* (Hersteller wie vorst.): Zus. wie vorst. + Vitamin A+D. — *Cokal mit Vitamin C*: (Hersteller wie vorst.): Gleiche Zus. + Vitamin C. — *Curapheen* (HANS REINER, Leipzig): o-Oxydiphenyl, Oxydiphenyläther, äther. Öle. Anwendung bei bakteriellen, parasitären u. Pilzkrankheiten der Haut. — *Darsan* (WERNER SCHLÜTER GmbH., Hamburg): NaBr, NaHCO₃, Bismutum salicylicum, Extractum Rhei, Milcheiweiß. Anwendung bei Magen- u. Darmstörungen. — *Dentalus* (NOVA-BITTS GmbH., Dahlen-Sachsen): Na Percarbonat, NaHCO₃, Borax, Phosphat, Chloramin, Netzmittel, Al-Verbb.; Zur Pflege der Zahnprothesen. — *Dermolgeen-Salbe* (HANS REINER, Leipzig): o-Oxydiphenyl, Oxydiphenyläther, koll. ZnO, p-Oxybenzoesäuremethyl ester, äther. Öle, Salbengrundlage. Anwendung bei bakteriellen, parasitären u. Pilzkrankungen. — *Eudroman* (E. DREXLER, Hamburg): ZnO, Harnstoff, Lebertran, koll. SiO₂, Salbengrundlage. Bei Wunden u. Hautleiden. — *Eurheonon* (Hersteller wie vorst.): Rhizoma Rhei, NaHCO₃, koll. SiO₂. Bei Obstipation. — *Fermid* (BAUMGÄRTEL & Co., Marktredwitz/Ofr.): protelyt. Fermente, Harnstoff, Sulfanilamid. Bei infiziösen Hautprozessen. — *Gronomol F* (GRONAU-PHARMA, Hamburg): Salbe mit Al-, Bi-, B- u. Chinolin-Verbb., Anticonzipiens. — *Gronomol M* (Hersteller wie vorst.): Bi- u. Chinolin-Verbb. in Salbenform, Prophylacticum gegen Geschlechtskrankheiten. (Pharmazie 3. 572. Dez. 1948.)

HOTZEL. 4800

— *Neue Arzneimittel. Achillosan* (CHEMIEWERK HAMBURG A. G., Frankfurt/M.): Auszug aus Schafgarbe. Zum Gurgeln, zu Einläufen u. Verbänden. — *Aseptin-Tinktur* (CHEM. FABR. DR. HAHN & Co., Ludwigslust): Aromat. Chloramide mit Phosphatpuffer. Oberflächen- u. Wunddesinfektion. — *Atropin-Tabletten*, „Steiger“ (MAX STEIGER & Co. GmbH., Kitzingen): Geh. 1/2 mg. — *Bellabrom-Tabletten*, „Steiger“ (Hersteller wie vorst.): je 1/2 mg Belladonna-Gesamtalkaloide als Bromide. — *Brand-Mesolan* (MESOPHARMA, Meißen): Salbe mit Lebertran, Borsäure u. essigsaurer Tonerde. — *Bromopez* (CHEM. FABR. FALKENSEE GmbH., Falkensee): Hustensaft mit NH₄Cl, NaBr, Saponin, Extractum Thymi, Zucker u. Geschmacksstoffen. — *Calmanum* (Dr. K. MEYER, Kamen/Westfalen): Adsorbierende Gerbstoffdrogen, Kamille, Pfefferminzkraut, Tabletten. Anwendung bei Durchfall. — *Carbonar-Granulat* (AUERGESSELLSCHAFT, Berlin): Aktivkohle, imprägniert mit 0,02% Ag u. 0,4% Cu/CuO. Anwendung bei infektiösen Magen- u. Darmerkrankungen. Auch als *Carbonartabletten* im Handel. — *Caropomon* (Dr. H. KÖNIG & Co., Lübeck): Präp. aus Äpfeln u. Karotten. Anwendung bei Durchfällen. — *Celactal-Tabletten* (Dr. SCHEPP K. G., Hamburg): Milchsalze u. 5 mg Vitamin C je Tablette. — *Darmstop* (Dr. K. MEYER, Kamen, Westfalen): Adsorbierende Gerbstoffdrogen, Kamille u. Pfefferminzkraut. Tabletten gegen Durchfall bei Tieren. — *Deludent* (DELU-WERK HANS BECKER, Honnef/Rh.): Trioxymethylten, Kamillensextrakt, Salbeixtrakt, Adstringentia, äther. Öle u. „Celluloseester“. Gingivitis, Stomatitis, Parodontitis. — *Delusan* (Hersteller wie vorst.): Seifenhaltiges Desinfektionsmittel. — *Depot-Insulin Vines* (Dr. A. WOLFF K. G., Bielefeld): 40 I. E./cm³. — *Dermiko* (UNICURA GmbH., Hamburg): „Oleo-salicyl-benzoesäure“ in Lsg., zur Behandlung der Trichophytie. — *Dermotan-Salbe* (HERMAL-FABRIK KURT HERMANN, Magdeburg-S.): „Dermotin“, Nafalan, Borsäure, A-Acetat, ZnO, Amylum solani, Talcum, Salbengrundlage. — *Tbc-Diagnostikum forte Dresden* (SÄCHSISCHES SERUMWERK A. G., Dresden): Gleiche

Teile konz. Tuberkelbazillenextrakt u. Salbengrundlage. — *Digicardin* (PHARM-UNION, Berlin-Reinickendorf): 20 g enthalten Folia Digitalis 1,5, Herba Adonis vernalis 0,1 u. Tinctura convallariae 4,0. — *Dorsal-Paste* (FERDINAND H. C. PRINZ, Erichshof): Salicylsäure, ZnO, Proteine u. Salbengrundlage. Anwendung bei Dekubitus, Rhagaden, Ekzemen u. Impetigo. — *Eusal-Salbe* (Hersteller wie vorst.): Al-Aceticotrat. Anwendung bei Wunden, Verbrennungen, Dermatitiden. — *Ferro-Redoxon* (HOFMANN-LA ROCHE & Co Grenzach/Baden): Jede Tablette enthält 0,04 g Ferro-Eisen u. 0,05 g Ascorbinsäure. — A.G., *Fettsalbe Falkensee* (CHEMISCHE FABRIK FALKENSEE GmbH., Falkensee): Adeps lanae, pflanzliche Öle, Paraffin. — *Forminal* (BC BERLIN-CHEMIE GmbH., Berlin): Al-Formiat in wss. Glycerin. Anwendung bei Erkrankungen des Halses u. des Rachens. — *Friginol* (CHEM. FABRIK FALKENSEE GmbH., Falkensee): Frostsalbe mit HCOOH, Hefeextrakt, Glycerin. — *Glycerin-Zäpfchen* (Dr. SIEGMUND & Co., Berlin-Mariendorf): Gelatine, Stearinsäure u. je 1,7 g Glycerin. — *Gynorgan* (ORGAN-CHEMIE H. SCHMIDT, Niederunnersdorf/OL.): Ovarhormon-Präp. mit akt. Kreislaufkomponente. Zur subcutanen u. intramuskulären Injektion. — *Häbrusan-Salbe* (LUDWIG BRUNNER K. G., Bad Homburg): Al-Hydroxyd, Ephedrin, p-Aminobenzoesäureäthylester, Campher. Hämorrhoiden, Analfissuren. — *Häbrusan-Zäpfchen* (Hersteller wie vorst.): Ephedrin, p-Aminobenzoesäureäthylester, Menthol, Al-Hydroxyd, Oleum Chamomillae, ZnO. Hämorrhoiden, Analfissuren. — *HCC-Salbe* (HEINZ HAURY, München): Kontaktinsektizid u. anorgan. Sulfidverbindungen. Scabies u. Pediculosis. — *Hermal-Kindercreme* (HERMAL-WERK KURT HERRMANN, Magdeburg): „Dermotin“, Borsäure, Salicylsäure, Al-Acetat, ZnO, Talcum, Amylum solani. — *Hermal-Wund- und Kinderpuder* (Hersteller wie vorst.): Überfetteter Zinkpuder. — *Homburg 680 D* (CHEMIEWERK HOMBURG A. G., Frankfurt/M.): 1 cm³ = 40 Tropfen = 3 mg Belladonna-Gesamtalkaloide. Encephalitis epidemica chronica, Paralysis agitans, Spasmen, extrapyramidale Erkrankungen. — *Insulin Vincens* (Dr. A. WOLFF K. G., Bielefeld): zu 20 u. 40 I. E./cm³. — *Köpckes Pasta Zinci mollis* (J. J. KÖPCKE, Hamburg 11): Wund- u. Heilsalbe. — *Kontracid* (CHEM. FABRIK FALKENSEE GmbH., Falkensee): Mg-Carbonat. MgO, CaCO₃. Anwendung bei Hyperacidität. — *Kontracid compositum* (Hersteller wie vorst.): MgCO₃, MgO, CaCO₃, Bi-Subnitrat. — *Kresapon* (CHEM. FABRIK Dr. HAHN & Co., Ludwigslust). Kresole gelöst in Mersolat u. mehrwertigen Alkoholen. Feindesinfektionsmittel. — *Lazopeln* (CHEM. FABRIK FALKENSEE, GmbH., Falkensee): Phenolphthalein, MgCO₃, Karlsbader Salz. Abführmittel. — *Lecithin B₁* (PHARMACHEMIE GmbH., Hamburg): je 0,04 g Reinlecithin u. 40 I. E. Vitamin B₁. — *Leo-Kola* (LEO-WERKE GmbH., Dresden): Tabletten aus Samen Colae, Aesculusaponin, MgCO₃ u. Aromaticis. Anregungsmittel. — *Magdeburger Pflaster* (HERMAL-FABRIK KURT HERRMANN, Magdeburg): Pix, Resina Pini, Kolophonium, Campher, Wachs, äther. Öle, Naftalan, Öl u. Paraffin. Zugpflaster. (Pharmazie 3. 479—80. Okt. 1948.)

HOTZEL. 4800

B. Reichert und Ursula Schwebs, *Zur Kenntnis der Sulfonierungsprodukte schneefelhaltiger Schieferöle*. Die als Ersatz für Ammonium sulfoichthyolicum im Handel befindlichen Präpp. *Balingol*, *Piscyol* u. *Neo-Plesiol* entsprechen nicht den Anforderungen verschied. maßgebender Pharmakopoen an derartige Präparate. Die Sulfonzahl nach REICHERT (C. 1943. II. 1901) für verschied. Muster Balingol u. Piscyol betrug nur etwa $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ der des Ichthyols. (Pharmazie 3. 493—495. Nov. 1948.) NEUWALD. 4806

Fritz Scholtz, *Das Hydrosulfit und seine Anwendung*. Die Verwendungsmöglichkeiten der Verb. disulfinsaures Na, (= „Hydrosulfit“), oxymethansulfinsaures Na, sowie der beiden Zn-Salze der Oxymethansulfinsäure werden beschrieben. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 450—51. 15/12. 1948. Hechendorf am Pilsensee, Obb.)

SCHMERSAHL. 4806

Victor Pedersen, *Bemerkungen zu Glutacidum hydrochloridum*. Es werden Hinweise für die Darst. von *Glutaminsäurehydrochlorid* (I) hauptsächlich aus Casein oder Klebereiweiß durch Hydrolyse mit HCl u. Kristallisation des in HCl schwerlös. Prod.) seinen Nachw. u. seine Best. gegeben. Durch Erhitzen im Ölbad bei 180—200° kann I in Pyridoncarbonsäure übergeführt werden. Die Reinigung der letzteren zwecks Identifizierung ist aber infolge der großen Löslichkeit schwierig u. verlustreich. Es wurde daher auf die Titration von I zurückgegriffen. Die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Formoltitration läßt sich auch durch die Nitration ersetzen. I zeigt die Säurekonstanten $ps' = 2,09$, $ps'' = 4,20$ u. $ps''' = 9,80$. Bei Aufnahme der elektrometr. Titrationskurve erweist sich nur die mittlere Dissoziationsstufe als ausgeprägt (zwischen pH 5 u. 8). Bei Anwendung von Bromthymolblau können die beiden stärksten Säuregruppen zusammen quantitativ erfaßt werden. Der Cl-Geh. von I kann nach VOLHARD oder MOHR bestimmt werden; Anwendung von Fluorescein als Indicator ist nicht möglich, da Glutaminsäure den Farbumschlag verhindert. (Arch. Pharm. u. Chem. 55 (105). 185—187. 27. März 1948.)

FRANKE. 4806

M. Schofield, *Die Geschichte des Lebertrans.* Vf. gibt einen geschichtlichen Überblick über die Entw. der Lebertrantherapie, angefangen beim Verbrauch durch die Bewohner Islands, Grönlands u. der nord. Küsten, über den I. Import durch die Hanse, Verwendung als Rheumaeinreibung, innerliche Anwendung, chem. Aufklärung, bis zur Verdrängung des Dorschlebertrans durch Lebertrane anderer Fischarten mit höherem Vitamingehalt. (Pharmac. J. 161 ([4] 107). 406—05. 11/12. 1948.) SCHMERSAHL. 4808

— *Neue DAK-Präparate. I. Guttæ calciferoli ultraconcentratae.* Lsg. von Calciferol (I) in Erdnußöl. 1 g (= 30 Tropfen) enthält 300 000 internationale Vitamin D-Einheiten (E = 7,5 mg I). Kühl u. lichtgeschützt in ganz gefüllten Flaschen aufzubewahren. — 2. *Calciferolum solutum.* durch Verdünnen von 13,3 g des obigen Präp. mit 86,7 g Erdnußöl hergestellt. 1 g 4000 E. Aufbewahrung wie oben. — In einem ergänzenden Abschnitt „Bemerkungen“ von LINDHOLM wird das wichtigste über die neue Behandlung des *Lupus vulgaris* mit großen Dosen I, sowie über neue Behandlungsformen von *Rachitis* („Stoßtherapie“ mit hohen Dosen, z. B. 400 000—600 000 E. I in Abständen von 3 bis 4 Monaten) mitgeteilt. Auf die Vergiftungsgefahr bei Anwendung hoher I-Dosen wird bes. hingewiesen, die Vergiftungssymptome beschrieben u. die Notwendigkeit einer strengen Kontrolle betont (regelmäßige Unters. von Serum-Ca und -P, Blut-Harnstoff u. mikroskop. Urinunters.). (Arch. Pharmac. og Chem. 55 (105). 498—502. 14/8. 1948.)

FRANKE. 4808

Charles J. Salivar, F. Howard Hedger und Ellis V. Brown, *Kristalline Procain-Penicilline.* Zum Zwecke eines länger anhaltenden Penicillinblutspiegels wurden *Penicillin-Procainsalze* hergestellt, die in ölgiger Lsg. zu Injektionen verwendet werden sollten. Vorläufige Vers. hatten auch ergeben, daß in der Tat ein länger anhaltender Blutspiegel damit erreicht werden kann.

Versuche: *Procain-Benzylpenicillin*, $C_{25}H_{38}O_6N_4S \cdot H_2O$. 10 g Benzylpenicillin-Na, gelöst in 10 cm³ W., wird mit einer Lsg. von 7,6 g Procain-HCl in 10 cm³ W. versetzt u. der Kristallisation überlassen. F. 129—130°; $[\alpha]_D^{25} + 173^\circ$ (1% in 50%ig. wss. Aceton). Die Wrkg. gegen *S. aureus* nach der Oxford-Meth. (SCHMIDT u. MEYER, J. Bacteriol. 47. [1944.] 199) betrug 1020 E/mg. *Procain-n-Amylpenicillin*, $C_{27}H_{41}O_6N_4 \cdot H_2O$. Wie vorst. mit n-Amylpenicillin-Na. F. 113—115°; $[\alpha]_D^{25} + 175^\circ$ (1% in 50%ig. wss. Aceton). Wrkg. 983 E/mg. (J. Amer. chem. Soc. 70, 1287—88. März 1948. Brooklyn, New York, Chas. Pfizer & Co., Inc.)

ROTHMANN. 4810

F. O. Gundersen, *Der katalytische Einfluß des Glycerins auf die Penicillinspaltung in wässriger Lösung.* 3. Mitt. 5 verschied. Lsgg. mit 2500 O. E./cm³ *Penicillin-G-Na* (I) in $\frac{1}{30}$ mol Phosphatpuffer mit 0, 10, 20, 30 u. 40 Gewichts-% *Glycerin* (I) zeigten nach 30 Tagen bei 22° einen Titerabfall auf 61, 54, 43, 22 u. 4% des Ausgangswertes. Eine ähnliche mit 50% I bereitete Lsg. war schon nach 20 Tagen titerlos. Hieraus folgt: Größere Mengen von I sind bei der Bereitung I-haltiger Präpp. zu vermeiden. Soweit therapeut. erwünscht, soll der Zusatz 10% nicht übersteigen. (Pharmac. Acta Helveticae 23. 133—35. 30/4. 1948. Zürich, ETH, Pharm. Inst.) C. O. LAUBSCHAT. 4810

— *Neues Verfahren zur Herstellung von Penicillin-Inhalat.* Vf. beschreibt ein von BARRET gefundenes Verf., welches die Herst. von Penicillin-Inhalat auf elektr. Wege ermöglicht. Zu einem Zerfall der relativ unbeständigen Penicillinsalze kommt es bei dem Verf. nicht. Die auf Grund der verwendeten hohen Stromfrequenzen mögliche Bldg. von O₃ oder Stickoxyd kann durch geeignete Anordnung der verwendeten Elektroden auf ein Minimum red. werden. 2 Abbildungen. (Atomes 3. 387. Nov. 1948.)

RANGNICK. 4810

Sol. Roy Rosenthal (unter techn. Mitarbeit von Carol Cantrell und F. W. Piepenbrok), *Konservierung des Calmette-Guérin-Bacillus (BCG) durch Gefrieretrocknung.* Vf. entwickelte eine Meth. zur Konservierung von *BCG-Impfstoff*, die ein stabiles, weißes, pulverförmiges Prod. liefert, das leicht wieder suspendiert werden kann u. ca. 1% Feuchtigkeit enthält. Die Haltbarkeit ist weit größer als bei frischer Vakzine (mindestens 7 Monate). Der Trockenimpfstoff (I) kann in verschlossenen Ampullen bei Raumtemp. aufbewahrt werden. Die Tuberkulindr. beim Meerschweinchen u. die lokalen Rkk. beim Menschen nach Impfung mit I gleichen denen nach Behandlung mit frischer Vakzine. Je 30 mg Suspension von 14 Tages-Kulturen in Sauton-Medium werden mit je 1 cm³ 15%ig. Laktoselsg. verd., unter häufigem Schütteln 3—24 Std. (optimal 5 Std.) stehen gelassen, 1 cm³ in 5 cm³-Ampullen gefüllt u. unter 30° Neigung im CO₂-A.-Bad eingefroren. In einer Vakuumkammer wird bei 0,1 mm Hg, wobei die W.-Dampftemp. zunächst auf höchstens —5° steigen darf, W. absublimiert. Durch Erwärmen wird allmählich in 6 bis 8 Std. die Dampftemp. auf 30°, nach 12—24 Std. auf 34—36° gebracht, dann das Vakuum mit N₂ aufgehoben, worauf der Verschuß der Ampullen erfolgt. (Ann. Inst. Pasteur 75. 209—16. Sept. 1948. Chicago, Sanatorium municipal, Labor. Tice et Clinique; Illinois, Univ., Coll. de Med.)

K. MATER. 4812

Hans Palm, *Tierarzneimittel in der Landpraxis*. Zusammenstellung von 12 Rezepten für die Selbstherst. von Laxantien, Ruminantien u. Kolikheilmitteln durch den Tierarzt. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 363. 31/10. 1948.) KALIX. 4814

L. Rosenthaler, *Weitere Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen*. (Vgl. C. 1950. I. 591). *Ba-Ascorbatslg.* (aus BaCO_3 u. Ascorbinsäure (I) + Baryt-W. → Nd. — Ca-Ascorbat + Kalk-W. oder I + überschüssiges Kalk-W., kalt → allmähliche Trübung, sd. → Nd., offenbar Ca-Ascorbat. — CuSO_4 + I-Lsg., energ. erhitzt → roter Nd., Cu. — I + CuSO_4 + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ → roter Nd. oder rote Färbung. — *Alkalicitrat* + Kalk-W. → Nd. nur bei Kalk-W.-Überschuß, da Ca-Citrat lösl. in Alkalicitratlösung. — Bei der mikrochem. Rk. von *Benzoessäure* mit wssr. Cupriacetat-Lsg. nach VAN ZIJP sicherste Bldg. der blauen Kristalle (neben farblosen Prismen u. grauen Warzen) bei vorsichtigem Erhitzen der Benzoessäure mit halbgesätt. Cupriacetatlösung. — 0,1 g *Pikrinsäure*, gelöst in 8 g W., + 2 g 5%ig. Pb-Acetatslg. → gelber kristallin. Niederschlag. — 0,1 g *Aminosulfonamid*, gelöst in 2 cm³ alkal. CuSO_4 -Lsg., mit 0,01 g Glucose oder Ascorbinsäure oder HCHO) erhitzt → weißer Nd., unlösl. in W. u. A., lösl. in HCl, allmählich lösl. in Ammoniak unter Einw. von Luft-O₂; Bldg. möglich bei Prüfung von Harn, der Aminosulfonamid enthält, auf Glucose mit alkal. CuSO_4 -Lösung. — *Theobromin* unterm Mikroskop + 15%ig. NaOH-Lsg. → keine Einw., bei *Theophyllin* Nadelbüschel. Gleiche positive Rk. bei beiden, wenn vorher mit W. befeuchtet. (Pharmac. Acta Helveticae 23. 211—14. 30/6. 1948. Istanbul, Univ., galen. Inst.) DEGNER. 4880

H. J. Lennartz, *Zur Gehaltsbestimmung von Alkaloidzweistoffgemischen*. Die Gehaltsbestimmungen von Gemischen von Alkaloiden untereinander oder mit anderen organ. Substanzen mittels des Mikroschmelzpunktapp. nach KOFLER nach der Glaspulvermeth. von KOFLER wird beschrieben. Die Fehlergrenze liegt etwa unter 1% bis zu 5%. Bei zersetzlichen u. stark flüchtigen Substanzen, bei Gemischen, deren Komponenten sich in fl. Phase nicht mischen u. bei Substanzen mit weit auseinanderliegenden FF. wird mit Hilfe des Zumischverf. analysiert. Eine große Anzahl von Beispielen u. Diagrammen wird angegeben. (Pharmac. Zentralhalle Deutschland 87. 225—234. Aug. 1948. Ruhpolding.) SCHMERSAHL. 4880

— *Die Untersuchung der Yohimbe-Rinde*. Eine reproduzierbare Meth. zur Best. der Gesamtalkaloide wird angegeben. 2 g gepulverte Droge werden mit 1 g ausgeglühtem Sand u. 2 cm³ 10%ig. NH_3 gemischt, nach 2 Std. Stehen in eine Extraktionsapp. übergeführt u. mehrfach je 1 Std. mit 100 cm³ CHCl_3 (I) extrahiert, bis in einer Probe nach Abdampfen des Lösungsm. sich mit MAYERS Reagens kein Alkaloid mehr nachweisen läßt. Dann wird die Droge erneut mit 0,5 cm³ 10%ig. NH_3 durchgearbeitet u. nochmals mit 50 cm³ I 1 Std. ausgezogen. Aus den vereinigten Auszügen werden die Alkaloide durch Schütteln mit 30 cm³ n. H_2SO_4 entfernt u. das Ausschütteln mehrfach wiederholt. Die Säure wird ammoniakal. gemacht u. wieder mehrfach mit I ausgeschüttelt. I wird abdest., der Rückstand mit wenig absol. A. oder Aceton behandelt, dieses wieder abdest., dann in 0,02 n. H_2SO_4 aufgenommen u. mit NaOH gegen Methylrot titriert. Die Gesamtalkaloide werden als Yohimbin berechnet. (Analyst 73. 309—10. Juni 1948.) FRESENIUS. 4880

Ilona Klára Király, *Untersuchung über das Manna*. Vf. untersucht die Möglichkeiten des Nachw. von Verfälschungen in Manna. Die häufigste Verfälschung mit Stärke oder Dextrose ist an der Häufung der mit J-Lsg. nachweisbaren Stärkekörner, am Verschwinden der durch Fraxin bedingten gelbgrünen Fluorescenz am Quarzlicht, nach der Gärungsmeth. mit dem Saccharometer u. durch den Nachw. der n. in Manna nicht vorkommenden Ionen Ca^{2+} u. SO_4^{2-} zu erkennen. (Gyógyszerész tudományi Értesítő [Acta pharmac. hung.] 22. 9—12. 20/4. 1948. Budapest, Péter Pázmány Univ., Pharmakolog. Inst.) R. K. MÜLLER. 4880

Albert Roux, *Beitrag zur analytischen Untersuchung der Sulfonamide mittels einer Farbreaktion*. Es wird ein Reagens angegeben, mit dem übliche Sulfonamide charakterist. Farbkk. geben. Es besteht aus 10 g Nitroprussidnatrium, gelöst in 100 cm³ W., + 2 cm³ NaOH + 5 cm³ einer n/30 wss. Lsg. von KMnO_4 . Die Beobachtungszeit für die Rk. ist bis zu 10 Min. Das Reagens gibt ähnliche Rkk. auch mit verschied. anorgan. u. anderen organ. Substanzen. (Ann. pharmac. franc. 6. 107—08. Febr. 1948. Grenoble, Hôpital civil.) FRESENIUS. 4880

D. C. M. Adamson und F. P. Handisyde, *Die chemische Gehaltsbestimmung von Aneurin in Tabletten und Ampullenlösungen*. Zur chem. Wertbest. von Aneurin in Tabletten u. Injektionslsgg. wird die modifizierte Meth. von Bessor (C. 1941. II. 78) empfohlen u. der Einfl. verschied. Versuchsbedingungen diskutiert. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 370—76. 1948. Ind. Chemist 24. 582. Sept. 1948.) NEUWALD. 4880

W. B. Emery und A. D. Walker, *Chemische Bestimmung von Streptomycin B (Mannosidostreptomycin)*. (Vgl. C. 1950. II. 1608.) Vff. fanden, daß das von MORRIS (Science

[New York] 107. [1948.] 254) zur Best. von Kohlenhydraten vorgeschlagene Reagens (0,2% Anthron in 95%ig. H_2SO_4) zur Best. von Streptomycin B in Ggw. von Streptomycin A verwendet werden kann, da Glucosamin nicht auf das MORRIS-Reagens anspricht. (Nature [London] 162. 525. 2/10. 1948. Barnard Castle, Durham, Glaxo Labor.)
OHLER. 4880

Raymond E. Horne jr. und Arthur L. Pollard, *Identifizierung von Streptomycin durch Papierstreifenchromatographie*. Filtrierpapierstreifen von 12 mm Breite werden 65 mm oberhalb des im Vers. unteren Endes mit 1 Tropfen der zu prüfenden Lsg. durchtränkt, getrocknet u. in der luftdicht zu verschließenden Kammer mit 3%ig. NH_4Cl -Lsg. entwickelt. Durch offenbar eintretende Aussalzung wird das Streptomycin zum 0,83. Teil der Höhe gehoben, die das Gesamtchromatogramm (etwa 170 mm) einnimmt. Die Streifen werden getrocknet u. hintereinander mit 2nNaOH u. 0,25%ig. α -Naphtholsg. u. 2 Min. später nach den Angaben von SAKAGUCHI mit NaOCl behandelt. Das Streptomycin macht sich hierbei als leuchtend rotes Band bemerkbar. (J. Bacteriol. 55. 231—34. Febr. 1948. Ohio, Cleveland, Western Reserve Univ., School of Med.) C. O. LAUBSCHAT. 4880

W. S. Wise und G. H. Twigg, *Schnelle Methode zur chemischen Bestimmung von Penicillin*. 10 cm³ einer auf pH 8 eingestellten, 30—60 mg = 50—100 000 O. E. Penicillin enthaltenden Lsg. werden mit 5 cm³ 0,05nNaOH, 10 cm³ W., 10 cm³ 10%ig., auf pH 8 eingestelltem H_2O_2 versetzt u. der Überschuß an NaOH mit 0,05nHCl zurücktitriert (Phenolphthalein oder Phenolrot als Indicator). Die Rk. erfolgt momentan u. beruht auf der durch H_2O_2 hervorgerufenen Bldg. einer Carboxylgruppe. (Analyst 73. 393—94. Juli 1948. Epsom, Great Burgh, Res. and Developm. Dep.) C. O. LAUBSCHAT. 4880

Iлона Klára Király und Endre Schwimmer, *Colorimetrische Bestimmung des Gerbsäuregehalts*. Die Farbreaktion der Gerbsäuren mit salzsaurer n. 1000 $FeCl_3$ -Lsg. wird mit dem PULERIC-Photometer (Farbfilter S 57) im Vgl. mit Tanninlsgg. verschied. Konz. colorimetr. verwendet. Da die Farbe sich in der 1. Std. nach der Zugabe verändert, erfolgt die Best. erst nach 1 Stunde. Im Konz.-Bereich von 0,4—4 mg/100 cm³ folgt die $FeCl_3$ -Rk. dem BEER'schen Gesetz u. kann mittels des mol. Extinktionskoeff. (0,4458) ausgewertet werden. (Gyógyszerésztudományi Értésítő [Acta pharmac. hung.] 22. 189—95. 1/12. 1948. Budapest, Péter Pázmány Univ., Pharmakolog. Inst.)

R. K. MÜLLER. 4880

S. Druce, *Ein Beitrag über Chloroform in Hustensäften*. Die Verflüchtigung des Chlf. aus Hustensäften wurde untersucht. Schon beim Flaschenfüllen bis zum Verschießen ist bis 50% verloren. Schraubkapsel Flaschen (mit Korkplatteneinlage) enthielten nach ½-jähriger Lagerung kein Chlf. mehr, aus gut verkorkten Flaschen verflüchtigten sich etwa 15%. Quantitative Best.: In einer Schliffapp. werden 20 cm³ des Musters (bis zu 0,2 g Chlf. enthaltend) mit 40 cm³ A. dest. u. das Dest. in 20 cm³ 15%ig. alkoh. KOH gesammelt, wobei 1 Std. unter Rückfluß gekocht wird. Der Hauptteil des A. wird auf dem W.-Bad verdampft, der Rückstand mit HNO_3 angesäuert u. nach dem Zusatz von 40 cm³ n. 10 $AgNO_3$ 15 Min. stehengelassen. Der Nd. wird abfiltriert u. mit dest. W. gründlich gewaschen. Filtrat u. Waschl. werden vereinigt u. mit n. 10 NH_4SCN -Lsg., Eisenaalaun als Indicator, titriert. 1 cm³ n. 10 $AgNO_3$ -Lsg. entspricht 0,00389 g Chloroform. (Pharmac. J. 161 [4] 107. 420. 18/12. 1949. Atherton bei Manchester, Stotherts Ltd.)

SCHMERSAHL. 4880

Gunnar Blix, *Die Bestimmung von Hexosaminen nach Elson und Morgan*. Zur Überprüfung der Best. wird reines *Glucosaminhydrochlorid* (I) mit Acetylaceton (II) bei 100° behandelt, das gebildete Pyrrolderiv. mit Dimethylaminobenzaldehyd (III) in HCl kondensiert u. die Farbe photometriert. Durch Veränderung der Konz. von I, II u. III u. der Rk.-Zeiten werden die optimalen Bedingungen gefunden. Dabei zeigt sich, daß die üblichen Substanzen aus biol. Material (Serum, Gelenkfl. usw.) nicht störende Färbungen ergeben, sondern daß diese bei der Wrkg. von 2nHCl auf I bei 100° entstehen. Durch geringe Abänderungen in der Ausführung ist es möglich 5—150 γ zu bestimmen. (Acta chem. scand. 2. 467—73. 1948. Uppsala, Univ., Inst. of Med. Chem.)

KLINGMÜLLER. 4880

G. Analyse. Laboratorium.

T. G. Fomenko, *Zur Frage der experimentellen Begründung der Methode zur Entnahme und Vorbereitung der Laboratoriumsproben für die Analyse*. Kritik an der Arbeit von BARYSCHEW (vgl. C. 1947. E. 81) über einige Faktoren, welche die Meth. der Entnahme u. Vorbereitung von Analysenproben beeinflussen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 678—81. Juni 1948.)

N. W. Baryschew, *Zur Frage der experimentellen Begründung der Methode zur Entnahme und Vorbereitung der Laboratoriumsproben für die Analyse*. Erwiderung auf die

v. FÜNER. 5012

Kritik von FOMENKO (vgl. vorst. Ref.). Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 681—86. Juni 1948.) V. FÜNER. 5012

Maurice Déribéré, *Kleine mit Infrarotlampen betriebene Trockenschränke für pharmazeutische Laboratorien*. Es werden 3 Arten von Vorrichtungen zum Trocknen von Proben für pharmazeut. Prodd. zu Analysenzwecken beschrieben. Der Wärmeeffekt wird in allen Fällen durch Infrarotlampen erzielt. Typ 1 ist ein einfacher Schrank mit Vordertür, in die Deckplatte eingelassener Lampe u. verstellbarem Gitterboden; Typ 2 ein Schrank mit 3—5 nebeneinander oben anzuordnenden Lampen mit parabol. Linsen, einem weiträumigen Rost u. darunter liegendem, schubladenförmig ausziehbarem 2. Boden, so daß 2 ausziehbare Trockenetagen mit leicht unterschiedlicher Wärmelage entstehen; Typ 3 ein röhrenförmiger, zweiteiliger drucksicherer Behälter zur Schnelltrocknung im Vakuum von hitzeempfindlichen Proben. Letzterer ist mit 2 Lampen kleinerer Wattzahl ausgestattet, die unter- u. oberhalb der in einer Glasschale befindlichen Probe angeordnet sind; Druckmessung mittels eingebautem Manometer. (Produits pharmac. 3. 61—63. Febr. 1948. Compagnie des Lampes Mazda.) BASFELD. 5022

J. T. Stock und M. A. Fill, *Eine Diaphragmapumpe für Luft und andere Gase*. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. I. 1386 referierten Arbeit. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 282. Juli 1948.) FORCHE. 5026

Ju. L. Margolina und Ss. Ss. Wojtzki, *Apparat zur Bestimmung der Klebrigkeit*. Vff. konstruierten einen neuen App., der in Verb. mit einer analyt. Waage die Zeit bestimmt, die notwendig ist, um die beiden Klebeflächen bei einem bestimmten Gewicht zu lösen. Mit dem App. ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Abreißens von der Klebefläche u. der Dicke der Klebeschicht für Vaseline- u. Ricinusöl ermittelt u. festgestellt worden, daß gleichviscose Fl. verschiedene Klebrigkeit besitzen können, die demnach ein selbständiges Kennzeichen der Fl. ist. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 321—25. März 1948. Inst. für Lederersatz.) R. RICHTER. 5040

A. G. Bogdantschenko, *Über die Analysendauer in chemischen Laboratorien*. Vf. schlägt eine Zeittafel für die einzelnen Arbeitsstufen von Schnellanalysen vor, bes. für die Gußeisen-, Stahl-, Legierungs- u. Schlackenanalysen. Die vorgeschlagenen Zeittafeln sollen den STACHANOW-Laboranten einen Hinweis auf zeitraubende Operationen geben, so daß mit Hilfe einer rationalisierten Methodik eine bessere Organisation der Arbeitsplätze u. eine Verkürzung der Arbeitszeit erzielt werden kann. Andererseits ist die Nichterfüllung der Normen ein Beweis des niedrigen techn. Niveaus der Labor.-Arbeit, der schlechten Organisation u. der Anwendung veralteter Methoden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Labor.] 14. 749—50. Juni 1948.) R. RICHTER. 5050

H. P. Rooksby, *Mikroanalyse durch Beugung von Röntgenstrahlen*. Vf. weist auf die Anwendung der Beugung von Röntgenstrahlen bei mikroanalyt. Unters. hin. Solche Arbeiten sind mit außerordentlich geringen Substanzmengen durchführbar. Es genügen Bruchstücke von Einzelkristallen von einigen Millionstel eines g zur Erzeugung eines brauchbaren Röntgendiagramms. Im allg. wird es sich um die Unters. eines Kristallpulvers nach dem DEBYE-SCHERRER-Verf. handeln. Hierzu genügt eine Probemenge von 0,5 mg. Das Probematerial wird entweder an einem Haar oder Glasfaden befestigt, so daß es einen kleinen Zylinder bildet, oder es wird in einer dünnwandigen Glaskapillare aufgenommen, oder zusammen mit einem Klebstoff aus einem engen Rohr als Vollzylinder ausgestoßen, oder in dünner Schicht auf einem Seidenpapierstreifen mit Kollodium befestigt. Diese Meth. erfordert eine Kamera in Gestalt eines Halbzylinders. Bei der Unters. dünner Oxydfilme auf Metallen nach dem Reflexionsverf. bringt man das Probestück mit seiner Ebene in die Achse der kreisförmigen Kamera u. neigt es um einige Grade gegen den einfallenden Röntgenstrahl. Als Anwendungsbeispiele werden genannt: Unters. von Abscheidungen in Vakuumapparaturen (z. B. beim Evakuieren von Elektronenröhren) u. Schwärzungen auf Kathodenflächen; Nachw. von Cu_2S u. Cu_2O auf Cu-Blech; Identifizierung von MoO_2 auf dem verfarbten Gitter einer Elektronenröhre; Nachw. von $NaWO_3$ neben WO_3 in der beim Einschmelzen von W in Glas auftretenden Oxydschicht. (Analyst 73. 326—30. Juni 1948. Wembley, General Electric Co. Ltd., Res. Labor.) FORCHE. 5052

W. A. Schuschunow und Ju. A. Schljapnikow, *Kinetische Methode der physikalisch-chemischen Analyse*. 3. Mitt. *Kinetik der Reaktion der ternären Na-Pb-Mg-Legierungen mit Äthylchlorid*. (2. vgl. NEIMANN u. SCHUSCHUNOW, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. [1948.] 145.) Es wird die Rk. von Mg-Na-Pb-Legierungen mit Äthylchlorid analyt. untersucht. Der Mg-Geh. der Legierungen betrug bis zu 1%, der Na-Geh. ca. 8—15%. Die kürzesten Inkubationszeiten bei der Bldg. von $Pb(C_2H_5)_4$ werden im Bereich der Verb. NaPb gefunden. Mg-Gehh. bis zu 0,2% verkürzen die Inkubationszeit merklich, durch höhere Mg-Gehh. wird sie verlängert. (Журнал

Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 157—60. Febr. 1948. Gorki, Staatsuniv. u. Wiss. Forsch. Inst. f. Chemie.) REINBACH. 5052

W. A. Schuschunow und S. Sousolkowa, *Kinetische Methode der physikalisch-chemischen Analyse*. 5. Mitt. *Kinetik der Oxydation von binären organischen Systemen*. (4. vgl. NEIMANN u. SCHUSCHUNOW, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. [1948] 161; 3. vgl. vorst. Ref.) Die erhöhte Rk.-Fähigkeit intermetall. Verb. im Vgl. zu benachbarten Legierungszuss. veranlaßte die Vff. auch einige organ. Mol.-Verb. bzgl. ihrer Oxydationsneigung zu untersuchen. Hierzu dienten die bin. organ. Systeme. 1) Anilin-Hydrochinon, 2) p-Toluidin-Hydrochinon, 3) p-Toluidin-Pyrogallol u. 4) p-Toluidin- β -Naphthylamin. In den ersten 3 Systemen sind mehrere Mol.-Verb. bekannt, während im 4. Syst. dies nicht der Fall ist. In jedem Syst. wurde eine größere Zahl von Mischungen im geschmolzenen Zustand auf ihre Oxydationsneigung untersucht, wobei als Maß hierfür die Zeit bis zum Einsetzen der Rk. diente. Es wird festgestellt, daß die Rk.-Geschwindigkeit von der Zus. der Mischungen abhängt. Den Mol.-Verb. entsprechen Spitzen auf den Inkubationszeitkurven. Auf diese Weise werden in den ersten 2 Systemen je 2, in dem 3. Syst. 3 Mol.-Verb. festgestellt. (Журнал Физической Химии. [J. physik. Chem.] 22. 167—70. Febr. 1948. Gorki, Staatsuniv.) REINBACH. 5052

Jaroslav Pachner, *Anordnung eines Entladungsröhres verbesserter Ausbeute*. Vf. beschreibt ein Entladungsröhr, bei dem ein großer Teil der kinet. Energie der Teilchen, die nicht an den Kernrk. teilnehmen, dem Hochspannungsgenerator zurückgeliefert wird. Nach dem für dieses Entladungsröhr geltenden Prinzip erweist es sich als vorteilhaft, mit sehr dünnen Schichten zu arbeiten, um den Verlust der die Schicht durchquerenden Teilchen auf ein Minimum herabzusetzen u. durch Bremsung im elektrostat. Feld die restliche kinet. Energie dieser Teilchen wieder dem Generator zurückzuführen. Ein weiterer Vorteil des Rohres besteht darin, daß die Beschleunigungsspannung in Spannung für die Vorstufe u. für die Hauptbeschleunigung aufgeteilt werden kann. Die erforderliche Spannung für die Vorstufe ist in weitem Maße durch die Schichtdicke bedingt und kann relativ niedrig, etwa 100—300 kV, gewählt werden. Die Spannung für die Hauptbeschleunigung ist in derselben Größenordnung wie die für die Bremsung erforderliche. Vf. analysiert quantitativ die im Rohr herrschenden Energiebedingungen. Die Besonderheiten des neuen Rohres werden anschließend im einzelnen beschrieben. Das Rohr hat sich bisher als Neutronenquelle als sehr geeignet erwiesen. Durch Verwendung von Impulsstoßgeneratoren für Spannungen bis zu 10 MV können Teilchenbeschleunigungen erzielt werden, die sich bisher nur mit Cyclotronen erreichen ließen. (Nucleonics 3. Nr. 6. 43—51. Dez. 1948. Prag, Techn. Univ., Inst. für techn. Physik.) G. SCHMIDT. 5052

L. L. Kunin und Ju. A. Kljatschko, *Vorrichtung zur Messung der Oberflächenspannung flüssiger Metalle*. (Vgl. Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 6. [1937.] 1376.) Das früher beschriebene Gerät wird verbessert. Es wird ein Graphittiegel zur Aufnahme von fl. Metall bzw. Legierung verwendet. Das Ende des eingeführten Thermoelements ist mit feuerfester M. überzogen. Der Eintauchring hängt an einer Feder, die durch einen durch Capillare laufenden Seidefaden mit dem auf einer Kreisscheibe drehbaren Zeiger verbunden ist; dessen Stellung beim Berühren der Metalloberfläche durch den Ring u. bei dessen Abreißen gibt ein Maß für die erforderliche Abreißkraft. Die Vorr. wird auch zur Messung der Oberflächenspannung zwischen 2 Fl. angewandt. Die Oberflächenspannung zwischen Woodscher Legierung u. W. bei 98° wird z. B. zu 290 Dyn/cm bestimmt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 756—58. Juni 1948.)

R. K. MÜLLER. 5060

E. Heintz, *Über einen Infrarotempfänger sehr geringer Trägheit*. Period. unterbrochene Infrarotstrahlen rufen auf einer gespannten Membran Schwingungen in der Unterbrechungsfrequenz hervor. Diese Membranschwingungen können dadurch verstärkt werden, daß man die Membran als Boden eines luftgefüllten u. mit einem Fenster versehenen Kastens vorsieht, bei dem die Eigenfrequenz des Luftraums der Eigenfrequenz der Membran entspricht. Ein solches Gerät kann zu spektrograph. Messungen benutzt werden, indem man die in einem hinter der Membran angebrachten Magnetsyst. erzeugten Wechselströme in einem Resonanzverstärker verstärkt u. gleichrichtet. (J. Physique Radium [8] 9. 15 S. März 1948. Centre d'Études de Physique Macromol.) SCHRAMM. 5063

Harry Svensson, *Eine Modifikation der Lammschen Skalennmethode mit kurzer Brennweite zur Messung der Gradienten des Refraktionsindex*. Es werden 2 gleichartige astronom. Objektive von 50 cm Brennweite derart angeordnet, daß mit dem einen die parallelen Strahlen von der Skala u. der Meßzelle im Brennpunkt vereinigt, durch das zweite diese wieder parallel gemacht u. auf der Platte im Maßstab 1:1 abgebildet werden. Auf diese Weise konnte die Länge der Anordnung bei der Diffusionsapp. u. bei der Ultrazentrifuge auf 2 m red. werden (in der Originalmeth. 4 m bzw. 6 m). (Nature [London] 161. 234. 14/2. 1948. Upsala, Univ., Inst. für Phys. Chem. u. Biochemic.) STEIL. 5063

Ju. A. Bagarjatzki und M. M. Umanski, *Kameras für die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen*. Vff. beschreiben eine Universalröntgenkamera zur Aufnahme von Drehröntgenogrammen, eine Kamera zur Best. der Identitätsperioden eines Kristalls u. die Orientierung eines Einkristalls in einer Drehkamera mittels Lauegrammen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 693—702. Juni 1948. Moskau, Univ., Physikal. Inst.) R. K. MÜLLER. 5063

Ju. A. Bagarjatzki, *Das Orientieren von Kristallen mittels des Goniometerkopfs*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Beschreibung der einzelnen Arbeitsvorgänge wird die Verbesserung der Ungenauigkeit der Orientierung erörtert u. eine vereinfachte Ableitung der Korrekturforneln gegeben. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 703—09. Juni 1948. Moskau, Univ., Physikal. Inst.) R. K. MÜLLER. 5063

Marius Laffineur, *Neues Modell eines registrierenden Mikrophotometers mit direkter Ablesung der Intensität*. Man nimmt mit dem Spektrographen auf einer photograph. Platte das auszumessende (Absorptions-) Spektr. u. das Vergl.-Spektr. der Lichtquelle auf, wobei das 2. durch einen Spalt geschwächt und der Breite nach, also in Richtung gleicher Wellenlängen, nach einem bestimmten, fallweise zu wählenden Gesetz abgestuft ist. Die Platte wird in 2 Teile P_1 und P_2 zerschnitten, u. durch die beiden Spektren wird je ein von derselben Lichtquelle ausgehendes Lichtbündel geführt, die mit bestimmter Frequenz F auf eine Photozelle fallen, so daß sich Stromschwankungen der Frequenz F ergeben, deren Amplitude der Verschiedenheit der Lichtabsorption in den beiden Spektren proportional ist. Durch einen Modulator wird der Strom der Photozelle in Gleichstrom verwandelt, dessen Intensität den Stromschwankungen des Primärstroms mit der Frequenz F proportional ist, also dem Unterschied der Lichtabsorption entspricht. Dieser Strom steuert einen Spiegel, über den das Lichtbündel auf das Vergl.-Spektr. fällt derart, daß der Lichtfleck sich in Richtung der Abstufung so verschiebt, daß die Absorption durch das auszumessende u. das Vgl.-Spektr. gleich wird, also der Strom aufhört. Durch Verschiebung des Tisches mit den beiden Platten P_1 und P_2 in Richtung des Spektr. wird für jede Wellenlänge die Stromstärke Null durch eine bestimmte Stellung des Spiegels erreicht, so daß ein von ihm auf die photograph. Schicht eines Registrierapp. geworfener Lichtstrahl eine Kurve zeichnet, welche den Unterschied der beiden Spektren wiedergibt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 900—02. 3/11. 1948.) METZNER. 5064

R. Loofbourow und H. A. Frediani, *Zusatzstoffe (internal standards) in der polarographischen Analyse*. Vff. weisen auf die Vorteile der zum 1. Male von FORCHE (C. 1939. II. 2818.) beschriebenen polarograph. Meth. unter Verwendung von Zusatzsubstanzen für laufende Analysen hin. Zu der zu analysierenden Lsg. wird eine bekannte Menge eines Fremdions zugesetzt, dessen Konz. von derselben Größenordnung wie die des zu bestimmenden Bestandteils ist u. dessen Halbstufenpotential in der Nähe desjenigen des zu bestimmenden Ions liegt, aber nicht mit ihm zusammenfällt. Aus dem Quotienten der beiden Stufenhöhen wird die Konz. des zu bestimmenden Stoffes berechnet. Bei diesem Verf. haben Schwankungen von Temp., Capillarengroße, Höhe des Hg-Niveaus, Tropfzeit u. Tropfengroße keinen Einfl. auf die Best. u. bei Auswechsellern der Capillare ist keine mühevoll. Nacheichung erforderlich. Ausgehend von der Gleichung des Diffusionsstromes gibt Vf. die theoret. Begründung des Verf. u. leitet für die

Konz. C_A des zu bestimmenden Ions die Beziehung $C_A = \frac{K \cdot i_A}{i_B} a_B$, in der i_A u. i_B die Diffusionsströme des zu bestimmenden Bestandteiles A u. des Zusatzions B bedeuten. Die Richtigkeit dieser Überlegungen u. die Anwendbarkeit des Verf. wird an Polarogrammen von Pb u. Zn mit Zusatz von Cd als Fremdion unter extremen Vers.-Bedingungen bewiesen. Die Vers. wurden bei Temp. von 0°, 25° u. 50° u. mit Tropfzeiten von 2, 4 u. 6 Sek. in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Als Elektrolyt diente 0,1 n. KCl-Lsg.; als Maximumunterdrücker Methylrot. Die Quotienten der Diffusionsströme i_{Pb}/i_{Cd} u. i_{Zn}/i_{Cd} sind konstant, u. zwischen der Konz. des zu bestimmenden Stoffes u. dem Stufenquotienten besteht eine lineare Beziehung. Das Verf. ist während des Krieges in USA zur Best. von Pb in *Bzn.* angewandt worden. (Analyst 73. 384—87. Juli 1948. Rahway, New Jersey, Merck & Co. Inc., Control Labor.) FORCHE. 5066

G. Goffart, *Die Anwendungen der polarographischen Analyse*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1948. E. 1719) Vf. behandelt die Anwendbarkeit der Polarographie für analyt. Zwecke, u. zwar im einzelnen: 1. einfache Metallionen (Red. unter Amalgambldg., Red. ohne Amalgambldg. u. Übergang einer Oxydationsstufe in eine andere), 2. Komplex-Metallionen (Red. zum Metall, Änderung der Oxydationsstufe, Red. in Stufen), 3. Von Nichtmetallen abgeleitete Anionen (polarograph. inerte Anionen, reduzierbare Anionen, mit der Elektrode reagierende Anionen), 4. Anorgan. Moll., 5. Organ. Substanzen, u. zwar bes. in Hinblick auf a) Einfl. des pH, b) Irreversibilität der Rkk. u. c) die Möglichkeit mehrerer Rkk. ein

und derselben Substanz (Carbonylverb., Äthylenverb., Nitroderiv., Azoderiv., heterocycl. Verb., Redoxsysteme) u. 6. die Entladung der H-Ionen. (Ind. chim. belge 13. 181—86. Nov./Dez. 1948. L'Univ. de Liège, Lab. de Chimie analytique.)

NEMITZ. 5066

J. G. Murgulescu, *Zur Theorie der Oxyreduktionsmethoden der Maßanalyse*. Es wird der Vers. unternommen, die Neutralisations- u. Fällungsrk.-Titrationen zusammen mit den Redoxitationen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu behandeln. Zu diesem Zweck wird der Redoxexponent p_{Ox} eingeführt u. durch die Gleichung

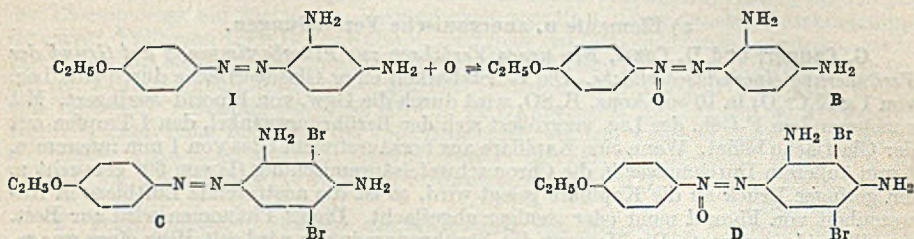
$p_{Ox} = -\log p_{H_2}^{1/2}/[H]$ definiert. Der Zusammenhang mit dem H-Ionenexponenten p_H

der p_H -Größe, die von W. M. CLARK für die Redoxvorgänge durch die Gleichung $p_H = -\log p_{H_2}$ eingeführt wurde, wobei p_{H_2} der (rechner. ermittelte) H-Druck von einer indifferenten, in die Redoxlg. eingetauchten Elektrode bedeutet, ergibt sich aus der Gleichung $p_{Ox} = 1/2 p_H - p_H$. Es läßt sich zeigen, daß folgende Gleichung besteht: $p_{Ox} = 1/n \log K_{Ox} + \log [Ox]/[Red]$, wonach der p_{Ox} einer Lsg. sowohl von der Redoxkonstante K_{Ox} als auch vom Konz.-Verhältnis $[Ox]/[Red]$ seiner Bestandteile abhängt. Dabei bedeutet K_{Ox} das mit der Bedingung $H = 1$ u. $p_{H_2} = 1$ verträgliches Konz.-Verhältnis $[Red]/[Ox]$ des betrachteten Systems. Die K_{Ox} -Werte lassen sich aus den n. Redoxpotentialen berechnen, wobei sich ergibt, daß erwartungsgemäß nicht immer ein Parallelismus zwischen den Normalpotentialen u. den Redoxkonstanten besteht, da letztere nicht nur von der Stärke des Redoxsyst. wie die n. Redoxpotentiale abhängen, sondern auch von der Redoxkapazität des Syst., also von der an dem Redoxvorgang teilnehmenden Ladungszahl. Auf diese Weise ergeben sich, wie gezeigt wird, für die Redoxitationen ganz analoge Titrationenkurven wie für die Neutralisationstitionen. Zum Schluß werden die Redoxindikatoren unter dem Gesichtspunkt der neuen Theorie behandelt. (Bull. Sci. Techn. Polytechn. Timișoara 13. 69—85. 1948. Timișoara, T. H., Physikal.- u. analyt.-chem. Labor.)

NEMITZ. 5066

E. Schulek und Z. Somogyi, *Konstitution und Indicatoreigenschaften einiger Azofarbstoffe*. In Hinsicht auf die vielseitige Verwendbarkeit von 4'-Äthoxy-2,4-diaminoazobenzol (*p*-Äthoxychrysoidin) (I) als Indicator untersuchten Vff. 30 Azofarbstoffe bzgl. ihrer Lichtabsorption, Färbungsvermögen, p_H -Umschlagsintervalle, Redoxempfindlichkeit, gegen Bromat u. Cerisulfat, u. Adsorptions- bzw. Desorptionsverh. gegenüber AgCl, AgBr, AgJ u. AgSCN, um Beziehungen zwischen Indicatoreigg. u. chem. Konst. aufzuklären u. ihre Brauchbarkeit als Indikatoren in der Acidi- u. Alkalimetrie, Oxydimetrie u. Argentometrie zu ermitteln. Untersucht wurden die Verb. *Chrysoidin*, 4'-Methyl-2,4-diaminoazobenzol (II) (-azobenzol = ab; aminoazobenzol = aab; diaminoazobenzol = dab), 4'-Oxy-2,4-dab (III), 4'-Oxy-3'-methyl-2,4-dab (IV), 4'-Methoxy-2,4-dab (V), 4'-Methoxy-2,4-diamino-5-methyl-ab (VI), 4'-Äthoxy-2,4-diamino-5-methylab (VII), 2'-Methoxy-2,4-dab (VIII), 3'-Methoxy-2,4-dab, 4'-Äthoxy-4-aab (IX), 4'-Äthoxy-4-dimethylaab (X), 4'-Äthoxy-4-oxyab (XI), 4'-Äthoxy-4'-äthoxyab, 4'-Äthoxy-2,4-dioxyab (XII), 4'-Äthoxy-3-carbonsäure-4-oxyab, 4'-Äthoxy-5-oxy-2,4-dab (XIII), Phenetol-[4-azo-4]-naphthylamin (I) (XIV), Phenetol-[4-azo-4]-naphthol (I) (XV), 4'-Äthoxy-2,4-diamino-3-methylab (XVI), 4'-Äthoxy-2,4-diamino-6-methylab (XVII), 4'-Äthoxy-2'-methyl-2,4-dab (XVIII), 4'-Äthoxy-2',6'-dimethyl-2,4-dab (XIX), 4'-Äthoxy-2'-brom-2,4-dab (XX), 4'-Äthoxy-2',6'-dibrom-2,4-dab (XXI), 4'-Oxy-3',5'-dibrom-2,4-dab (XXII), 4'-Äthoxy-2,4-diamino-5-bromab (XXIII), 4'-Acetoxy-2,4-dab (XXIV), 4'-Phenoxy-2,4-dab (XXV), 4'-Äthoxy-2,4-diamino-3,5-dibromab (XXVI) u. 4'-Äthoxy-2,4-diamino-3,5-dimethylab (XXVII). — Empfindliche Säure-Base-Indikatoren sind diejenigen Farbstoffe, die durch Kupplung von m-Phenylendiamin entstehen u. im 2. Ring des Azobenzolderiv. in 4', 6'- oder 2'-Stellung eine farbvertiefende Gruppe (OH, CH₃O, C₂H₅O, C₆H₅) enthalten. Durch Einführung einer Methylgruppe in die 3-, 5-, 3'- oder 5'-Stellung wird die Empfindlichkeit erhöht (IV, VI, VII, XXVII). Hingegen führt die Methylgruppe in 6-, 6'- oder 2'-Stellung zu einer Verringerung der Empfindlichkeit oder Verschiebung des Umschlagsintervalle^s (XVII, XVIII, XIX). Ebenso wirkt Br an einem der beiden Ringe u. die OH-Gruppe an dem die NH₂-Gruppe tragenden Ring empfindlichkeitsherabsetzend (XIII, XX, XXI, XXII). Br an einem NH₂-tragenden Ring vertieft die Farbe (XXIII, XXVI). — Als Redoxindikatoren in der Bromatometrie u. Cerimetrie eignen sich die als Säure-Base-Indikatoren brauchbaren Farbstoffe aus m-Phenylendiamin: III, IV, V, VI, VII, X, XVI, XXIII, XXIV, XXVI. Die Farbstoffe XXV u. XXVII sind nur in der Cerimetrie brauchbar. Die Gruppen OH, CH₃O, C₂H₅O, CH₃COO u. C₆H₅O in 4'-Stellung sind als Träger der Redoxiegg. anzusprechen. III, IV, V, VI, VII, XIII, XVI, XXIII u. XXVI werden bei der Titration mit Bromat stufenweise in der 5- u. 3-Stellung bromiert, was mit einer Farbvertiefung verbunden ist. Wenn beide Stellungen von einem Nichthalogen besetzt sind, ist der Farbstoff als reversibler Redoxindicator ungeeignet u. wird von über-

schüssigem Br_2 zerstört. Manche Farbstoffe werden bei gewisser Säurekonz. zerstört, während andere gerade eine hohe Säurekonz. erfordern. Die Farbstoffe VIII, IX, XI, XII, XIV u. XV zeigen geringe Reversibilität in der Cerimetrie. I geht bei der Oxydation mit Cerisulfat gemäß untenst. Formeln größtenteils in die β -Azoxyverb. (B) über.



Mit Br_2 tritt zuerst Vertiefung der roten Farbe unter Bromierung zu C, dann Entfärbung unter Oxydation zu D ein. — I kann auch vorteilhaft zu argentometr. Jodid- u. Rhodanidtitrationen verwendet werden. Bei der Titration nimmt die neutrale oder sehr schwach alkal., gelb gefärbte Lsg. eine weinrote Farbe an u. wird im Äquivalenzpunkt wieder gelb. Es ist anzunehmen, daß die AgCl - bzw. AgSCN -Teilchen zuerst Jodid- bzw. Rhodanidionen adsorbieren u. infolge der negativen Aufladung befähigt sind, Farbstoffkationen unter Deformierung zu adsorbieren. Dadurch erscheint die Lsg. weinrot. Im Äquivalenzpunkt werden die Farbstoffkationen desorbiert u. die Fl. erhält wieder ihre ursprüngliche gelbe Farbe. Auch die Ag-Titration mit Jodidlsg. ist möglich, indem man 60—70 cm^3 neutrale Ag-Lsg. mit 2—3 Tropfen 0,2%ig. alkoh. I-Lsg. versetzt u. mit 0,01 n. KJ-Lsg. titriert, bis die gelbe koll. Lsg. u. Fällung eine rötliche Farbe annimmt. In diesem Falle adsorbieren die entstandenen AgJ-Teilchen die Ag-Ionen u. laden sich positiv auf. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes werden überschüssige Jodidionen adsorbiert. Die auf diese Weise negativ geladenen Kolloidteilchen adsorbieren dann die Farbstoffkationen unter Deformierung u. Farbänderung. Zur argentometr. Jodtitration mit AgNO_3 -Lsg. sind die Farbstoffe II, III, IV, V, VI, VII, VIII, XIV, XVI, XIX, XXIII, XXV, XXVI u. XXVII brauchbar. — III, IV, V, VI, VII u. XVI können also zu acidimetr., Redox- u. argentometr. Titrationen verwendet werden u. werden deshalb als „multiforme“ Indikatoren bezeichnet. (Z. analyt. Chem. 128. 398—420. 1948. Budapest, Univ., Inst. für organ. u. analyt. Chemie.) FORCHE. 5068

Carl E. Crouthamel und Harvey Diehl, *Auf Schallgeschwindigkeitsmessung beruhendes Gasanalysengerät*. Die von Cp/Cv u. der D. abhängige Wellenlänge wird zur Analyse bin. Gasgemische benutzt. An den beiden Enden eines ca. 3,5 cm weiten, von 34 bis 44 cm ansiehbareren Messingrohres sind ein dynam. Lautsprecher u. ein Mikrophon. angebracht. Dem Lautsprecher wird ein sinusförmiger Wechselstrom von 1000—3000 Herz von einem Röhrenoscillator zugeführt, die verstärkten u. gleichgerichteten Wechselströme des Mikrophones können an einem Meßinstrument abgelesen werden. Die Skala kann z. B. bei H_2 -Luft-Gemischen direkt in % H_2 geeicht werden, wobei der Endanschlag 10% H_2 bedeutet. Analysiert werden CH_4 -Luft- u. CO_2 -Luft-Gemische. Ein auf beliebige Werte einstellbares elektr. Signalgerät vervollständigt die Durchflußapparatur. (Analyt. Chem. 20. 515—20. 15/6. 1948. Ames, Iowa, Iowa State Coll.) SCHÜTZA. 5086

Joseph A. Shaw und Elton Fisher, *Bestimmung von Acetylen in Gas*. Das acetylenhaltige Gas wird mit einer konz. AgNO_3 -Lsg. gewaschen u. der Nd. als Komplex $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ gewogen. — Das Gas wird zunächst durch 3 Waschflaschen geschickt, die zu $\frac{2}{3}$ mit den Reagenslsg. gefüllt sind. Die 1. Waschflasche enthält 20—30%ig. KOH, die 2. eine Lsg. von 5—10 g Monochlorbenzol in 1 Liter Piperidin u. die 3. 10 Vol. %ig. H_2SO_4 . Die 4. u. 5. Waschflasche enthält Ag-Fe-Nitrat-Lsg. (hergestellt durch Lösen von 540 g AgNO_3 in 1 Liter 3nHNO_3) unter leichter Erwärmung u. 60 g wasserfreiem Fe(III)-Nitrat. Das Gas hat eine Strömungsgeschwindigkeit von 14 Liter/Std.; Feuchtigkeitgeh., Temp. u. Barometerstand werden gemessen. Die Behandlung des leicht detonierbaren Nd. erfordert gewisse Vorsichtsmaßnahmen. Sobald eine genügende Gasmenge gewaschen wurde, wird ein schwacher Luftstrom durch die AgNO_3 -Flaschen geleitet, um gebildete Spuren metall. Ag zu entfernen oder zu verringern. Dann werden die Lsgg. in einem 400 cm^3 oder ml-Becher vereinigt, die Flaschen mit dest. W. ausgespült, die auf 300 cm^3 oder ml mit W. verd. Lsg. wird gerührt durch einen Glassintertiegel filtriert, das Becherglas mit 2—3 cm^3 oder ml auf das 3-fache verd. AgNO_3 -Lsg. u. der Nd. im Tiegel mit reinem Aceton ausgewaschen. Acetonreste werden durch leichtes Absaugen entfernt. Getrocknet wird im Vakuumexsikkator. C_2H_2 Vol.-% im Gas-(Auswaage $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ -

0,1905)/(Kubikfuß Gasprobe, korr.). Alle Lsgg. müssen frei von Chloriden u. solchen Substanzen sein, die mit Ag Ndd. liefern. *Butadien*, das Alkylacetylene enthält, stört insofern, als sich in Ggw. von AgNO_3 gummiartige Polymerisate bilden. (Analytic. Chem. 20. 533—536. Juni 1948. Pittsburgh, Pa., Mellon Institute.)
FREYTAG. 5086

a) Elemente u. anorganische Verbindungen.

G. Canneri und D. Cozzi, Ein neues Verfahren zur Fluorbestimmung auf Grund der Veränderung einer Glasoberfläche. Die Benetzbarkeit einer Glasoberfläche durch eine Lsg. von 1 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 10 cm^3 konz. H_2SO_4 wird durch die Ggw. von Fluorid verringert. Mit zunehmendem F-Geh. der Lsg. vergrößert sich der Berührungswinkel, den 1 Tropfen mit der Glasfläche bildet. Wenn eine Kapillare aus borsäurefreiem Glas von 1 mm innerem u. 5 mm äußerem Durchmesser in die Chromschwefelsäuremischung (I) von 60° getaucht u. ein geringer Druck an die Kapillare gelegt wird, so ist die austretende Luftblase in Anwesenheit von Fluorid mehr oder weniger abgeflacht. Dieses Phänomen wird zur Best. von Fluorid verwertet. Die Messung des Berührungswinkels wird mit Hilfe eines waagrecht liegenden Mikroskops mit Drehtisch u. Goniometerokular vorgenommen. Abb. der App. im Original. Die I besteht aus 2,5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. 100 cm^3 H_2SO_4 (1,84). Die Messungen sind auf $\pm 1\%$ reproduzierbar. Wenn man die mit verschied. NaF-Gehh. gemessenen Berührungswinkel in Abhängigkeit von der Konz. g NaF/Liter graph. aufträgt, erhält man eine logarithm. Kurve. Wird an Stelle der Konz. der F'-Exponent pF' aufgetragen, so entsteht eine Gerade. Die absol. Werte hängen von den Abmessungen der Kapillare u. von der Qualität des Glases ab. Bei Verwendung eines durchsichtigen, gegen Chromsäuremischung u. HF widerstandsfähigen Materials kann mit der Meth. eine Genauigkeit von 0,5 γ in 1 Tropfen erzielt werden. Das Verf. wird lediglich durch die Ggw. von Borsäure im Glas u. in der Lsg. u. durch Kieselsäure in der zu untersuchenden Lsg. gestört. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 321—27. Sept. 1948. Florenz, Univ., Istituto di chimica analitica.)
FORCHE. G 246

Antoine M. Gaudin und James H. Pannell, Radioaktivbestimmung von Kalium in festen Stoffen. Die Meth. von BARNES u. SALLEY (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. [1943.] 4) wurde auf pulverförmige Proben mit so großer Schichtdicke (etwa 1,2 cm) angewendet, daß sich eine β -Strahlung (Zerfall des im K vorhandenen ^{40}K zu ^{40}Ca) mit konstanter Selbstabsorption ergab. Zwischen GEIGER-Rohr u. einen Bleimantel wird ein Hohlzylinder (innen Cellophanwand) eingesenkt u. die Zählung nach einer Eichkurve ausgewertet. Geh. über 1% K benötigen für einen Fehler von 2% mit dem Geh. abnehmende Zählzeiten von einigen Minuten. (Analytic. Chem. 20. 1154—56. Dez. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)
BLUMRICH. G 275

Robert Klement, Schnelle und einfache Bestimmung kleiner Mengen Calcium. Die Best. kleiner Mengen Ca von ca. 1 mg mittels Pikrolonsäure (I) kann colorimetr. oder stufenphotometr. durchgeführt werden. Bei dem calorimetr. Verf. wird das Ca mit freier I oder Li-Pikrolonat (II) als $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ abgetrennt, dieses in alkoh. HCl gelöst u. die I mit Methyleneblau (III) als Methyleneblaupikrolonat gefällt. Das überschüssige III wird colorimetr. bestimmt. Der maximale Fehler beträgt für Ca-Mengen zwischen 0,5 u. 2 mg $\pm 5\%$. In Ggw. von Mg darf nicht mit II gefällt werden. Bei der stufenphotometr. Meth. wird die Farbintensität der Lsg. des Ca-Pikrolonats in alkoh. HCl direkt photometr. bestimmt. Die Fehler dieses Verf. liegen zwischen + 4% u. - 5%. — *Colorimetr. Verf.*: Die erwärmte Ca-Lsg. wird je nach der Ca-Menge mit 10—30 (cm^3) 0,01 n. I-Lsg. (2,64 g I in 1000 W.) bzw. 2—10 II-Lsg. (3,3 g I in einer Lsg. von 0,46 g Li_2CO_3 in 250 W. gelöst) u. 2—4 Tropfen verd. HCl versetzt u. nach 2—3 Std. ca. 1 Std. in Eis-W. gestellt. Die Fl. wird durch ein Filterstäbchen abgesaugt, der Nd. $3 \times$ mit eiskaltem W. ausgewaschen, in 10 alkoh. HCl (9 Teile A. + 1 Teil 10%ig. HCl) unter Erwärmen gelöst u. die Lsg. mit W. auf 100 aufgefüllt. 10 dieser Lsg. versetzt man mit 100,01 mol. III-Lsg. (0,374 g III in 1000), zentrifugiert oder filtriert u. vergleicht die Färbung mit Vgl.-Ansätzen von reinem Ca-Pikrolonat. — *Stufenphotometr. Verf.*: Die wie vorst. erhaltene alkoh. HCl-Lsg. des Ca-Salzes wird je nach der Ca-Menge auf 50—250 verdünnt. Von dieser Lsg. werden 2 im PULFRICH-Photometer unter Verwendung des Filters S 43 photometriert. Der Ca-Geh. wird aus einer mit reinem Ca-Pikrolonat aufgenommenen Eichkurve abgelesen. (Z. analyt. Chem. 128. 431—35. 1948.)
FORCHE. G 283

E. P. Samsel, Spencer H. Bush, Roberta L. Warren und A. F. Gordon, Bestimmung von Natrium, Kalium, Aluminium und Zink in Derivaten von Carboxymethylcellulose. Infolge der steigenden techn. Bedeutung der Metallsalze der Carboxymethylcellulose wurden Verf. zur Best. der einzelnen Metallionen ausgearbeitet. Einzelheiten sind angegeben für die Best. von Na als $\text{NaMg}(\text{NO}_2)_3$ (CH_3)₂ (COO)₂ · 6,5 H_2O , von Al colorimetr. mit Aluminon, die besser als das gravimetr. 8-Oxychinolinverf. ist, von K als Perjodat

u. von Zn als $K_2Zn_3 [Fe(CN)_6]_2$. (Analytic. Chem. 20. 142—46. Febr. 1948. Midland, Mich., Dow Chemical Co.)

BEHRLE. G 294

Thérèse Dupuis und Clément Duval, *Die gewichtsanalytische Bestimmung des Chroms (Untersuchung der Niederschläge mit der Thermowaage nach Chevenard)*: Die verschied. Körper, welche bei der quantitativen Best. des Cr Verwendung finden, werden mit der Thermowaage auf ihre therm. Beständigkeit geprüft u. die geeigneten Trockentemp. festgelegt. Füllt man Cr^{III} in der Kälte durch einen mit NH_3 beladenen Luftstrom, bis zu pH_{11} , so erhält man einen Nd. von $Cr(OH)_3$, welcher bei $440—475^\circ$ temperaturbeständig ist. Bei der Fällung von Cr^{III} mit Thiosemicarbazid in der Hitze erhält man $Cr_2O_3 \cdot H_2O$, welche von $380—410^\circ$ beständig ist u. bei 475° in Cr_2O_3 übergeht, Ag_2CrO_4 ist bis 812° stabil, Hg_2CrO_4 kann ohne Bedenken bis 256° getrocknet werden, während $BaCrO_4$ schon bei 60° einen, wenn auch geringen Gewichtsverlust erleidet, im Gegensatz zu $SrCrO_4$ ist $PbCrO_4$ bis 904° stabil. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 772—74. 18/10. 1948.)

ENSSLIN. G 335

F. Feigl, *Beobachtungen über die Maskierung von Molybdän-, Wolfram- und Vanadinreaktionen durch Fluorid*. In Ggw. von Fluoridionen verlaufen die Nachw.-Rkk. für Molybdat mit $AgNO_3$, $K_2Fe(CN)_6$, KCN u. Red., H_2O_2 , 8-Oxychinolin (I), Rhodamin B (II), Alkalischthogenat u. Benzoinoxim negativ. Die zur Maskierung erforderliche KHF_2 -Menge ist bei den einzelnen Rkk. verschieden. — Ebenso werden die Fällungs- u. Nachw.-Rkk. des Wolframs mit Mineralsäure, $AgNO_3$, $SnCl_2$, $Zn + HCl$, Benzidin (III), Diphenylin, Cinchonin, I u. II durch Fluoridionen verhindert. Bei Zugabe größerer Mengen von II entsteht auch in Ggw. von Fluorid eine Fällung, die aber beim Erwärmen verschwindet u. beim Erkalten wiederkehrt, während der in fluoridfreier Lsg. erzeugte Nd. auch beim Erhitzen bestehen bleibt. Demnach nimmt die Maskierung der Wolframationen mit steigender Temp. zu. — Auch die Vanadat- u. Vanadat-Rkk. mit $Zn + HCl$, $AgNO_3$ u. H_2O_2 werden durch Fluorid unterbunden. Mit $K_2Fe(CN)_6$ bildet sich ein gelber Nd., während in fluoridfreier Lsg. eine grüne Fällung entsteht. Mit I erhält man in Ggw. von Fluorid eine Blaugrünfärbung an Stelle des in fluoridfreier Lsg. auftretenden braunvioletten Niederschlages. Beim Ausschütteln der blaugrünen Lsg. mit Chlf. nimmt das Lösungsm. dieselbe Farbe wie beim Lösen des braunen Nd. an. Der mit III entstehende Nd. ist in Ggw. von Fluorid violett, bei Abwesenheit von Fluorid grün. Die Rk. mit Cupferron verläuft auch in Ggw. von Fluorid unverändert. — Der Grund für die beobachteten Maskierungserscheinungen ist in der Bldg. von fluorierten Mo-, W- u. V-Säuren zu suchen, bei denen 2 F-Atome an Stelle eines O-Atoms mit dem Metallatom verbunden sind. Infolge Erniedrigung der Konz. der ursprünglichen Anionen wird das Löslichkeitsprod. der Fällung bzw. das Ionenprod. der Färbung nicht mehr erreicht. Die Maskierungswirkg. der Fluoridionen kann durch Zugabe von Borsäure aufgehoben werden. Die Demaskierung beruht auf der Rk. $4 HF + H_3BO_3 = HBF_4 + 3 H_2O$. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 397—401. Sept. 1948. Rio de Janeiro, Ministerio da Agricultura, Labor. da Produção Mineral.) FORCHE. G 337

Ting-Ping Chao und Shih-Chia Chen, *Seltenere Elemente in der qualitativen Analyse*. 2. Mitt. *Uran*. Zur sicheren Auffindung von U in Erzen wird mit Königswasser abgeschlossen, nach üblicher Absecheidung der H_2S -Gruppe doppelt mit $(NH_4)_2S$ gefällt u. der Nd. mit n. HCl ausgezogen (Rückstand: Co, Ni). Der Auszug wird mit $NaOH$, Na_2O_2 u. Na_2CO_3 versetzt (im Nd. Fe, Mn), das Filtrat (Al, Zn, Cr, U) angesäuert u. mit NH_3 gefällt, der Nd. (U, Al) in HNO_3 gelöst, die Lsg. mit festem $NaHCO_3$ versetzt u. das Al mit NH_3 gefällt. Im Filtrat wird das U als unlösl. $UO_2NH_4PO_4$ u. als $(UO_2)_2Fe(CN)_6$ (braun-roter, mit KOH gelb werdender Nd.) nachgewiesen. (J. chem. Educat. 25. 686—87. Dez. 1948. Nanking, China, Nat. Central Univ.)

BLUMRICH. G 339

W. F. Malooly und H. M. Putsché, *Bestimmung von Kobalt in rostfreiem Stahl*. In Erwiderung auf die Bemerkung von GAVIOLI (vgl. nachst. Ref.) geben Vf. zu, daß die Veröffentlichung von STENGEL von ihnen übersehen worden ist. Im Unterschied zu dem Verf. von STENGEL, der die Stahlprobe in verd. HCl löst, mit HNO_3 oxydiert u. en trockenem Rückstand mit verd. HCl behandelt, bewirken Vf. die Auflsg. mit Königswasser, HF u. $HClO_4$. Die Ni-Färbung wird vor u. nach der Entw. der Co-Rhodanidfärbung colorimetr. gemessen, während bei dem photometr. Verf. von STENGEL Ni stört u. gesondert bestimmt werden muß. Das Verf. der Vf. ist wesentlich schneller ausführbar. (Analytic. Chem. 20. 684—85. 14/7. 1948. Baltimore, Md., American Rolling Mill Comp.) FORCHE. G 354

Gaetano Gavioli, *Bestimmung von Kobalt in rostfreiem Stahl*. Bzgl. der Arbeit von PUTSCHÉ u. MALOOLY (C. 1948. I. 743.) über eine colorimetr. Meth. zur Best. von Co in rostfreiem Stahl weist Vf. auf das Verf. von STENGEL (Stahl u. Eisen 63. [1943.] 621) hin, nach dem heute in der italien. Industrie allg. gearbeitet wird. (Analytic. Chem. 20. 684. 14/7. 1948. Mailand, Inst. Sci. Tecnico E. Breda.)

FORCHE. G 354

Robert G. Keenan und Bettie M. Flick, *Die Bestimmung von Kobalt in Luftproben*. Ca. 10 mg Co-haltige Staubproben, die aus der Industrie der zementierten W-Carbide stam-

men, WC oder $WTiC_3$, u. aus der gesinterten Grundm. stammendes Co-Metall neben Ni, C u. Nb- oder Ta-Carbiden enthalten u. durch elektrostat. Abscheidung auf Ni-Elektroden gesammelt wurden, werden nach Trocknung in einem Pyrexrohr erhitzt, um die Hauptmenge des freien C zu entfernen, u. dann mit K-Peroxydisulfat zur Zers. der Carbide geschmolzen, wobei eine klare, farblose, leichtgelbe oder bei hohem Co-Geh. blaue Schmelze entsteht. Diese wird in 5 cm^3 6n.HCl gelöst u. auf 25 cm^3 mit W. aufgefüllt, wobei WO_3 u. bas. Ti-Salze teilweise ausfallen. Bei Unters. aliquoter Teile der filtrierten u. der Nd.-haltigen Lsg. ergeben sich nach dem Nitroso-R-Salzverf. gleiche Werte für Co. Doch sind stärker getrübe Lsgg. zu filtrieren mit 3maliger Auswaschung des Nd. mit Wasser. Für Mengen von $<0,05\text{ mg Co}$ wird das Verf. von McNAUGHT (Analyst 67. [1942.] 97) angewandt, für Mengen von 0,01—0,5 mg Co das von YOUNG, PINKNEY u. DICK (C. 1948. J. 275.) mit der Abänderung, daß infolge Fehlens von Fe u. Cu die H_2S -Fällung unterbleiben kann (Ausführung s. Original). Durch Zugabe verschied. Mengen einer Standard- $CoCl_2$ -Lsg. ($1\gamma\text{ Co/cm}^3$) zu gleichen Mengen der zu untersuchenden Lsgg. wurde die Genauigkeit des Verf. geprüft u. festgestellt, daß bei einem Geh. von $>0,1\text{ mg Co}$ in einer Luftprobe mindestens 95% des vorhandenen Co gefunden werden. (Analytic. Chem. 20. 1238—41. Dez. 1948. Bethesda, Md., U. S. Public Health Serv., Ind. Hygiene Labor.)

METZNER. G 355

N. Ss. Tkatschenko und Ss. M. Chripatsch, Bestimmung des freien Siliciumdioxids in Erzen und Begleitgesteinen. 1 g Erz oder Gestein wird fein vermahlen, 1 Std. bei 700° gelüht u. in einem Becherglas mit 15 cm^3 HCl (1,18) etwa 30 Min. schwach gekocht. Nach Verdünnung mit 30—40 cm^3 H_2O wird der Nd. abfiltriert, mit HCl u. W. gewaschen u. verascht. Der Rückstand wird in einem Becherglas mit 25 cm^3 H_2SO_4 (1:4) bei zur reichlichen SO_2 -Entw. u. dann weitere 5 Min. erhitzt, mit 10 cm^3 HCl (1,18) versetzt u. bis zur völligen Lsg. des Fe- u. Al-Sulfats, gekocht. Der unlösl. Rückstand wird abfiltriert, mit verd. HCl (1:20) u. W. gewaschen u. verascht. Der Rückstand wird mit 50 cm^3 einer 5%ig. Sodalsg. gekocht, filtriert, mit Soda u. W. gewaschen u. verascht. Der Tiegelinhalt wird mit 3 g einer Schmelzmischung vermischt u. im Porzellantiegel geschmolzen. Die Schmelze wird ausgelaugt u. mit 12 cm^3 HCl (1,18) versetzt, eingedampft u. im Rückstand die SiO_2 in üblicher Weise bestimmt. Im Kieselsäurefiltrat wird das Fe_2O_3 u. Al_2O_3 in bekannter Weise nach der NH_3 -Meth. bestimmt. Der Geh. an freier SiO_2 wird nach der Formel $A = 1,4 B = 0,8 C$ berechnet, in der A, B u. C den Geh. an SiO_2 , Al_2O_3 u. Fe_2O_3 im säureunlösl. Rückstand bedeuten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 357—58. März 1948.)

R. RICHTER. 5292

J. A. Brabson, H. C. Matraw, G. E. Maxwell, Anita Darrow und Mary Frances Neeham, Kieselsäurebestimmung in Gegenwart von Fluor und Phosphor. Das photometr. Verf. dient der SiO_2 -Best. in hochgereinigter Fluorwasserstoffsäure (I). Sie erfaßt Mengen bis zu $0,1\text{ mg SiO}_2$ in Ggw. von nicht mehr als $0,8\text{ g F}$. Phosphate stören, ebenso in schwach sauren Lsgg. unlösl. Verbindungen. Zur Ausführung löst man etwa $2,8\text{ g NaOH}$ in $100\text{ (cm}^3\text{) W.}$ in einer 300 Pt-Schale. Aus einer Bakelit-Bürette läßt man einen aliquoten Anteil der I, nicht mehr als $0,8\text{ g F}$ enthaltend, zufließen. Die Lsg. wird in der Schale auf 170 verd., mit 8 g Borsäure versetzt u. bis zur Klarheit gerührt. Es folgt Zugabe von 8 Tropfen Thymolblaudicator ($0,4\text{ g Thymolblau}$ gelöst in 10 frisch bereiteter 5%ig. NaOH in Pt-Schale, auf 250 verd. u. mit verd. HCl bis zur Orangefarbe neutralisiert u. auf 500 verd.) u. konz. HCl bis zur Gelbfärbung. Dann versetzt man mit 1 + 9 verd. HCl unter ständigem Rühren bis zur bleibenden Rosafärbung. Hierauf gibt man in der angegebenen Reihenfolge unter Rühren zu: 5 1 + 9 verd. HCl, 5 1 + 2 verd. Essigsäure u. 5 10%ig. Ammoniummolybdatlsg., wartet 5 Min. wegen Bildg. der $Mo-SiO_2$ red. zu Mo-Blau durch langsames Zufließen von 20 einer 17%ig. Na_2SO_3 -Lsg. unter lebhaftem Rühren. Man verd. in einem Meßkolben auf 250 vermischt u. ermittelt nach 30 Min. photometr. die Farbintensität. Eine mit W. gefüllte Zelle dient als Vgl., die Ablesung erfolgt an einer Eichkurve. Sie erhält man nach dieser Vorschrift: 0,1008 g Glassand 81 (BUREAU OF STANDARDS) schm. man mit NaOH u. zerlegt die Schmelze, wie weiter unten im Falle des Flußspats beschrieben wird. Die angesäuerte Lsg. verd. man auf 1 Liter ($1\text{ cm}^3 = 0,1\text{ mg SiO}_2$) u. ermittelt, einschließlich der Blindprobe, 11 Punkte. Zu der gewonnenen Kurve zieht man eine Parallele, beginnend bei 100% Durchlässigkeit, die als korr. Kurve den SiO_2 -Geh. des NaOH u. a. Reagenzien berücksichtigt. — Das gravimetr. Verf. erfaßt $0,5$ — $40,0\text{ mg SiO}_2$ besser aber 5—25 mg. Die Meth. ist zur Analyse komplexer Fluoride geeignet, in denen SiO_2 Hauptbestandteil ist. Etwa vorhandene Phosphate erfordern eine Korrektur des Nd., Ge, V u. As(V) dürfen nicht zugegen sein. Mit SiO_2 verunreinigte Flußsäure wird, wie bei der photometr. Best., behandelt. Von Na-Fluorsilicat wird eine Probe von $0,1\text{ g}$ in einer Pt-Schale mit der gleichen NaOH-Menge versetzt u. in W. gelöst. Jedoch werden nur 4 g Borsäure zugesetzt. Kryolith oder Flußspat werden durch Schm. mit NaOH aufgeschlossen. Zunächst schm. man 4 g NaOH im Ag-Tiegel, kühlt auf Raumtemp. ab,

gibt die Einwaage (0,5 g) auf die Schmelze, setzt weitere 4 g NaOH u. 2 A. zu u. erhitzt den Tiegel über einer Heizplatte, daß der A. langsam verflüchtigt, steigert die Temp. bis zur dunklen Rotglut des Tiegelbodens, kühlt nach 5 Min. ab, stellt den Tiegel in die Pt-Schale u. fügt 100 60° warmes W. zu. Man entfernt den Tiegel, wäscht ihn mit heißem W. u. mit 1:20 verd. HCl. Der Lsg. setzt man 2 30%ig. H₂O₂ zu u. erwärmt sie bis nahe dem Kp. ca. 10 Minuten. Nach Abkühlung auf 25° löst man 8 g Borsäure in der Lsg., fügt 8 Tropfen Thymolblau zu, dann tropfenweise konz. HCl bis zum Umschlag von Gelb nach Rot. Nach Zugabe von 8 1+9 verd. HCl filtriert man durch aschfreie Filter in einem Ag- oder Pt-Trichter u. wäscht 5× mit Wasser. Phosphathaltiges Gestein schm. man wie Flußspat. Die gewonnene Lsg. verd. man auf 200 u. neutralisiert mit konz. HCl, gibt noch 1—2 Säure im Überschuß zu, um die ausgefällten Phosphate u. Hydroxyde zu lösen, verd. in einem Maßkölbchen auf 500 u. gibt davon 50 in die Pt-Schale, die eine Lsg. von 2,8 g NaOH in 120 W. enthält. Es ergab sich für die SiO₂-Bestimmungen bei Phosphat-Ggw., daß zur Bindung von F genügend Borsäure zuzusetzen ist u. nicht mehr als 30 mg SiO₂ u. P₂O₅ in den nach den verschied. Aufschlußmethoden bereiteten Lsgg. enthalten sind. Zur Trennung des SiO₂ wird die betreffende Lsg. mit 8 Tropfen Thymolblau u. tropfenweise, mit konz. HCl, bis zum Gelb-Rot-Umschlag versetzt. Nacheinander gibt man 8 1 + 9 verd. HCl, 5 1 + 2 verd. Essigsäure u. 20 10%ig. Ammoniummolybdatlsg. zu u. rührt nach jedem Zusatz. Nach 15 Min. fügt man 1 + 1 verd. HCl zu u. fällt sofort mit 60 einer 8 *Oxychinolin*lsg. (14 g Oxin gelöst in 20 6 n. HCl, auf 100 mit W. verd., filtriert u. auf 1000 verd.) unter ständigem Rühren. Man erwärmt auf dem W.-Bade (60°) bei bedeckter Schale 10 Min., läßt auskühlen, den Nd. absetzen u. filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel. Gewaschen wird mit jeweils 25 Waschl. (durch Dekantieren) der Zus.: Ein Gemisch aus 12 Eisessig u. 143 konz. HCl wird auf 2 Liter verdünnt. 0,25 g Quarz werden mit NaOH, wie beim Flußspat beschrieben, aufgeschlossen, nur wird keine Borsäure zugesetzt. Aus 6×50 der Stammlsg. fällt man SiO₂ (ca. 25 mg) aus u. filtriert. Einen Teil des ungewaschenen Nd. bringt man in einen 1 Liter-Rundkolben, setzt 800 der Säurelsg. zu u. erhitzt 10 Min. unter Rückfluß. Wenn der Nd. gelöst ist, kühlt man ab, setzt erneut Nd. zu u. erhitzt wieder. Nach dem Auskühlen läßt man über Nacht stehen u. filtriert vor Benutzung. Mit dieser Lsg. wäscht man den dekantierten Nd. auf dem Tiegel 10×, 1× mit 5 W. u. trocknet 1 Std. bei 140°. Der mit einem Uhrglas bedeckte Tiegel wird im Vakuumexsiccator auskühlen gelassen. Von der Auswaage zieht man das Gewicht des Nd. ab, den man im Blindvers. unter Anwendung der gleichen verwendeten Reagenzien erhalten hat. Die Berechnung bei phosphatfreien Proben erfolgt nach der Formel $\text{SiO}_2 \text{ g} = 0,0251 \cdot \text{Auswaage}$. Bei P₂O₅-haltigem Material ist von der Auswaage der Betrag: Gewicht des P₂O₅ in der Probe/0,03174, abzuziehen. Der Geh. an P₂O₅ wird nach einer volumetr. Standardmeth. (HILLEBRAND u. LUNDELL, „Applied Inorganic Analysis“, 556—69, New York 1929) ermittelt. (Analytic. Chem. 20. 504—10. Juni 1948. Wilson Dam, Ala., Chemical Engineering Dep., Tennessee Valley Authority.) FREYTAG. 5292

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. J. Bigwood, *Beobachtungen über den Phytin Gehalt des Weizenkornes*. Vf. bestimmt den Phytin geh. der einzelnen Schichten des Weizenkornes nach der Meth. von McCANCE u. WIDDOWSON (C. 1936. I. 2966). Die erhaltenen Ergebnisse weichen von denen mit anderen Methoden gewonnenen ab. Die Überprüfung der Meth. der Pharmacopée belge u. der Meth. nach PRINGLE u. MORAN (C. 1943. I. 577) lassen Vf. das McCancesche Verf. für die Phytinbest. in Nahrungsmitteln vorziehen, obwohl auch dieses noch keine einwandfreien Werte liefert. (Arch. int. Physiol. 56. 89—92. Sept. 1948. Bruxelles, Réunion de Gand, Société belge de Physiologie.) WEINMANN. 5666

W. Diemair und H. Neu, *Zur Kenntnis der Adsorption von Aminosäuren*. Es werden Verss. mitgeteilt, *Aminosäuregemische* in Hydrolysaten mit Hilfe der chromatograph. Adsorption aufzuteilen. Zur quantitativen Best. solcher Gemische erwies sich die Aufteilung mit aktivierter Kohle (Carboraffin C) u. nachfolgende Adsorption an Floridin XXF (extra), sowie an Filtrol-Neutrol als sehr gut geeignet. Unterss. an Rapspreßkuchen, Bucheckern, Maiskeimextraktionsschrotmehlen, Sojaflocken u. Molkeneiweiß ergaben, daß Molkeneiweiß im Vgl. zu Casein einen geringeren Geh. an sauren Aminosäuren u. an Histidin aufweist. Eiweißstoffe von Raps, Bucheckern u. Nährhefe sind nämlich zusammengesetzt, sie fallen stark gegen das Casein ab. Maisschrot enthält geringe Mengen an biol. wertvollen Aminosäuren. (Z. analyt. Chem. 128. 566—83. 1948. Frankfurt a. Main, Univ.-Inst. f. Lebensmittelchemie.) SCHORMÜLLER. 5666

Gaston Ducet, *Trennung und Bestimmung der wasserlöslichen Formen des Cholins*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1949. I. 718 referierten Arbeit. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 839—43. Dez. 1948.) KIMPEL. 5666

E. R. Armitage, R. de B. Ashworth und W. S. Ferguson, *Die Bestimmung von Lignin in Pflanzenmaterial mit hohem Proteingehalt*. Die Arbeitsweise zur Best. von Lignin in eiweißhaltigem Pflanzenmaterial wird dahingehend geändert, daß 1. das zu untersuchende getrocknete u. zerkleinerte Material mit einem A.-Bzl.-Gemisch extrahiert, 2. mit 5%ig. kochender HCl hydrolysiert, 3. die Enzyme in alkal. Lsg. mit Trypsin gelöst, 4. der Rückstand mit 72%ig. H_2SO_4 behandelt, 5. dann mit kochender 4,6%ig. H_2SO_4 hydrolysiert u. 6. das Lignin unter Verwendung eines Gooch-Tiegels filtriert u. gewogen wird. Brauchbarkeit der Meth. wird durch verschied. Beispiele belegt. (J. Soc. chem. Ind. 67. 241—43. Juni 1948. Jealotts Hill Research Station, Bracknell Berks.) K. O. MÜLLER. 5666

J. Horel, *Die Verwendung der Extraktions-Differenzmethode bei der Analyse der Pflanzen hinsichtlich des Gehalts an Harzen und Kautschuk*. Die Extraktions-Differenzmeth., bei welcher der Geh. extrahierter Substanz aus der Gewichts-differenz der extrahierten Patronen berechnet wird, läßt sich mit Vorteil bei Serienbestimmungen von Kautschuk u. Harz in Pflanzen anwenden. Es werden die techn. u. analyt. Vorteile dieser Meth. aufgezählt. (Chem. Obzor 23. 107—08. 30/6. 1948. Prag, Inst. f. Pflanzenzüchtung und Veredlung der staatl. Landwirtsch. Forschungsinst.) STEINER. 5666

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Gilbert J. Vosburgh, Louis B. Flexner und Dean B. Cowie, *Bestimmung von radioaktivem Eisen in biologischem Material mit besonderer Berücksichtigung der Reinigung und Abtrennung des Eisens mittels Isopropyläthers, des Veraschens und der Technik der elektrolitischen Abscheidung*. Eine verbesserte Meth. zur Best. von radioakt. Fe ($^{55}Fe + ^{59}Fe$) in biolog. Material wird beschrieben. Sie unterscheidet sich von bisher angewandten Verff. durch die Art des Veraschens (bei 450—500° nach vorhergehender Behandlung mit HNO_3) u. die Extraktion von Fe aus der in verd. HCl gelösten Asche mit Isopropyläther (I). Die I-Lsg. wird mit wss. NH_4 -Oxalat (II)-Lsg. ausgeschüttelt. Die Asche von Ca- u. P-armen Material wird nach Behandeln mit HCl direkt mit II-Lsg. extrahiert. Die Extraktion mit I ist auch zur Entfernung von radioakt. Verunreinigen des akt. Fe geeignet. Zur Messung der Radioaktivität wird Fe aus der $Fe-NH_4$ -Oxalat-Lsg. elektrolyt. auf Cu-Platten abgeschieden. Die Rückgewinnung sehr kleiner Mengen von akt. Fe, das Blut, Plasma oder Knochengewebe zugesetzt wurde, war nach diesem Verf. vollständig. (J. biol. Chemistry 175. 391—404. Aug. 1948. Baltimore, Dep. of Obstetrics, John Hopkins Univ. and Hosp., Dep. of Embryol., Carnegie Inst. of Washington und Washington, Dep. of Terrestrial Magnetism, Carnegie Inst. of Washington.) FERNHOLZ. 5725

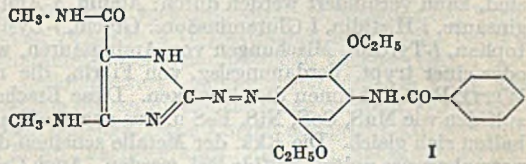
D. M. Maurice, *Pipettenförmiger Geigerzähler für kleine Mengen biologischer Flüssigkeiten*. Übliche zylindr. Ausführung des Zählers mit um seine Mitte ringförmig angeordnetem Raum zur Füllung mit der harte β -Strahlen aussendenden Probelsg. von knapp 0,5 cm³, die durch kapillare Ansätze leicht ein- u. ausgebracht werden kann. (J. Physiology 107. 26 P. 30/9. 1948. London, Univ. Coll.) METZNER. 5725

P. Poullain und M. Piette, *Bestimmung der Blutmenge durch Polyvinylpyrrolidon*. Vff. schlagen Polyvinylpyrrolidon (I) zur Best. der Blutmenge vor. I ist nicht tox., leicht dosierbar u. wird während der Versuchsdauer prakt. nicht ausgeschieden. I wird im Blutplasma nach Enteiweißung mit $Zn(OH)_2$ durch die Farbkr. mit J_2/KJ . colorimetr. bestimmt. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 496—500. Juli/Aug. 1948. Lab. de Chim. Biolog. de l'Hôpital de la Pitié.) K. MAIER. 5727

Hanns Wolff, *Die quantitative Spektralanalyse von Spurenelementen in Blut und Organen*. Vf. beschreibt in lehrbuchartiger Form die Eignung verschied. Verff. der Emissionsspektrographie für Zwecke der quantitativen Spurenelementanalyse. An Hand von Erfahrungen, die bei 1800 Spektrogrammen menschlicher Organe u. Körperfl. gesammelt wurden, werden ausführlich behandelt: die physikal. Grundlagen der Emissionsspekttralanalyse, der Hochspannungswechselstrombogen u. die Methodik der Analyse. (Biochem. Z. 318. 430—53. 1948. München, Univ.) DRECHSLER 5727

V. R. Wheatley, *Eine verbesserte Diacetylreaktion zur Harnstoffbestimmung im Blut*. Wird die Kondensation von Harnstoff (I) mit Diacetyl in Ggw. von einem aromat. Amin durchgeführt, so entsteht statt der üblichen gelben, eine rote Farbe. Mit Diphenylaminderiv. wird ein intensives Magentarot geliefert. Mit 2 Mol. *N*-Phenylanthranilsäure pro Mol. I eignet sich die Meth. zur serienmäßigen Best. kleiner I-Mengen im Blut (0,02 cm³ Blut). Beim Vgl. mit der manomet. Hypobromit-Meth. von VAN SLYKE u. KUGEL (1933) betrug die Differenz zwischen beiden Methoden in 80% weniger als 3 mg/100 cm³ u. in 10% 8—10 mg/100 cm³. Ein Nachteil der Meth. ist, daß die Rk.-Lsg. schließlich stark sauer ist. Verdünnung mit W. verursacht Fällung des Farbkomplexes. Auch Verdünnung mit A. oder Aceton bewährt sich nicht. (Biochemic. J. 42. XLII—XLIII. 43. 420—22. 1948. Westminster Hospital, Med. School, Dep. of Chemical Pathol.) CARLS. 5727

Edward B. Truitt jr., C. Jelleff Carr, Howard M. Bubert und John C. Krantz jr., *Quantitative Bestimmung von Theophyllin im Blut. Theophyllidin*, das aus Theophyllin (II) durch Erhitzen mit konz. KOH entsteht, kuppelt mit diazotiertem 5-Amino-2-benzoylamino-1.4-diäthoxybenzol (als Zinkchloriddoppelsalz) zum roten Farbstoff der Formel I. Theobromin, Coffein, Harnsäure, Kreatinin, Kreatin, Harnstoff u. Glycin, der gleichen Alkalibehandlung unterworfen, geben diese Farbrk. nicht, die im Falle des II-Abbauprod. noch in einer Verdünnung von 0,1 mg% bei 5 cm³ II-Lsg. zu brauchbaren Vergleichswerten führt. 5—6 Min. nach Zugabe der Diazoniumverb. tritt das Maximum der Farbstoffbildung ein. Im Blut verschied. Personen, die einer II-Behandlung (mit II-Na-Aminoacetat) unterworfen waren, wurde II nach Überführung in Theophyllidin u. Kuppeln zum Farbstoff I colorimetr. mit befriedigenden Resultaten quantitativ bestimmt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 185—89. Okt. 1947. Baltimore, Univ. of Maryland.) PÖHLIS. 5727



Claude-H. Durand, *Untersuchungen über die Titration kleinster Mengen von Heparin im normalen Blut und im Blut gewisser pathologischer Fälle*. Beschreibung von titrimet. Bestimmungen kleinster Mengen von Heparin (I) im Plasma. Das nach Ansicht des Vf. beste Verf. basiert auf der kompensator. Wrkg. von Toluidinblau (II). Man mißt hierbei die zur Renormalisierung der Blutgerinnungszeit gerade ausreichende u. erforderliche II-Menge u. erzielt in 1/2 Std. mit 3,5 cm³ Plasma oder 1,5 cm³ Gesamtblut ausgezeichnete Ergebnisse. Von weiteren Verff. werden, in der nachstehenden Gütefolge empfohlen, die sogenannte Thrombin-, Thromboplastin- u. Protaminsulfatmeth. behandelt. Die Technik der Analyse, bes. der II-Meth., ihre spezielle Anwendbarkeit u. ihre Fehlerquellen werden ausführlich beschrieben. 20 Diagramme, 105 Literaturzitate. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 2097—2108. 30/8. 1948. Paris, Hôpitaux de Paris u. Hôpital Beaujon-Clichy, Labor. de Recherches.) KLOCKMANN. 5727

W. Seitz, *Eine einfache Bestimmung des Gesamteiweißgehaltes von Seren durch Titration mit Heparin*. Der Farbumschlag von Toluidinblau durch Heparin nach lila bzw. rosa, der durch Eiweißzusatz verhindert wird, wurde vom Vf. zur Serumweißbest. in Serums- bzw. Heparinverdünnungsreihen benutzt. Für prakt. Zwecke wurde eine Ein-glassmeth. entwickelt, wobei Seren nach Stehen über Nacht mit einem Gesamteiweißgeh. bis 5,5% rosa Färbung, zwischen 5,5—6,5% Fällungen u. bei noch höherem Eiweißgeh. nach einem geringem Bereich mit lila Verfärbung die unveränderte blaue Farbe zeigen. Bei saurer Rk. u. bei bestimmten Relationen der Konz. erfolgt der Farbumschlag annähernd linear u. kann durch Titration des Serumweißes mit Heparin zu einer angenäherten Gesamteiweißbest. verwendet werden. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 391—93. 1948.) A. SCHÖBERL. 5728

Reinhold Benesch und Ruth E. Benesch, *Leitfähigkeitstimation von Sulfhydrylgruppen in Aminosäuren und Proteinen*. Vff. zeigen, daß die von KOLTHOFF u. HARRIS (C. 1947. 87) angegebene Leitfähigkeitstimation zur Best. von Mercaptanen, von SH-Gruppen in Cystein u. Glutathion u. in gewissen Proteinen benutzt werden kann. Die Meth. beruht auf der Titration eines Mercaptans in alkoh. oder wss.-alkoh. Lsg. mit wss. AgNO₃ an einer rotierenden Pt-Elektrode gegen eine geeignete Bezugselektrode, wobei das unlös. Ag-Mercaptid ausfällt. Sie ist auch zur SH-Best. in Ggw. von Cl-Ionen durch Titration in ammoniakal. Lsg. unter Benutzung einer Hg/Hg₂-Elektrode anwendbar. Hierbei dient gesätt. KCl als Salzbrücke u. NH₄NO₃ als Elektrolyt. In diesem Syst. werden alle Bestimmungen der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Thioglykolsäure, Cystein, Ergothionein u. Glutathion werden in 90%ig. A. mit 0,001 n. AgNO₃-Lsg., titriert. Bei Proteinen auch Bestimmungen nach Denaturierung (z. B. mit Guanidindihydrochlorid) durchführbar. Die einfachen SH-Verbb. lassen sich mit großer Genauigkeit ermitteln. Nur Ergothionein gibt einen um einen konstanten Betrag (12%) zu hohen Wert. In krist. Proteinen u. Seren sind noch bis zu 0,002 mg Mercaptan-S genau erfassbar. Denaturierung mit Guanidindihydrochlorid führt stets zu einer Verringerung der Werte. Die für Eieralbumin bei höherer A.-Konz. gefundenen SH-Werte stimmen gut mit Angaben der Literatur überein. Auch mit n. Seren u. Seren von Kranken werden gut reproduzierbare Ergebnisse erzielt. Zur Prüfung der Spezifität der vorliegenden Meth. dient in allen Fällen p-Chlormercuribenzoessäure, die sehr spezif. mit den SH-Gruppen reagiert u. deren Anwesenheit alle titrierbaren Gruppen blockiert. (Arch. Biochemistry 19. 35—45. Okt.

1948. Univ. Coll. Hospital Med. School., London u. Departm. of Physiolog. Chem. Univ. Baltimore, Md.)

A. SCHÖBERL. 5728

Carl Neuberg und Ines Mandl, *Ein unbekannter Effekt von Aminosäuren*. Die Ausfällung von Zn als ZnS mittels Na₂S aus wss. Lsgg., die schwach sauer, neutral oder alkal. sind, kann verhindert werden durch: Alanin, α-Aminoisobuttersäure, l-Arginin, l-Asparaginsäure, l-Histidin, l-Glutaminsäure, Glycin, l-Lysin, d.l-Phenylalanin, dl.-Serin, l-Tryptophan, l-Tyrosin, Mischungen von Aminosäuren, wie in einem sauren Caseinhydrolysat oder einer trypt. Verdauungslsg. von Fibrin, die noch Peptide enthält. Auch Seide u. WITTE-Pepton können dies bewirken. Diese Erscheinung wird auch bei anderen Metallsulfiden wie MnS, CoS, NiS, FeS u. Cus angetroffen. Rac.- u. opt. akt. Aminosäuren verhalten sich gleich. Die Rkk. der Metalle scheinen dabei so maskiert zu werden, daß ihre normalerweise unlösl. Sulfide lösll. werden. Auch Casein u. Ovalbumin verhalten sich bes. ausgeprägt Co, Cu u. Fe gegenüber in gleicher Weise. Jedoch können in anderer Weise als bei den monomol. Aminosäuren diese Proteine wohl auch den gefällten Sulfiden gegenüber als Schutzkolloide wirken. Der Effekt ist nicht auf α-Aminosäuren beschränkt, da auch β-Alanin ihn veranlaßt. Zu seiner Deutung genügt die Annahme von Komplexen zwischen den Metallen u. den α-Aminosäuren (z. B. Ni- oder Cu-Komplexe) nicht, denn diese Komplexe werden von H₂S bzw. (NH₄)₂S zersetzt. Bei den Lsgg. der Sulfide in α-Aminosäuren scheint es sich um wahre, nicht koll. Lsgg. zu handeln. Frisch gefällte Sulfide (NiS, MnS, ZnS) lösen sich in 1,5 mol. Alaninlsgg. wieder. Na₂S läßt sich durch (NH₄)₂S oder lösll. Alkali- u. Erdalkalipolysulfide ersetzen. Die Hydrolyse von Na₂S nach: Na₂S + H₂O = NaHS + NaOH oder NaHS + H₂O = H₂S + NaOH soll dabei keine Rolle spielen. Die Bldg. der „Sulfidkomplexe“ zeigt sich durch typ. Farbänderungen an, die für das betreffende Metall charakterist. sind. Das 40- bis 400-fache der gerade noch als Sulfid fällbaren Metallmenge kann durch die Aminosäuren in Lsg. gehalten werden. Vff. ziehen die Möglichkeit in Betracht, daß auch im Stoffwechsel Aminosäuren u. Peptide die Fällung benötigter Biometalle als unlösl. Sulfide verhindern. Dies eröffnet Ausblicke in bezug auf die Bedeutung des Effektes für Ernährungs- u. pharmakol. Probleme. Ferner wird auf Beziehungen zur Chemie des Bodens u. des Planktons u. Saproplanktons von Quell- u. Flußwasser u. stehender Gewässer hingewiesen. Der Aminosäureeffekt ist auch gegenüber organ. Derivv. von H₂S zu beobachten. So sind unlösl. Xanthogenate des Typs (C₂H₅O—CS—S)₂M u. unlösl. Mercaptide (Vers. mit Benzylmercaptan) verschied. Bioelemente in Aminosäurelsgg. löslich. (Arch. Biochemistry 19. 149—61. Okt. 1948. Research Labor., Interchem. Corp., New York.)

A. SCHÖBERL. 5728

W. Hirsch, *Albumin im Serum*. Bei Zusatz von Nessler's Reagens (I) nach der Meth. von HAWK u. BERGEM tritt oft Trübung ein, die wohl durch Spuren von Kieselsäure verursacht wird. Man nimmt zur Vermeidung von Fehlern das 5fache der üblichen Mengen, verd. u. läßt absitzen. Erst dann wird I zugegeben. (Analyst 73. 161. März 1948. Jerusalem, Government Central Laboratories, Dep. of Health.)

FRESENUS. 5728

E. Gorter und A. van Royen, *Die Bestimmung der Gesamtbasen durch Ionenaustausch*. Die Best. der Gesamtbasen(-Summe der Metallionen) im Blutserum (0,5 cm³) kann durch Verwendung von Kationenaustauschern erfolgen, wobei im Filtrat die H-Menge (gegen Bromthymolblau, Endpunkt pH 7,4) titrimetr. bestimmt wird. Pferdeserum, Rinderserum u. Cerebrospinalfl. gaben folgende Werte (Milliäquivalent Gesamtbase): 176—178, 169 bis 172, 146; die entsprechenden, durch Elektrololyse ermittelten Werte waren: 177—179, 168—172. Die Genauigkeit der Meth. beträgt ca. 2 Milliäquivalent (0,1 cm³ 0,01NHCl). (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 824—27. Sept. 1948.)

K. MATER. 5728

Pierre Roulier, *Über eine neue Methode der photometrischen Messung der Komplexbindungsreaktion*. Fußend auf der Feststellung von WADSWORTH, MALTANER u. MALTANER (J. Immunol. 21. [1931.] 313 u. 35. [1938.] 217), daß eine lineare Beziehung zwischen Antikörperkonz. u. der für 50%ig. Hämolyse notwendigen Komplementkonz. besteht, wenn im Optimum der Antigen-Antikörperk. gearbeitet wird, charakterisiert Vff. den Titer eines Immunserums (oder eines syphilit. Serums) durch das Verhältnis: Komplementmenge, die in Ggw. von Serum u. Antigen 50%ig. Hämolyse verursacht zur Komplementmenge, die den gleichen Effekt in Ggw. von Serum allein auslöst. Als Antigen dient „Cardiolipin“ nach PANGBORN, dessen Titer nach BOERNER u. LUKENS bestimmt wurde. Die Suspension von Hammelblutkörpern wurde photometr. eingestellt (vgl. C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. [1948.] 128) u. in gleicher Weise beim Vorvers. u. bei der endgültigen Rk. gemessen. — Die Ergebnisse zeigen, daß syphilit. Seren, die bei Anwendung der klass. qualitativen Methoden gleichartig stark reagierten, mit dieser Meth. noch starke quantitative Unterschiede erkennen ließen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 587—90. Mai 1948. Paris, Inst. Pasteur, Lab. de M. Laporte.)

DIETRICH PETERS. 5728

Thomas H. Allen und Peter D. Orahovats, *Spektralphotometrische Bestimmung von Spuren des Farbstoffes T-1824 durch Extraktion mittels Cellophan aus Blutserum und Urin normaler Hunde.* Ein Verf. zur quantitativen Best. von 0,5 µg des blauen Farbstoffes I-Amino-8-naphthol-2,4-disulfonsäure (I) („T-1824“) wird beschrieben, das auf Spaltung der im Blut vorliegenden I-Albuminverb. mit Hilfe des Waschmittels Aerosol OT, Sorption des freigemachten I an Cellophanblättchen u. spektralphotometr. Messung der Farbintensität der mit I beladenen Blättchen zwischen 2 Objektträgern bei 635 mµ beruht. Da es unbequem wäre, für alle Bestimmungen Cellophanblättchen gleicher Größe herzustellen, wird als Maßstab der sog. „Cellophanwert“ herangezogen, der das Prod. aus Opazität u. Trockengewicht eines 0,0186 mm dicken Blättchens in mg darstellt. Er ist proportional der in der Probefl. vorhandenen I-Menge. Diese Einheit entspricht 3,0 · 10¹⁵ Mol. = 4,8 µg I. Es wurden die Einfl. von Temp., Farbstoffkonz., pH-Wert, NaCl, Aerosol OT, Blutserum- u. Urinbestandteilen auf das Sorptionsverh. von I untersucht. Aus 0,9—3%ig. NaCl-Lsg. werden in 24 Std. bei 70° mindestens 98% des vorhandenen I an überschüssiges Cellophan sorbiert. Die Sorption ist vom pH im Bereich von 4,6—8,5 unabhängig. Freies Serumprotein u. überschüssiges Aerosol OT dürfen nicht zugegen sein. Maximale Sorption wurde gefunden, wenn 1,0 (cm³) 1,2%ig. Aerosol OT zu einer Mischung aus 0,2 Hundebutserum u. 25 0,9%ig. NaCl-Lsg. zugesetzt wurde; Urin muß wenigstens 0,9%ig. an NaCl gemacht u. mit mindestens 0,3 Aerosol OT-Lsg. versetzt werden. — Von dem in das Blut eingeführten I wird nur sehr wenig durch den Urin ausgeschieden. (Amer. J. Physiol. 154. 27—37. 1/7. 1948. New York, Columbia Univ., College of Physicians and Surgeons, Dep. of Physiology.)

FORCHE. 5728

Gerhard Schneider, *Eine neue Methode der Serumweiß-Reihenbestimmung an kleinen Laboratoriumstieren (Maus, Ratte) mittels der Nephelometrie.* Die Best. des Serumweißes bei kleinen Labor.-Tieren bereitet Schwierigkeiten, da für die meisten Methoden, wenn sie genau sein sollen, zu viel Serum benötigt wird. Vf. arbeitete eine nephelometr. Meth. aus, die es gestattet, mit 0,15—0,2 cm³ Blut — so viel kann den Tieren laufend abgenommen werden, ohne sie zu schädigen — sowohl das Gesamteiweiß, als auch die Globulinfraction zu bestimmen. Zur Ausfällung des Eiweißes wird 50%ig. NH₄SO₄-Lsg. verwendet. Die Fällungen erwiesen sich als zuverlässig u. die bei der nephelometr. Messung erhaltenen Werte wurden durch Mikro-KJELDAHL-Best. kontrolliert u. übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Fehlergrenze: 5%. Die mit dem Mäuseserum erhaltenen Eichkurven sind auch zur Eiweißbest. in den Seren anderer Tierarten geeignet. Die Blutentnahme erfolgt bei der Maus am Schwanz mit Hilfe eines Vakuums, wobei 24 g schweren Tieren bis zu 1,1 cm³ Blut entnommen werden können. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 283. 112—226. Dez. 1948.)

НОТНУМ. 5728

Muriel Davies und James J. Rae, *Eine Bemerkung über die Phosphatbestimmung im Speichel.* Bei der Best. der anorgan. u. organ. Phosphate im Speichel erhielten Vf. Resultate, die von den von LURA (vgl. J. dental. Res. 26. [1947.] 203) angegebenen Werten abweichen. Sie fanden für Gesamtposphat (I) u. säurelös. I den gleichen Wert u. schließen daraus auf die Abwesenheit von säureunlös. organ. u. anorgan. Phosphaten. Während LURA keine Vorkehrungen zur Verhinderung der Hydrolyse von unbeständigen Phosphatester getroffen hat, versetzten Vf. den Speichel mit Naf u. bewahrten ihn vor der Unters. 24 Std. im Kühlschrank auf. Da es schwierig ist, Trichlressigsäurefiltrate zu erhalten, die auf Zusatz von NH₄Molybdät klar bleiben, bestimmten sie das I im Speichel, fällten das anorgan. Phosphat mit Magnesiummischung u. bestimmten sodann das I im Filtrat; aus der Differenz der beiden I-Werte berechneten sie das organ. Phosphat u. fanden wesentlich niedrigere Werte als LURA. — Zur Best. des I wird 1 cm³ Speichel mit 1,2 cm³ 60%ig. HClO₄ aufgeschlossen. Die Lsg. wird mit 1 cm³ 5%ig. NH₄-Molybdätlsg. u. 1 cm³ 1-Amino-2-naphthol-4-sulphonsäurereagens versetzt u. die Blaufärbung nach 20 Min. mit einer Standardphosphatlsg. verglichen. — Zur Best. des organ. Phosphats werden 10 cm³ Speichel mit 0,3 cm³ Magnesiummischung ohne NH₄OH u. dann mit 0,3 cm³ NH₄OH versetzt u. nach 10 Min. filtriert. 5 cm³ des Filtrats werden wie bei der I-Best. behandelt. Die Differenz zwischen I u. organ. Phosphat ist ein Maß für das anorgan. Phosphat. Die Best. wird durch NaF nicht gestört. Organ. Phosphate, wie Glycerophosphate u. Phenylphosphate werden von dem Mg-NH₄-Phosphat nicht okkludiert. (J. Dental Res. 27. 167—68. April 1948. Toronto, Canada, Univ. of Toronto, Chemistry Dep.)

FORCHE. 5731

H. Eggers-Lura, *Die Phosphatbestimmung im Speichel. (Eine Erwiderung).* Vf. führt die abweichenden Resultate von DAVIES u. RAE (vgl. vorst. Ref.) darauf zurück, daß diese den Speichel vor der Analyse 24 Std. aufbewahrten, u. daß die Unters.-Meth. von der seinen abweicht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die höheren anorgan. Phosphatwerte durch Spaltung säureempfindlicher Phosphatester (bes. Guanidinphosphat) während der 60 Min. Vers.-Dauer zustande kommen. Die Naßveraschung ist dem HClO₄-Aufschluß

von DAVIES u. RAE vorzuziehen, da bei diesem Verf. anorgan. Pyrophosphate entstehen können, die colorimetr. nicht erfaßt werden. Da dieser Fehler bei seinem Verf. durch Zugabe von Perhydrol u. W. vermieden wird, findet LURA höhere Werte für das Gesamtphosphat. Die von DAVIES u. RAE angewandte Fällung des anorgan. Phosphats in alkal. Lsg. kann zur Hydrolyse von alkaliempfindlichen Phosphatestern führen. Zweckmäßiger ist die Fällung mit CaCl_2 -Lsg. in 30%ig. A. bei pH 5—7 nach LIPMANN. Daß die Fällung nach DAVIES u. RAE unvollständig ist, läßt sich durch Zugabe einiger γ radioakt. ^{32}P zeigen. (J. Dental Res. 27. 169. April 1948. Holbaek, Dänemark, St. Elisabeth's Hospital.)

FORCHE. 5731

Alma Hiller, Roger L. Greif und William W. Beckman, *Eiweißbestimmung im Urin durch die Biuret-methode*. Die Best. wird in einer Küvette durchgeführt, welche sowohl für die Farbentwicklung (Biuret-Rk.) wie für die photometr. Best. dient. Die Küvetten werden genau beschrieben. Der klare Urin, Eiweißgehalt 5—20 mg, wird in die Küvette pipettiert, dieselbe Menge 10%iger Trichloressigsäure zugesetzt, nach Durchmischen zentrifugiert, der Überstand abgeschüttelt, das Präcipitat in 2 cm³ 3%iger NaOH gelöst, mit 3%iger NaOH auf 10 cm³ aufgefüllt, die Dichte der Lsg. bei 560 m μ bestimmt u. zur Farbentwicklung 0,25 cm³ 20%iger Cu-Sulfatlsg. unter starkem Schütteln zugesetzt. Nach 10 Min. wird nach eingetretener Farbentw. zentrifugiert, die Extinktion bei 560 m μ gemessen u. durch Subtraktion der Leerwerte die entwickelte Biuretfarbe berechnet. Zur Aufstellung der Extinktionskurven u. der entsprechenden Eiweißwerte wurden Urine verschied. Eiweißkonz. auf Gesamt-N u. Nichteiweiß-N mit der Makro-KJELDAHL-Meth. nach HLLER et al. untersucht u. die Werte zu denen der Biuretmeth. in Beziehung gebracht. — Die Resultate sind reproduzierbar. Die Farbe von Biuret ist über 4 Std. bei Tageslicht haltbar. Die 3%ige NaOH-Lsg. darf nur 2 Wochen benützt werden, da durch CO₂ die Genauigkeit der Rk. beeinträchtigt wird. Innerhalb des Eiweißgeh. von 5—20 mg stimmen die Werte der Biuretmeth. mit den KJELDAHL-Werten mit einer Genauigkeit $\pm 1\%$ überein. (J. biol. Chemistry 176. 1421—29, Dez. 1948. Hosp. of The Rockefeller Inst. for Medical Res., New York.)

WOLFGANG ALBRECHT. 5732

Oswaldo M. Repetto und Atilio A. Drewes, *Die Bestimmung der neutralen 17-Ketosteroide*. Ein neuer Apparat für deren Extraktion aus dem Harn. Beschreibung eines neuen App. für die Extraktion von 1,5 Liter Harn mit CCl_4 (I), wahlweise auch für die Anwendung von leichteren Lösungsmitteln geeignet. Er ermöglicht die mechan. Durchmischung des Extraktionsgutes mit dem in Tröpfchen aufgeteilten Lösungsm., indem dieses aus dem verengten Bodenteil des Extraktionsapp. (EP) in einen 500 cm³-Dest.-Kolben austretend, aus diesem nach Dest. über einen Kühler dem EP wieder zugeführt wird. Dessen Wrkg. zeigt sich beim Vgl. mit der eines für die Verarbeitung von 1,5 Liter Harn vergrößerten EP nach HERSHBERG u. WOLFE (C. 1940. II. 802) überlegen hinsichtlich des Zeitaufwands, der leichteren Beschickung, Entleerung u. Reinigung, der Entfernung sich im Extraktionsgut bildender Ndd., der Möglichkeit, in der Kälte, wie in der Wärme zu extrahieren u. den Extrakt zu konzentrieren. Außerdem wird ein neuer Manostat mitgeteilt zur Einstellung eines für die I-Dest. geeigneten verminderten Drucks. Verf.: Der unter Zugabe von 20 cm³ konz. HCl gesammelte 24 Std.-Harn, ca. 1,5 Liter, wird bis zu 10% mit HCl versetzt, durch 10 Min. Kochen hydrolysiert, abgekühlt u. im neuen EP mit 10 g NaCl versetzt u. mit einem Zulauf von 1 cm³ I/Sek. 1—1 $\frac{1}{4}$ Std. extrahiert. Der Extrakt wird durch Schließen des Zulaufs im Dest.-Kolben eingengt, 3 \times mit je 25 cm³ 4%ig. NaOH gewaschen, wobei der letzten Waschl. 2—3 g Na-Hydrosulfid (GIBRARD'S Reagens) zwecks Entfärbung zugesetzt werden; dann wird weiter 2—3 \times mit 2%ig. HCl u. ausgiebig mit W. gewaschen, durch trockenes Filter gegeben, I abgedampft u. der Rückstand über H_2SO_4 + NaOH im Vakuum getrocknet. Genaue Anweisungen für die photometr. Messungen auf Grund der ZIMMERMANN'SCHEN Rk. mit m-Dinitrobenzol nach dem Verf. von HOLTORFF u. KOCH (J. biol. Chemistry 135. [1940.] 377) u. Eichung mit Lsgg. von Dehydroandrosteron, s. Original. Mitt. von Zahlen für die tägliche Ausscheidung der 17-Ketosteroide bei n. Personen u. bei solchen mit endokrinen Störungen. (Rev. Inst. bacteriol. Malbrán 13. 394—404. 1945/48.)

METZENER. 5732

I. F. Sommerville, G. F. Marrian und R. J. Kellar, *Schnellbestimmung von Harn-pregnandiol*. Für diagnost. Zwecke, die keine große Genauigkeit erfordern, empfehlen Vfl. zur Best. des *Allopregnan-3(α),20 α -diol* (I) u. des *Pregnan-3(α),20 α -diol* (II) folgendes Verf.: In einem 500 ml Kolben 100 ml des 24 Std.-Harnes geben, 50 ml Toluol zusetzen, zum Sieden erhitzen, 10 ml konz. HCl zugeben, Sieden 10 Min. fortsetzen, Lsg. abkühlen, in einen 250 cm³ Scheidetrichter geben u. schütteln. 5 Min. stehenlassen, Harn ablassen u. Emulsion filtrieren, vom Filtrat Harn abtrennen, Toluolschicht 2mal mit je 15 ml n. NaOH u. 2mal mit je 25 ml W. waschen, im sd. W.-Bad im Vakuum zur Trockne eindampfen, Rückstand quantitativ mit warmem A. in ein Reagensglas mit 5 ml-Marke geben, Lsg. bis zur Marke eindampfen, auf 75° erwärmen, 20 ml n. 10 NaOH unter Rühren

in 3. Min. aus einer Bürette zugeben, 1 Min. stehenlassen u. 2 Std. bei 37° stehenlassen. Lsg. durch Glassinteriegel (20—30 μ) filtrieren, Nd. mehrmals mit W. waschen, dann mit insgesamt 15 ml A. lösen. Filtrat mit 1—2 mg Norit behandeln, 2 Min. im W.-Bad erhitzen, filtrieren u. Filtrat zur Trockne eindampfen. Zum Rückstand 10 ml konz. H₂SO₄ geben, 20 Min. bei 25° im W.-Bad unter gelegentlichem Umschwenken stehenlassen u. im Absorptiometer mit 601-Filter gegen eine II-Standardkurve messen. — Im männlichen 24-Std.-Harn werden mit dieser Meth. 0,13—0,61 mg I u. II ermittelt, was aber auf der Anwesenheit anderer chromogener Stoffe im Harn zurückzuführen sein dürfte. Zugewetztes II wird zufriedenstellend wiedergefunden, sofern im 24-Std.-Harn mehr als 5 mg II vorhanden sind. — Diskussion über die Brauchbarkeit des II-Nachweises als Schwangerschaftstest. (Lancet 255. 89—90. 17/7. 1948. Edinburgh, Univ., Dep. of Biochem.)

H. P. FIEDLER. 5732

Paul L. Munson, Mary Ellen Jones, Philip J. McCall und T. F. Gallagher, Colorimetrische Bestimmungsmethode für Dehydroisoandrosteron und ihre Anwendung bei Urinextrakten. Vff. haben die Best.-Meth. für Cholsäure von SCHMIDT u. HUGHES abgewandelt für die Best. von 10—50 γ Dehydroisoandrosteron (DHA) in reiner Lsg. u. in Urinextrakten. Die Meth. beruht auf der colorimetr. Messung der Färbung, die auftritt beim Behandeln des Steroids in Essigsäure bei 67° mit H₂SO₄ u. Furfurol. Die Spezifität der Meth. wurde an 56 verschied. Neutralsteroiden geprüft, davon gaben 40 keine Farbkr.; die 16 Stoffe mit positiver Farbkr. können eingeteilt werden in a) DHA u. einfache Derivv., einschließlich $\Delta^5-3(\beta)$ -Chlorandrostenon-(17) u. $\Delta^{3,5}$ -Androstadienon-(17), DHA-Derivv., die bei Säurehydrolyse der Urinextrakte entstehen, b) 2 andere Neutralketone, Pregnenolon u. 21-Acetoxypregnenolon, die im Urin nicht vorkommen u. c) ungesätt. Steroide ohne Keto-gruppe. Allg. ist der Farbstoff positiv, wenn ungesätt. Steroide, Doppelbindungen im Ring B u. eine OH-Gruppe, oder Doppelbindungen im Ring A vorhanden sind. Reagenslsg.: Bes. gereinigtes Furfurol mit Eisessig 1:1; DHA-Standardlsg. mit 10 mg DHA oder 11,45 mg DHA-Acetat in 100 cm³ Eisessig, die mit Eisessig verd. werden bis zum Geh. von 0,060 bzw. 0,020 mg DHA/cm³ (DHA krist. in 2 polymorphen Modifikationen, daher ist der F. kein Kriterium für die Reinheit; man verwendet besser DHA-Acetat, F. 169 bis 170,5° korr.; $[\alpha]_D^{20} + 4,2^\circ$ A.); 16 n. H₂SO₄; Essigsäure mit 50 Gew.-%. Die Steroidlsg. oder der Urinextrakt (10—50 γ DHA oder äquivalente Menge eines anderen Steroids) werden in kalibrierten Colorimeterküvetten unter N₂ zur Trockne gebracht, der Trockenrückstand wird in 0,5 cm³ Essigsäure (erwärmen) gelöst u. 7,5 cm³ 16 n. H₂SO₄ zugesetzt. Die Lsgg. werden 12 Min. in ein temperaturkonstantes W.-Bad von 67 \pm 0,2° u. anschließend 1 Min. in ein Eisbad gestellt. Die Küvetten werden zuerst ohne, dann mit Furfurol-zusatz gemessen. Die Farbintensität ist stark abhängig von Furfurol- u. H₂SO₄-Konz., Badtemp. u. Erhitzungszeit. Es ist wichtig, daß immer mit gleichen Lsgg. u. unter denselben Bedingungen gearbeitet wird. (J. biol. Chemistry 176. 73—82. Okt. 1948. Chicago, Univ., Dep. biochemistry u. Armour and Co., Endocrinology research section.)

SCHORRE. 5732

Elizabeth Maxwell, Robert Fryxell und Wright H. Langham, Bestimmung von Plutonium in menschlichen Faeces. Es wird die Best. von Pu in menschlichen Faeces beschrieben. Faeces von 1—4 Tagen werden in doppelter Menge 2 mol. HCl emulgiert, bei 110° getrocknet, über freier Flamme u. 8—15 Std. bei 800° im Muffelofen verascht. Die Asche wird in 4nHCl gelöst. Red. des Pu durch Hydroxylamin bei Infrarotlicht nach Erzeugung eines Ca-Oxalatnd. durch Zusatz von Oxalsäure nach Neutralisation. Die das Pu enthaltende Ca-Oxalatfällung in rauchender HNO₃ gelöst u. nach Abbrauchen der HNO₃ der Rückstand in 2—4 n. HCl aufgenommen, Zusatz von 1 mg Fe... u. 1 cm³ 6%ig. Cupferrnslg., Pu-Cupferridkomplex mehrmals mit je ca. 2 cm³ Chlf. extrahiert. Nach Abdampfen des Chlf.-Komplex mit 1 cm³ konz. HNO₃ u. 1 cm³ 72%ig. HClO₄ bei 100°, dann bei 180° zerstört. Es verbleibt ca. 14 cm³ Lsg., die mit W. auf 5 cm³ verd. u. mit 2 Tropfen 20%ig. Hydroxylaminlsg. versetzt wird. Anschließend Zugabe von 200 γ La... u. 0,5 cm³ 27 mol. HF; LaF₃-Nd. abzentrifugiert, auf eine Pt-Platte gebracht u. 1 Std. im α -Zähler gezählt. Bei vergleichenden Unters. der Faeces von Personen, die nie Pu ausgesetzt waren u. Faeces, denen Pu zugesetzt war, wurde 80% des zugesetzten Pu wiedergefunden, wobei die mittlere Abweichung vom Mittel 9,9% betrug. (J. biol. Chemistry 172. 185—90. Januar 1948. From the Los Alamos Scientific Labor. of the Univ. of Calif., Los Alamos, New Mexico.)

HANSON. 5734

Sanford M. Rosenthal und Herbert Tabor, Eine bewährte colorimetrische Methode zur Bestimmung von Histamin. Vff. beschreiben eine verbesserte Best.-Meth. für Histamin in Gewebeextrakten, Blut u. Urin mittels des Diazoniumsalzes von 4-Nitroanilin, dad. gek., daß der Azofarbstoff mit Methylisobutylketon bei pH 10,1—10,5 ausgeschüttelt wird u. nach Schütteln der Ketonlsg. mit Barbitursäurepuffer von pH 7,7 u. 20—30 Min. langem Stehen gegen Standardlsgg. colorimetriert wird. Die Empfindlichkeit beträgt 0,5—1 γ

Histamin in 5 cm³ Lsg. u. kann durch Verringern der Ketonmenge noch erhöht werden. Durch das Ausschütteln mit Keton bei hohem pH werden störende Azoverbb. (z. B. von Histidin) in der wss. Lsg. gehalten oder mit gelblicher Farbe gelöst. Die noch störende rosa Azoverb. des Ammoniaks u. anderer Substanzen wird durch Schütteln mit dem Barbitursäurepuffer ausgeschaltet. N-Acetylhistamin verhält sich hinsichtlich Farbintensität u. -fönung ähnlich wie Histamin. Zur Ausschaltung gewisser störender Verb. u. von Inhibitoren der Farbrk., wie Harnsäure — auch Schwermetalle, vor allem Cu. verhindern die Rk. — reinigen Vff. Urin u. Leberextrakte bei höheren Histaminkonz. nach der Bleiacetatmeth. von LOEPER, LESURE u. THOMAS (Bull. Soc. Chim. Biol. 16. [1934.] 1385) u. bei niedrigen Histaminkonz. nach der Meth. von McINTIRE, ROTH u. SHAW (J. biol. Chemistry 170. [1947.] 537). Zur Best. von gebundenem Histamin nach der 2. Meth. ist vorherige Säurehydrolyse erforderlich. Auch Histaminase, die nur freies Histamin angreift, kann zur Unterscheidung von freiem u. gebundenem Histamin verwendet werden. In einer Tabelle ist der Histamingeh. verschied. Gewebe u. des Blutes von Meerschweinchen, Kaninchen, Ratte, Maus u. Hund angegeben u. in einer weiteren Tabelle die zeitliche Ausscheidung von gebundenem Histamin im Hundeharn nach Histaminverabreichung mit einer Magensonde. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 425—31. April 1948. Div. of Physiology, National Inst. of Health, Bethesda, Md.)

A. SCHÖBERL. 5750

G. W. W. Stevens, *Auflösungsprüfung in der Autoradiographie*. Die in der Autoradiographie erzielbare Auflösung wurde bisher nach der erzielbaren Schärfe geschätzt. Die Verteilung der radioakt. Isotopen ist in verschied. Proben nicht die gleiche u. sogar Schnitte von der gleichen Probe sind darin nicht ident., so daß ein strenger Vgl. hinsichtlich des Auflösungsvermögens sehr schwierig ist. Vorläufige Verss. zeigten, daß ein photograph. Silberbild mit AgBr u. AgJ überzogen werden kann, das eine Linientrennung von 0,5 µ ergibt. Wird hierfür ¹³¹I genommen, so gewinnt man ein radioakt. Prüfungsnetz. Dieses kann zur systemat. Prüfung verschied. Emulsionen, des Einfl. geometr. Anordnungen u. als Testplatte zur Erleichterung der Aussagen an radiograph. Aufnahmen mikroskop. Gewebeschnitte gebraucht werden. (Nature [London] 161. 432—33. 20/3. 1948. Wealdstone, Middlesex, Kodak, Ltd., Res. Labor.)

STEL. 5750

H. van Genderen, K. L. Lier und J. de Beus, *Bestimmung von 4-Methyl-2-thiouracil in tierischem Gewebe und Blut*. Zur Best. von 4-Methyl-2-thiouracil (I) im tier. Gewebe u. im Blut wird das Material mit CHCl₃ oder mit Methylchlorid mit 20% A. extrahiert u. mit saurem W. (pH 4) ausgeschüttelt. Alkal. W. würde zu viele Verunreinigungen lösen. I wurde durch die grüne Farbrk. mit GROTE-Reagenscolorimeter. bestimmt. Die Farbe ist in Ggw. von A. stabiler. (GROTE-Reagens nach MORON: 1 g Nitroprussid-Na + 1 g Hydroxylaminhydrochlorid in 20 cm³ W. gelöst + 2 g NaHCO₃, geschüttelt + 0,1 cm³ Br₂ geschüttelt u. W. auf 50 cm³ aufgefüllt. Im Eisschrank aufbewahrt 10 Tage haltbar. Als Standard diente eine Lsg. von I.) (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 482—86. Okt. 1948. Niederlande, Utrecht, State Inst. of Public Health.)

CARLS. 5750

Jorge Awapara, *Die Anwendung der Papierchromatographie auf die Bestimmung von freien Aminosäuren in Geweben*. Durch Anwendung der Papierchromatographie auf die Analyse freier Aminosäuren in Rattengewebe (Leber, Niere, Milz, Herz) gelang es Vf., die Aminosäuren um 90% besser als nach der Meth. von FRAME u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 149. [1943.] 255) zu isolieren. Dazu wurde die wss. Suspension des Gewebereichs nach Fällung der Proteine mit absol. A. u. Extraktion mit Chlf. unter Benützung von Phenol oder von Kollidin chromatographiert. Die 4 nachgewiesenen Aminosäuren (Asparagin-, Glutaminsäure, Glykokoll u. Alanin), die fast den gesamten freien Amino-N im Extrakt darstellen, wurden nach Elution mit β-Naphthochinonsulfonat quantitativ bestimmt. (Arch. Biochemistry 19. 172—73. Okt. 1948. Dep. of Biochem., Anderson Hosp. of Cancer Research, Houston, Texas.)

A. SCHÖBERL. 5750

Cyrus P. Barnum und Robert A. Huseby, *Einige quantitative Analysen der Teilchenfraktionen aus dem Leberzellcytoplasma der Maus*. Vf. beschreiben die Isolierung der 3 Teilchenfraktionen aus dem Cytoplasma des Lebergewebes von der Maus nach der CLAUDESchen Differentialzentrifugemethode. In den einzelnen Fraktionen wurde P nach der Meth. von FISKE u. SUBBA ROW, N nach der PREGLSchen Mikrokjeldahlmeth. u. der Gesamtlipoidgeh. durch Extrahieren mit sd. A.-Ae. (3:1) u. nochmaliges Extrahieren mit PAe. bestimmt. Der Ribosegeh. wurde nach der Orcin-HCl-Rk. von BROWN bestimmt. Während die Fraktion der großen Granulate (5 Min. langes Zentrifugieren bei 23000 g) reich an Phospholipoiden u. arm an Nucleinsäuren ist, enthält die Mikrosomenfraktion (90 Min. langes Zentrifugieren bei 23000 g) große Mengen an Phospholipoiden u. Nucleinsäuren. Die Fraktion, die sich innerhalb 1 Std. bei 95000 g absetzt, ist dagegen arm an Lipoiden u. reich an Nucleinsäuren. Aus diesen Ergebnissen u. der Inhomogenität

der einzelnen Fraktionen schließen Vff., daß die Fraktionen ziemlich willkürlich aus einem kontinuierlichen Spektr. der Teilchengröße oder Sedimentierbarkeit herausgeschnitten werden. (Arch. Biochemistry 19. 17—23. Okt. 1948. Univ. of Minnesota, Medical School, Minneapolis.)

P. Dirnhuber und F. Schutz, *Destillation von Cyansäure aus Geweben*. Eine früher (C. 1948. II. 1289) beschriebene Meth. zur Best. von HOCN (I) in wss. Lsgg. durch Dest. wurde auf Gewebebrei (Gehirn- u. Muskelgewebe von Kühen, Schafen, Kaninchen, Katzen, Hunden) angewendet, u. in den Geweben, sowohl nach Bebrütung, wie in gefrorenem Zustand I ermittelt. Da auch im Gehirn, das in fl. Luft unmittelbar nach dem Tode eingefroren worden war, merkliche Mengen I gefunden wurden, kann die postmortembldg. einer flüchtigen harnstoffbildenden Substanz ausgeschaltet werden. Gehirnbrei wies bei Raumtemp. aufbewahrt weniger oder gar kein Cyanat auf, was mehr auf einen Verlust als eine Bldg. von I hinweist. Da ferner dem Gehirnbrei zugesetzte I bald verschwindet, wird die Existenz eines regulierenden Mechanismus angenommen. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 522—42. Dez. 1948. Birmingham, Univ.) ROHRLICH. 5750

Gabriele Ehrlich, Harriett E. Taylor und Heinrich Waelsch, *Die Wirkung von oberflächenaktiven Substanzen auf die Fuchsinreaktion von höheren Fettaldehyden*. Natürlich vorkommende Lipide u. synth. oberflächenakt. Substanzen verhindern die Farbentw. von höheren Fettaldehyden u. ihren Acetalen mit Fuchsin nach FEULGEN v. GRÜNBERG (C. 1939. I. 4817) oder zerstören die bereits entwickelte Farbe nach ihrer Zugabe. Diese Störungen können durch Zugabe von Eisessig weitgehend unterdrückt werden. Die Aldehyde gehorchen dem BÈERSCHEN Gesetz nicht, besser jedoch die Acetale. Aus diesen Gründen bezweifeln Vff. die Brauchbarkeit der FEULGENSCHEN Meth. für die quantitative Best. von höheren Fettaldehyden in Gewebsextrakten. (J. biol. Chemistry 173. 547—51. April 1948. Dep. of Biochemistry, New York State Psychiatric Inst. u. Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York.) A. SCHÖBERL. 5750

A. R. Trim, *Das Wiederauffinden von l-Nicotin in tierischen Geweben u. seine colorimetrische Mikrobestimmung*. Der Abbau heterocycl. Verbb. mit dreiwertigem N mit BrCN zu Glutaconderivv. u. deren Farbbildung mit arom. Aminen, bisher schon zur Best. von Pyridin u. Nicotin (I) benützt, wurde zu einer Mikrobest. ausgearbeitet. Reagentien: 1) l-Nicotin im Vakuum dest. 2) BrCN-Lösung. Aus 10%ig. KCN-Lsg. u. gesätt. Br-W. mit gerade eintretender Entfärbung u. fünfacher Verd. mit W. u. Einstellung auf pH 6 mit KCN-Lösung. Für kleinste Nicotinmengen wird die Lsg. nach LARSON u. HAAG (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 16. [1944.] 86) hergestellt. 3) 0,2%ig. Lsg. von umkristall. β -Naphthylamin im 95%ig. A., frisch hergestellt. 4) 0,2 Mol. Phosphatpuffer nach SÖRENSEN pH 5,9—6,1. 5) Saurer wss. A. aus 9 (Teilen) 50% A. u. 1 einer Mischung aus gleichem Vol. Eisessig, konz. HCl u. Amylalkohol. Benützt wurden nach Reihenfolge u. Menge I-Lsg. in W. 1,0 cm³, Puffer, 0,2 cm³, BrCN 0,27 cm³, β -Naphthylamin Lsg. 1,0 cm³. Die Messung erfolgte mit dem photoelektr. Absorptionsmeter nach SPEEKER mit Grünfilter Nr. 5. Die Isolierung von I aus Geweben erfolgt durch eine beschriebene Mikrodestillation. Einzelheiten vgl. Original. (Biochemic. J. 43. 57—60. 1948. Cambridge, Univ., Biochem. Lab.) KUNZMANN. 5750

Marcelle Lafon, *Die Bestimmung von gebundenem Brom. Anwendung auf die Bestimmung von Brom und Jod in biologischem Material*. Die 0,5—5 mg Br u. J enthaltende Probe (200—500 mg) wird mit 2 g NaOH im Ni-Tiegel geschmolzen, die Schmelze in sd. W. gelöst, in die Dest.-App. (Zeichnung) eingefüllt, mit H₂SO₄ neutralisiert (Methylorange) u. dann mit 3 Tropfen 2N H₂SO₄ angesäuert. Der Kühlerabgang taucht in eine Lsg. von 500 mg NaOH/5 cm³ Wasser. Unter Zutropfen (2 Tropfen/Min.) von 50 cm³ frischem Cl-W. wird langsam dest., wobei Br₂ u. Cl₂ übergehen u. in der vorgelegten Lauge in Bromat übergeführt wird. Nach dem Verdampfen des Destillats zur Entfernung überschüssigen Hypochlorits zur Trockene nimmt man in 20 cm³ auf, säuert mit 14 cm³ n. HCl an, gibt ca. 500 mg KJ zu u. bestimmt das freigewordene J₂ mit 0,02 n. Thiosulfat (1 cm³ = 0,266 mg Br). Der Dest.-Rückstand enthält J als Jodat. Nach dem Vertreiben der letzten Cl-Spuren durch Aufkochen setzt man der erkalteten Fl. überschüssiges KJ zu u. titriert J₂ mit 0,02 n. Thiosulfat (1 cm³ = 0,4228 mg J). Der J- u. -Br-Geh. eines Gorgonins, eines Scleroproteins aus *Gorgonia verrucosa*, betrug 8,04 u. 1,37%. Die Meth. erlaubt die Mikrobest. von Br in Dibromtyrosin u. bromierten Eiweißen mit einem Fehler von 2% bei Mengen von 0,5—5 mg Br. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 500—03. Juli/Aug. 1948. Marseille, Faculté de Méd. et Pharm., Labor. de Chim. biol.) K. MAIER. 5752

Mary Jane Bird, Edward Kelman, Hobart Lerner, David Rosenfeld, Victor Totah und Harold C. Hodge, *Chemische Analyse von Zähnen, die ungewöhnliche Abnützung zeigten*. Die Zähne einer Totalextraktion wurden auf organ. Substanz, Ca, Mg u. P untersucht. Trotzdem die Zähne der linken Seite des Kiefers viel stärker abgenützt waren,

als die der rechten Seite, waren keine wesentlichen Unterschiede in der chem. Zus. festzustellen. (J. Dental Res. 27. 629—34. Okt. 1948. Rochester, N. Y., Univ., School of Dentistry.)
EBERLE. 5756

F. J. McClure, *Fluor im Dentin und Schmelz gesunder und cariöser Menschenzähne*. Es wurde der F-Geh. von Zahnschmelz u. Dentin menschlicher Zähne bestimmt. 0,2 bis 0,5 g Schmelz bzw. Dentin wurde 1 Std. bei 100° getrocknet u. in einer Pt-Schale 3 Std. bei 550° verascht. Die ausgewogene Asche wurde mit 10 cm³ W. in einen 50 cm³-Claisenkolben gespült, mit 10 cm³ 60%ig. HClO₄ versetzt u. bei 138—140° der W.-Dampfdest. unterworfen. 150 cm³ Dest. wurden in 5 cm³ 0,1 n. NaOH aufgefangen. Das Dest. wurde in einer Pt-Schale bis fast zur Trockne eingedampft, mit 0,1 n. HCl angesäuert u. auf 10 cm³ aufgefüllt. 3 oder 4 aliquote Anteile der Lsg. wurden nach Pufferung mit 1 Tropfen Trichloracetatpuffer u. Zusatz von Na-Alizarinsulfonat als Indicator mit Th(NO₃)₄-Lsg. titriert. Der durch Zugabe von NaF ermittelte Fehler der Best. beträgt ±5—10%. — Der F-Geh. des Schmelzes liegt zwischen 0,0088 u. 0,0120%, der des Dentins zwischen 0,0230 u. 0,0247%. Allg. enthält das Dentin 2—2,5 × so viel F wie der Schmelz. Die Unters. zeigten, daß keine wesentlichen Unterschiede zwischen den F-Gehh. von gesunden u. cariösen Zähnen bestehen. Der Aschegeh. des Schmelzes beträgt durchschnittlich 95,8%, der des Dentins 78,9% u. läßt ebenfalls keine Unterschiede zwischen gesunden u. cariösen Zähnen erkennen. Die Asche des Schmelzes enthält durchschnittlich 0,0104% F, die Asche des Dentins 0,0292% F. Die geringere Cariesanfälligkeit bei Gebrauch von fluoridhaltigem W. dürfte auf einen höheren F-Geh. von Dentin u. Schmelz zurückzuführen sein. (J. Dental Res. 27. 287—98. Juni 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Exp. Biol. and Med. Inst., Dental Res. Sect.)
FORCHE. 5756

D. B. Cruickshank, *Mikrobestimmung von Zink in Zähnen*. Das für die Best. von 0,1—1,0 mg Zn geeignete Verf. nach SYLVESTER u. HUGHES (C. 1937. I. 1583) versagt bei geringen Zn-Mengen von 0—20 µg. Die Beziehung zwischen Zn u. J ist nicht mehr linear, sondern das Verhältnis ändert sich als Funktion der Zn-Konzentration. Durch Heranziehung der von anderen Vff. vorgeschlagenen Abänderungen des Verf. wurde eine Meth. ausgearbeitet, die zur Bldg. von Zn₂Fe(CN)₆ führt. — Die Substanz wird bei Pyrex. nicht über 500° verascht. Die 5—20 µg Zn enthaltende Asche wird in einem Pyrex-Zentrifugierglas in 1 cm³ 5n.HCl gelöst. Die Lsg. wird mit 4 cm³ 20%ig. NH₄-Citratlsg. u. 4 Tropfen 0,04%ig. Bromthymolblaulsg. versetzt, mit NH₄OH (1 + 3) auf pH 7—8 (blau) gebracht u. nach Zugabe von 3 cm³ 0,1%ig. Dithizonlsg. in Chlf. 20 Min. geschüttelt. Die Dithizonsschicht wird abpipettiert u. in ein Zentrifugierglas mit dest. W. gegeben. Ein aliquoter Teil von 2,6 cm³ wird in einem 5 cm³ Pyrex-Reagensglas mit 2 cm³ 0,5n.HCl 5 Min. lang geschüttelt. Das Dithizon wird abpipettiert. Die wss. Schicht wird auf dem W.-Bad zur Trockne gedampft, mit 1 Tropfen 20%ig. HClO₄ versetzt u. im Sandbad abgeraucht. Nach Erkalten werden 0,5 cm³ KJ-Gelatinelsg. u. 0,1 cm³ 1%ig. K₂Fe(CN)₆-Lsg. hinzugefügt. Nach genau 5 Min. wird mit 0,002 n. Thiosulfatlsg. aus einer Mikrobürette auf einen rein gelben Farbton ohne Einschlag nach Orange titriert. Ferner werden eine Probe mit einer bekannten Zn-Menge u. ein Blindvers. mit den Reagenzien angesetzt. — Herst. der NH₄-Citratlsg.: 16 g Citronensäure werden in ca. 70 cm³ dest. W. gelöst, einige Tropfen Bromthymolblaulsg. zugeben, NH₄OH (D. 0,88) zugesetzt, bis die Lsg. deutlich blau ist, u. mit W. auf 100 cm³ aufgefüllt. Zur Herst. der KJ-Gelatinelsg. werden 2 cm³ Eisessig, 5 cm³ 0,5%ig. Stärkelsg., 13 cm³ 1%ig. Gelatinelsg. u. 4 cm³ nachst. Phosphatlsg. gemischt u. darin 0,5 g KJ gelöst. Die Lsg. wird nötigenfalls mit 0,002 n. Thiosulfatlsg. entfärbt. Die Phosphatlsg. wird durch Hinzufügen von 10%ig. KOH zu 5 cm³ H₃PO₄ auf pH 3 u. Verdünnen mit W. auf 100 cm³ bereitet. (Analyst 73. 444—46. Aug. 1948. Cambridge, Papworth Village Settlement, Sims Woodhead Memorial Labor.)
FORCHE. 5756

Günther Rienäcker und Gerhard Knauel, *Die maßanalytische Bestimmung des Thalliums mit Bromat in Gegenwart von Eisen und die potentiometrische Mikrotitration in der Toxikologie*. Mit dem von ZINTL u. RIENÄCKER beschriebenen Verf. (Z. anorg. Chem. 153. [1926.] 278 u. Z. analyt. Chem. 71. [1927.] 66) zur maßanalyt. Best. von Tl mit Bromat erhält man in Ggw. von Fe³⁺ zu niedrige Werte. Wird Fe³⁺ durch Zusatz von sek. Ammoniumphosphat komplex gebunden, dann kann die Meth. sowohl mit Indikation durch Methylorange (nur bei Tageslicht), wie mit potentiometr. Indikation Anwendung finden. Arbeitsvorschriften für Mengen von 20—200 mg Tl, wie für Mikromengen bis herunter zu 5 γ in Ggw. von Fe werden angegeben. Die Mikrobest. in pflanzlichem u. tier. organ. Material wird beschrieben. Die Verteilung des Tl im Körper vergifteter Mäuse wird untersucht. (Z. analyt. Chem. 128. 459—67. 1948. Rostock, Univ., Chem. Inst.)
FRESENIUS. 5764

H. Angewandte Chemie.

IV. Wasser. Abwasser.

P. Schoenmaker, *Abwasser und Industriean siedlung*. Besprechung holländ. Verhältnisse u. der Probleme der Wasserversorgung. (Chem. Weekbl. 44. 743—45. 18/12. 1948. Centraal Inst. voor Industrieontwikkeling.) FREYTAG. 6010

—, *Reinigung von Wasser durch Kieselsäuresol*. Ein neues W.-Reinigungsmittel wird von der QUARTZ Co., Philadelphia, Pa., eingeführt. Das Verf., der „N-Sol-A-Process“, wird durchgeführt, indem verd. Na-Silicat mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder dgl. umgesetzt wird. Das so entstehende Sol dient zusammen mit Al- oder Fe-Salzen zur Ausflockung der Unreinigkeiten des W., die schnell u. in großen, leicht abfiltrierbaren Flocken ausfallen. (Textile Wld., 98. 166. Dez. 1948.) FRIEDEMANN. 6024

—, *Flüssiges, keimtötendes Desinfektionsmittel*. Oakite Sanitizer Nr. 1 (OAKITE PRODUCTS INC., New York, N. Y.), ein stabiles, ungiftiges, keine Korrosion hervorrufendes Prod., eignet sich vornehmlich zur Bekämpfung von Schleim u. Algen in Fabrikwässern. (Textile Wld., 98. 166. Dez. 1948.) FRIEDEMANN. 6042

C. Janssen und D. Spruit, *Bestimmung geringer Härtegrade in Wasser unter Verwendung einer Seifenlösung nach Clark*. 1. Mitt. (Vgl. C. 1949, I. 526.) Es wird die Best. kleiner Härtegrade in W. nach CLARK mit einer Na-Oleat-Lsg. einer krit. Untersuchung unterzogen. Zu diesem Zweck werden Messungen kleiner Härtegrade von 0,5—39% (d. h. 0,05—3,9 FH oder 0,03—2,18 DH) in reinen CaCl_2 -Lsgg. bei verschied. pH u. in NaCl u. A. enthaltenden Lsgg. durchgeführt. Das nach der Meth. von CLARK ausfallende Ca-Oleat hat die Zus. $5 \text{CaOl}_2 \cdot 2 \text{NaOl}$; MgOl. hat eine entsprechende Zusammensetzung. Bes. bei geringen Härtegraden u. in Ggw. von NaCl kann sich die Zus. des Nd. nach $5 \text{CaOl}_2 \cdot 3 \text{NaOl}$ u. höheren Na-Gehh. verschieben. Bei Härtegraden von 1,2% CaCO_3 u. 3,2% werden Ca-Oleat u. Mg-Oleat nicht ausgefällt. Aus diesem Grund hat sich deshalb als günstig erwiesen, bei Härtegraden unter 5% durch Zugabe einer konz. CaCl_2 -Lsg. sich eine günstigere Wasserhärte herzustellen. Die Best. der Wasserhärte nach CLARK bei diesen kleinen Härtegraden ist also nur dann möglich, wenn Fehler bis zu 30% zugelassen sind. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 330—58. Sept. 1948. Arnhem, Chem. Lab. of the N. V. tot Keuring van Elektrotechn. Materialen.) FRETZDORFF. 6062

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Paul Ehrenberg, *Zur Verwendung städtischen Trümmerschuttes als landwirtschaftliches Düngemittel*. (Vgl. C. 1948. E. 807.) Bei Verss. mit Trümmerschutt wurde ein abgeseibter, ziemlich feinteiliger Schutt herangezogen, der rund 28% CaO als CaCO_3 enthält. Bei Verwendung gleicher Anteile CaO, wobei somit die doppelte Menge von Trümmerschutt gegenüber einem guten Handelsmergel benutzt wurde, ergab sich zunächst bei verschied. landwirtschaftlichen Nutzpflanzen kein günstiger Erfolg. Hinsichtlich Beseitigung ungünstiger Boden-Rk. stand der Schutt dem Handelsmergel deutlich nach, wie er auch bei Zuckerrüben wenig vorteilhaft wirkte. Bei weniger kalkbedürftigen bzw. säureempfindlichen Pflanzen war gegenüber Handelsmergel kein Nachteil des Schuttes zu beobachten. Jedoch steht seiner Verwendung auch bei gleicher Wrkg. die erforderliche doppelte Menge im Wege. (Bauwirtschaft 1948. Mitt. dtsh. Studienges. Trümmerverwert. Mitt. 7. 37. Mai.) BEWERSDORF. 6288

R. K. Kristensen und F. Steenbjerg, *Jahreszeitliche Unterschiede des Gehaltes an Phosphorsäure und des Boden-pH-Wertes*. Die Verss. wurden 1932/33 auf Lehm Boden mit Fruchtfolge (Grunddüngung) Weizen (60 kg N, 80 kg K/ha), Runkelrüben (90 N u. 80 K), Gerste (30 N u. 80 K) u. Klee (kein N u. 80 K) ohne Zusatz von Stallung oder Jauche durchgeführt. Vers.-Reihen mit 0,13·5, 27, 54 u. 216 kg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{a}$ -Bodenproben wurden alle 10 Tage genommen u. sofort analysiert. Im Gegensatz zu anderen Verss. wurden Unterschiede im Boden-pH-Wert nicht gefunden. Die beobachteten Unterschiede im H_2PO_4 -Geh. (bei Runkelrüben Juni/Juli ca. 25% höher, bei Kartoffeln Höchstwerte im November) werden eingehend diskutiert, sind jedoch schwierig zu erklären. Bei Gerste (wohl auch anderem Getreide) u. Wiesen können Bodenproben für P-Wert.-Best. das ganze Jahr genommen werden. Auf Grund bes. Verss. werden die Fehlerquellen bei der H_2PO_4 -Analyse u. der Probenahme krit. untersucht; mittlerer Fehler steigt mit steigender P-Zahl; Fehler bei der Probenahme sind größer als Analysenfehler, z. B. 0,51:0,34. (Tidsskr. Planteavl 51. 114—35. 1948.) RASSFELD. 6304

F. J. Sowden, H. J. Atkinson, *Sulfitablaugfeststoffe als Behandlungsmittel für Böden*. Ausgehend von der Annahme, daß Zugabe von ligninreichen Stoffen für die Aufrechterhaltung oder Erhöhung der organ. Bodenfraktion von Wert ist, wurden 2jährige Gewächshausverss. mit drei verschied. Sulfitablaugprodd. durchgeführt, u. zwar mit (1) NH_3 -Basis

mit NH_3 neutralisiert (3,8% N), (2) Ca-Basis mit NH_3 neutralisiert (2,1% N), (3) Ca-Basis mit Ca neutralisiert. Die Materialien wurden als trockene Pulver auf Gesamt-N, Gesamt-S u. Asche untersucht. Sämtliche Proben enthielten 7—8% S. Bei einigen Verss. wurden die Proben auch mit P als $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$ u. K als KCl in Mengen wie beim Düngemist versetzt. Resultate: Auf Böden, wo Hafer auf N-Gaben ansprach, sprach er auch auf Zusatz von N-haltigem Sulfitablaugestoff an. N von Probe (1) war für die Pflanzen merklich besser verfügbar als von Probe (2). Alfalfa sprach auf P u. K., aber nicht auf N an, so daß die Sulfitablaugeproben wenig oder keinen Einfl. auf das Wachstum von Alfalfa hatten. Weder in Form von Gips, noch als Abلاغestoff hatte S einen günstigen Einfl. auf Hafer oder Alfalfa. NH_3 -N u. N von der Behandlung mit alk. KMnO_4 war bei Probe (2) beträchtlich kleiner als bei Probe (1). (Sci. Agric. 28. 175—82. April 1948. Div. Chem., Science Service, Dominion Dep. Agric., Ottawa, Canada.) SCHEFFELE. 6304

J. W. T. Spinks und S. A. Barber, *Studium der Düngemittelaufnahme mittels radioaktiven Phosphors*. 2. Mitt. In einer vorangehenden Veröffentlichung (Sci. Agric. 27 [1947.] 143.) wurde nachgewiesen, daß radioakt. ^{32}P zur Messung der Aufnahme von Dünger-P durch Weizenpflanzen in verschied. Wachstumsstadien dienen kann. Verwendet wurde eine Lsg., die auf 250 cm^3 3,89 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ u. 65 cm^3 radioakt. P-Lsg. (4,6–10 Zählungen Min.) enthielt u. von der $4,5\text{ cm}^3$ jeder aus jeweils 3 Weizenpflanzen bestehenden Probe zugesetzt wurden. Resultate: In den Frühstadien des Wachstums stammt prakt. der gesamte aufgenommene P aus dem Düngemittel. Vgl. mit Kontrollpflanzen ergab, daß gedüngte Pflanzen bedeutend mehr P als ungedüngte aufnahmen. Die alte Best.-Meth. für die Düngeraufnahme kann zu großen Fehlern führen. (Sci. Agric. 28: 79—87. Febr. 1948. Univ. Saskatchewan, Saskatoon, Can.) SCHEFFELE. 6304

F. Terlikowski und A. Filutowicz, *Über die Möglichkeit der Anwendung kurzer Vegetationsversuche als Methode zur Bestimmung der Fruchtbarkeit der Böden*. An Tomaten (*Solanum lycopersicum*) u. Knopfkraut (*Galinsoga parviflora*) wurde in Topfverss., bei wachsenden Gaben von K oder P, gezeigt, daß die NEUBAUERMeth. vereinfacht werden kann: die mühsamen Analysen (K, P) werden umgangen, da die Pflanzen selber als Indicatoren dienen. Die Verss. dauerten 40 Tage, die Ergebnisse waren jedoch bereits in 13—30 Tagen ersichtlich u. ließen sich durch Wägen der Pflanzen noch mehr verdeutlichen. Die Verss. wurden sonst nach NEUBAUER ausgeführt, jedoch wurde außer den Analysen auch das tägliche Begießen umgangen: das Nachliefern des W. erfolgte durch Nachsaugen durch den perforierten Boden der Töpfe. Die Prüfböden (100 g) müssen mit Sand (300 g) gemischt, unter gleichen Bedingungen als Unterlage für die Pflanzen dienen. Je Topf wurden 50 Samenkörner verwendet u. die Vgl.-Töpfe mit steigenden Mengen K oder P gedüngt. (Roczniki Nauk rolniczych Leśnych [Polish agric. Forest Annu.] 50. 12—30. 1948. Posen [Poznań], Univ., Zakł. Glebozn.; Bromberg [Bydgoszcz], Inst. Żyw. Roślin.) WILPERT. 6304

Jerzy Grossberg, *Einfluß geringer Mengen Humus auf den Ertrag einiger Pflanzen und deren Aufnahme von Nahrungsbestandteilen*. Vf. untersucht den Einfl. geringer Humusmengen in lösl. Form (wss. Auszüge aus Torf u. Stalldung, je 50—800 mg C) auf den Ertrag von 6 Pflanzen: Gerste, Weizen, Hafer, Erbsen, Bohnen u. Wicke, in Topfverss.; je 7,8 kg leicht lehmiger Boden mit 5,3% W., W.-Kapazität 19,4%, pH 6,10 (in W., in KCl 5,56); Grunddüngung 0,4 K_2O (K-Salz), 0,4 g P_2O_5 [$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$], 0,3 g N (NaNO_3) u. Spurenelemente. — Es zeigt sich bei Humuszugabe ein geringer Erntezuwachs bei den Leguminosen, deutlich nur bei Wicke (Korn u. Stroh). Zusatz der Humuslg. nach Eindampfen u. Veraschen (in Form lösl. Salze) hat mehr Wrkg. (Hafer u. Leguminosen) als der unveraschte Extrakt auf den Ertrag. Eine Steigerung der Assimilation von N u. P bleibt gleichfalls aus, auch hier ist der Ascheextrakt der Humuslg. wirksamer. Alle Ergebnisse beziehen sich nur auf ausgereifte Pflanzen. (Roczniki Nauk rolniczych Leśnych [Polish agric. Forest Annu.] 50. 31—50. 1948. Posen [Poznań], Univ., Zakł. Glebozn. u. Bromberg [Bydgoszcz], Inst. Żyw. Roślin.) WILPERT. 6304

W. H. Armiger, Ian Forbes jr., R. E. Wagner und F. O. Lundstrom, *„Urea-Form“*, ein N-Dünger von kontrollierter Verfügbarkeit: Versuche mit Rasengräsern. Gewächshausverss. mit Bermudagrass u. perennierendem Roggenras auf zwei verschied. Böden unter Verwendung von 11 Harnstoff-Formaldehyd-(„urea-form“-)Prodd. u. Standard-N-Düngern ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Uramon, Baumwollsaatmehl, Milorganit]. Resultate: Der N einiger „urea-form“-Prodd. bewirkte gleichmäßigeres Pflanzenwachstum als n. N-Dünger infolge der anfänglichen langsamen, aber darauf beschleunigten N-Belieferung. Die Erträge waren wesentlich größer gegen Ende der Saison, wenn N von einem „urea-form“-Material von relativ niedrigem Löslichkeitsindex geliefert wurde, während im Anfang der Wachstumsperiode das Gegenteil der Fall war, wenn N von einem n. Dünger geliefert wurde. „urea-form“-Materialien stimulierten im allg. Wurzel- u. Kronentw. mehr als n. Dünger.

Bei direkter Anwendung auf Rasen wird das „Urea-form“-Material zweckmäßig durch etwas leicht verfügbaren N ergänzt, um angemessenes Wachstum während der ersten 20—30 Tage herbeizuführen. (J. Amer. Soc. Agronomy 40. 342—56. April 1948. Bur. Plant Industry & U. S. Golf Assoc. Green Section.)

SCHEIFELE. 6304

C. E. Marshall, *Ionisation des Calciums von Bodenkolloiden u. ihr Einfluß auf die Boden-Pflanzen-Beziehungen*. Ermittlung der vollständigen Titrationskurven, einschließlich der elektrometr. Na^+ - oder Ca^{++} -Bestimmungen, von Putnam-Ton (Beidellit) (B), Wyoming-Bentonit (Montmorillonit) (M) u. Kaolinit (K) mit Na - u. Ca -Hydroxyden. In den M- u. B-Tonen verändert sich die akt. Fraktion schroff für Na u. für Ca in verschied. Neutralisationsstufen; Na zeigt eine schmale, Ca eine breite Zone sehr niedriger Aktivität. K zeigt eine ziemlich stetige Zunahme der für beide Kationen akt. Fraktion mit zunehmender Basenmenge. Diese Unterschiede in der akt. Fraktion spiegeln große Unterschiede in der differentiellen Adsorptionswärme des Kations in verschied. Bereichen der Titrationskurven wieder. Austauschionen einer bestimmten Sorte werden mit einem weiten Bereich von Bindungsenergien festgehalten. K zeigt große elektrochem. Unterschiede gegenüber M. Die Ionisation sämtlicher Kationen, bes. des Ca , ist viel größer für K- als für M-Tone. (Soil Sci. 65. 57—68. Jan. 1948. Missouri Agric. Exper. Station.)

SCHEIFELE. 6304

C. W. Lauritzen, *Scheinbares spezifisches Volumen u. Schrumpfungseigenschaften von Bodenmaterialien*. Die Änderung im scheinbaren spezif. Vol. oder Quellung u. Schrumpfung ist eine wichtige Bodeneig., da durch diese Eig. bes. Tonböden physikal. rekonditioniert werden. Schrumpfungsmessungen erfolgten an einigen Böden u. Tonsand, sowie Boden-Alfalfamehl-Gemischen. Der Einfl. des Sandes auf die Schrumpfung variierte mit der Boden- oder Tonkomponente der Mischung. Organ. Stoffe (Alfalfamehl) hatten wenig Einfl. auf das Schrumpfungsmaß, modifizierten jedoch den Charakter der Schrumpfung u. das scheinbare spezif. Vol.; Sand + organ. Material beeinflusste das scheinbare spezif. Vol. je nach Boden oder Tonsubstanz verschied. Das trockene scheinbare spezif. Vol. von Klumpen war höher als das von Blöcken aus gleichem Material. Ein Vergl. des trockenen spezif. Vol. von Klumpen u. Blöcken gibt ein Maß für den Porenraum des Bodens. (Soil Sci. 65. 155—79. Febr. 1948. U. S. Dept. Agric.)

SCHEIFELE. 6304

John S. Burd, *Chemie des Phosphationen in Bodensystemen*. Die als prim. P-Quelle in Böden dienenden relativ. unlösl. Ca-Phosphate sind mehr Mineralagregate als Mol.-Spezies. Die Lösegeschwindigkeit wird hauptsächlich durch die Größe der Oberfläche bestimmt. Die Phosphationen können von gewissen Tonmineralien oder von Oxyhydraten des Fe u. Al adsorbiert werden u. werden dann nicht leicht an Bodenlsg. oder Pflanze abgegeben. Die Phosphatträger der Böden lassen sich nach der Beziehung von gelöstem Phosphat u. pH -Änderungen in Gemischen von Boden mit verd. S., W. u. Alkali klassifizieren. Der Einfl. von H^+ oder Lösungsm. auf den Phosphatträger läßt sich nicht in vitro bestimmen. Wird die Kontaktzeit auf ein Minimum abgekürzt, so läßt sich zeigen, daß unter diesen Bedingungen mehr Phosphat abgegeben wird als im Gleichgewichtszustand. Die Phosphat-Konz. in der fl. Bodenphase wird hauptsächlich durch die Ca-Konz. der Bodenlsg. bestimmt. Die Phosphataufnahme der Pflanze aus einem Boden mit relativ unlösl. Phosphatkomponente wird weitgehend durch das Ausmaß bedingt, in welchem die Pflanze selbst das Gleichgewicht zwischen Ca u. Phosphat in der Bodenlsg. oder in der Pflanze-Boden-Zwischenphase verschiebt. In vorwiegend organ. Böden dürfte diese Verschiebung von relativ untergeordneter Bedeutung sein, da in solchen Böden nur wenig anorgan. Phosphat vorkommt u. die sehr hohen Konz. an Ca u. Mg eine große Veränderung im Verhältnis dieser Ionen zum gelösten Phosphat ausschließen. (Soil Sci. 65. 227—47. März 1948. Calif. Agric. Experiment Station.)

SCHEIFELE. 6304

Charles Hurwitz, *Extraktion von Kupfer aus Böden unter dem Einfluß der löslichen Komponenten von Haferstroh und Alfalfamehl*. Cu ist ein wesentliches Spurenelement der höheren Pflanzen; es findet sich im Boden in Form neutraler unlösl. Salze (Phosphate, Sulfide, Hydroxyde, Carbonate), adsorbierter Ionen u. metallorgan. Komplexe. Die lösl. Anteile von Alfalfamehl u. Haferstroh erhöhen die mittels neutralem n-Ammoniumacetat u. m-NaCl-Lsgg. aus Lehmboden (Merrimac sandy loam, Dunkirk silty clay loam) auslaugbare Cu -Menge. Alfalfamehl enthält etwa 16% mehr von dieser Substanz als Haferstroh. Die ausgelagte Cu -Menge war der angewandten Menge Pflanzenrückstand direkt proportional. Cu -Sulfid u. Cu -Phosphat zeigten diesen Effekt nicht. Es ist anzunehmen, daß das Cu im metallorgan. Bodenkomplex beeinflusst wird u. die Ergänzung des verfügbaren Cu zurückzuführen ist auf die erhöhte Löslichkeit des Cu im Frühjahr u. Herbst, wenn die Pflanzenrückstände dem Boden zurückgegeben werden. 12 Literaturzitate. (Soil Sci. 65. 275—80. März 1948. Massachusetts Agric. Exper. Station.)

SCHEIFELE. 6304

H. G. M. Jacobson, C. L. W. Swanson und Evelyn Smith, *Einfluß verschiedener Kationen und Anionen auf Bodenreaktion, Auslaugung, Nitrifizierung von Harnstoff und verwandte Merkmale in einem un bebauten Boden. Bericht über Windsor Lysimeter-Messreihen E.* In 5jähriger Periode wurde mit Lysimeter in einem un bebauten Lehmboden die Wechselwrkg. von Düngerkationen (Ca, Mg, K, Na) u. Anionen (CO₃, SO₄, Cl, PO₄) in bezug auf die Nitrifizierung von Harnstoff (Uramon), die Bodenrk. u. das Auslaugen verschied. Bestandteile untersucht. Resultate: Etwa 95% N wurde in den ersten 6 Monaten nach Düngerauftrag ausgelaugt. Auf die Nitrifizierung des Harnstoffs wirken Anionen in der abnehmenden Reihenfolge: PO₄, CO₃, SO₄, Cl. Die mittleren austauschbaren Basen (Ca, Mg, K, Na) waren bei Versuchsende am höchsten bei K-Gabe, etwas geringer bei Mg- u. bedeutend weniger bei Ca- u. Na-Gabe. Ca, Mg, K, Na, Mn wurden zu etwa 90% in der 1. Periode ausgelaugt, die Anionen CO₃, SO₄, Cl, PO₄, Silicat, sowie die Kationen C, Fe, Zn, Al, wurden in größeren Mengen meist in der 2. Periode entfernt. Die größten Mengen Kationen u. Anionen wurden aus Böden ausgelaugt, die mit Sulfat- u. Chlorid-dünger behandelt waren, bei Phosphaten u. Carbonaten wurden beträchtlich geringere Mengen entfernt. Im allg. wurden die Anionen in der Reihenfolge ihrer Löslichkeit aus dem Boden ausgelaugt. 12 Literaturzitate. (Soil Sci. 65. 437—60. Juni 1948. Connecticut Agric. Expt. Station, New Haven, Conn.) SCHEIFELE. 6304

Frank Wilcoxon und R. L. Morgan, *Oberflächenaktive Stoffe in Sprühmitteln.* Für eine vollständige Benetzung durch ein insektizides Sprühmittel ist der Zusatz eines oberflächenakt. Stoffes notwendig. Der Ausbreitungskoeff. ist ein Maß für die Benetzungsfähigkeit. Je größer die Benetzungsfähigkeit, desto kleiner das Haftvermögen. Der Einfl. der oberflächenakt. Stoffe auf die Regenfestigkeit ist verschieden. (Ind. Engng. Chem. 40. 700—02. April 1948. Stamford, Conn., American Cyanamid Co.) RIEMSCHEIDER. 6312

Harold H. Shepard, *Über biologische Methoden zum Testen von Insektiziden.* Vf. bespricht die biol. Testverf. zur Feststellung der Fraß-, Kontakt- u. Atemgiftwrkg. von Insektiziden. (Ind. Engng. Chem. 40. 702—04. April 1948. Washington, Insecticide Testing Laboratory, U. S. Dep. of Agriculture.) RIEMSCHEIDER. 6312

R. A. Fulton, *Über Treibmittel für Niederdruckaerosole.* Vf. untersucht verschied. Mischungen von Flüssiggasen auf ihre Eignung als Treibmittel für insektizide Niederdruckaerosole. Es werden die Vor- u. Nachteile der einzelnen Mischungen beschrieben. Treibmittel sind: Methylenchlorid, Dichlordifluormethan (Freon 12), Trichlorfluormethan (Freon 11), Difluoräthan (Genetron 100), Monochlordifluoräthan (Genetron 101). (Ind. Engng. Chem. 40. 699—700. April 1948. Beltsville, Md., Bureau of Entomology and Plant. Quarantine, U. S. Dep. of Agriculture.) RIEMSCHEIDER. 6312

K. Kühl, P. Hoffmann und M. Berghoff, *Die Wirksamkeit von Hexachlorcyclohexan als Kontakt-Insektizid und seine Anwendung in der tierärztlichen und landwirtschaftlichen Praxis.* Vff. geben eine Liste der Ektoparasiten bekannt, die sich in prakt. u. Labor.-Vers. als sehr anfällig gegen HCH (Wendelinus-Pulver) erwiesen haben. (Tierärztl. Umschau 3. 248—49. August 1948. Altstädten u. Immenstadt, Allgäu u. Grub. Obb.) RIEMSCHEIDER. 6312

Mare Raucourt und Guy Viel, *Über die Steigerung der insektiziden Wirksamkeit von Hexachlorcyclohexan durch Terpeneol.* Durch Zusatz von Terpeneol läßt sich die Aktivität des Hexachlorcyclohexans auf das 3—4fache steigern. Testtier: *Calandra granaria*. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1541—42. 10/5. 1948.) RIEMSCHEIDER. 6312

Giuseppe Jannone, *Vergleichende Versuche über die Giftigkeit verschiedener Substanzen auf der Grundlage des Hexachlorcyclohexans und des Dichlordiphenyltrichloräthans gegen die Larven von Melolontha melolontha.* Besprechung der Versuchsergebnisse. (Ind. saccharif. ital. 41. 55—61. April 1948. Genua, Observatorium für Pflanzenkrankheiten.) FÖRSTER. 6312

Phillip B. Carne, *Beständigkeit von DDT im Boden.* Bei der Bekämpfung des Käfers *Aphodius Howitti* Hope in Australien verhinderte man durch Anwendung eines DDT-Staubes in einer Konz. von (3,3 lb./acre) 3,7 kg/ha im Herbst eine erneute Verseuchung im nächsten Frühjahr, obwohl direkt nach der Anwendung keine bedeutende Wrkg. zu beobachten war. Es ist aber anzunehmen, daß das DDT in der Erde unverändert blieb. (Nature [London] 162. 743. 6/11. 1948. Canberra, Division of Economic Entomology, Council for Scientific and Industrial Research.) RIEMSCHEIDER. 6312

K. Enigk, *Bekämpfung der Schaflausfliege.* Bei der Bekämpfung der Schaflausfliege (*Melophagus ovinus* L.) übertreffen DDT u. „HCH“ alle bisher angewandten Mittel. (Tierärztl. Umschau 3. 285—87. Sept. 1948. Hamburg, Bernhard Nocht-Institut f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten, Vet. med. Abt.) RIEMSCHEIDER. 6312

R. C. Metcalf, *Über die insektiziden Eigenschaften einiger Fluoranalogue des DDT.* DDT (I) u. DFDT (II) erwiesen sich gegenüber den getesteten Insekten als tox. als DDD

u. DFDD. II wirkt schneller als I. (Vgl. McCrone u. Mitarbeiter, C. 1947. 1405 u. Krüpe u. Löpmann, 1948. II. 531.) (J. econ. Entomol. 41 (3). 416—21. 1948. Riverside, Univ. of Calif., Citrus Expt. Stat.)

RIEMSCHEIDER. 6312

H. Ingvard Petersen und Chr. Stapel, *Nachprüfung chemischer Bekämpfungsmittel gegen Pflanzenkrankheiten und Schädlinge*. 2. Mitt. Dichlordiphenyltrichloräthan (DDT) u. a. Bericht der staatlichen Versuchsanstalt für Pflanzenzucht. Die 1944—45 mit DDT-Präpp. mit gutem Erfolg durchgeführten Bekämpfungsvers. gegen unten genannte Schädlinge (Tidsskr. Planteavl 48. [1943.] 631) werden hinsichtlich der benötigten Mengen nachgeprüft. Gute Erfolge wurden erzielt mit 10—15 kg/ha bei *Meligethes* (Glanzkäfer), 10 kg bei *Phyllotreta* (Erdflöhkäfer), u. 15 bis 30 kg bei *Byturus* (Himbeerkäfer) u. *Anthonomus rubri* (Himbeerüsselkäfer) von Gesarol u. Idosect (Pulver mit 5% DDT). Weitere Verss. mit DDT-Staub- u. Spritzmitteln gegen ausgewachsene (September) Larven von *Pieris brassicae* (großer Kohlweißling) zeitigten eine hervorragende Wrkg. (0—0,5% überlebende) bei Anwendung von 375 g Puder bzw. 10 Liter Spritzfl./25 m². Laborverss. ergaben bei DDT gleiche Wrkg. bei 8—11° wie 24—29°, im Gegensatz zu Derris (2%ig.), das bei niedriger Temp. besser wirkt. (Tidsskr. Planteavl 51. 136—46. 1948.)

RASSFELD. 6312

G. Schmitz, *Insekticide auf DDT-Basis. Übersicht über die ersten im entomologischen Laboratorium von Bambesa erzielten Ergebnisse*. Insekticide mit einem Geh. von nur 1‰ DDT wirkten in 1946 u. 1947 durchgeführten Labor- u. Freilandverss. gut gegen *Platoeceticus sp. u. Dichocrocis crocodora*. DDT-Emulsionen wirkten schneller als Suspensionen gleicher Konzentration. Eine DDT-Stammemulsion mit Baumwollöl als Lösungsm. war noch tox. nach 18 Monaten, eine solche mit Bzl. als Lösungsm. jedoch nicht mehr. Gegen den Baumwollschädling *Helopeltis Bergrothi* stellte sich eine Bekämpfung mit fl. DDT-Präpp. (1/4—1%ig.) zu teuer. (Bull. agric. Congo belge 39. 855—62. Dez. 1948. Bambesa.)

DÖHRING. 6312

O. Garth Fitzhugh, *Die Anwendung von DDT-haltigen Insekticiden in Nahrungsmitteln*. Ratten wurden 2 Jahre mit DDT-(I)-haltiger Nahrung gefüttert: Mengen von 10 p.p.m. I kumulierten bereits. Relativ große I-Dosen beeinflussen die Fortpflanzung. (Ind. Engng. Chem. 40. 704—05. April 1948. Washington, D. C., Ford and Drug Administration, Federal Security Agency.)

RIEMSCHEIDER. 6312

Martin Jacobson und H. L. Haller, *1.8-Cineol, die insekticide Komponente von Eugenia haitiensis*. Das Öl aus den Blättern von *Eugenia haitiensis*, in bzgl. Lsg. bereits von den Eingeborenen gegen Fliegen, Moskitos u. Wanzen benutzt, ist auch ohne Lösungsm. ein starkes Insekticid gegen Fliegen u. Moskitos. In 50%ig. benzol. Lsg. ist die Giftigkeit geringer, es ist aber eine ausgezeichnete Wrkg. vorhanden. Die frakt. Dest. unter red. Druck ergab 3 Fraktionen, von denen nur die niedrigst siedende I insekticide Eigg. besitzt. I (80% des Gesamtöls) hat die gleiche Giftigkeit wie das Ausgangsöl. Ihre physikal. Konstanten sind die gleichen wie die des 1.8-Cineols, das bereits zu 78,5% aus dem Öl von *Eugenia buxifolia* isoliert wurde. Durch das Additionsprod. mit o-Chlorphenol u. durch Oxydation zur dl-Cineolsäure wurde die Identität von I mit 1.8-Cineol bewiesen. — Frakt. Dest. des Ausgangsöls unter red. Druck an der WIDMERKolonne: Fraktion I = 1.8-Cineol, C₁₀H₁₈O, Kp.₁₅ 60—62°. Ausbeute 78%. Farblose Fl. von campherähnlichem Geruch. Farblose Nadeln, F. 1,5° D.²⁰ 0,927. o-Chlorphenol-Additionsprod., farblose Prismen, F. 57—58°. Oxydation zur dl-Cineolsäure, C₁₀H₁₆O₆, aus I u. Kaliumpermanganat in W. bei 90°. Aus W., farblose Platten, F. 204—205°. Durch sd. Essigsäureanhydrid entsteht aus der Säure das Anhydrid, aus Ligroin, F. 77—78°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 709—10. März 1947. Beltsville, Maryland, U. S. Depart. of Agriculture.)

PÖHLS. 6312

F. Terlikowski, S. Sozański und L. Zemła, *Überblick über eine Schnellmethode im Felde zur Bestimmung der Bodenfeuchtigkeit mit Ammoniumnitrat*. Die Feuchtigkeit der Bodenproben wird aus der gemessenen Erniedrigung der Temp. errechnet, die bei Einw. von trockenem NH₄NO₃ auf die feuchte Bodenprobe erfolgt. Eine Tabelle gibt für je 1/10° Temp.-Senkung den Feuchtigkeitsgeh. der Bodenprobe an, die Tabellenzahlen wurden bei Anwendung von 10 g Boden, 2 cm³ gesätt. NH₄NO₃ (I)-Lsg. u. 7/2 g gepulvertem trockenem I in mehrfachen Verss. ermittelt. Die gemessene Senkung ist noch um die Temp.-Differenzen der gesätt. I-Lsg., des festen I u. der Bodenprobe in deren Abweichungen von 20° (Tabellentemp.) zu korrigieren. Von Torf- u. Wiesenböden werden nur 5 g eingewogen (die gefundene Feuchtigkeit ist zu verdoppeln). Rechenbeispiele. — Das Schnellverf. gibt den W.-Geh. bis auf 5—10% der Gesamtmenge an, die größten Differenzen treten bei schweren Lehmböden auf (Behinderung beim Vermischen). Die Handgriffe sind einfach, erfordern jedoch Übung. (Roczniki Nauk rolniczych Leśnych [Polish agric. Forest Annu.] 50. 1—11. 1948. Posen [Poznań], Uniw., Zakł. Glebozn. u. Bromberg [Bydgoszcz], Inst. Żyw. Roślin.)

v. WILPERT. 6324

J. ten Have, *Die Bestimmung von Kalium in Bodenproben und pflanzlichen Stoffen nach der Kobaltnitritmethode*. Eine Arbeitsweise zur K-Best. als K-Na-Kobaltnitrit wird ausgearbeitet, u. es wird bes. der Einfl. der Temp. auf die Zus. des Nd. untersucht, die, wie aus der Literatur bekannt, je nach den Fällungsbedingungen schwanken kann. Steigert man die Fällungstemp., so nimmt die Menge des Nd. ab; dies wird nicht durch Auflösen des Nd. verursacht (die Gesamtmenge des K ist im Nd., unabhängig von der Fällungstemp.), sondern es nimmt die Menge des Na im Nd. ab; es ändert sich also das Verhältnis K:Na. — Der Nd. ist in der als Waschl. verwendeten Essigsäure etwas lösl., ihre Menge muß also möglichst gering gehalten werden. Die Meth. ist gut brauchbar, wenn man die einmal angenommene Arbeitsweise genau einhält. Es wird empfohlen, vor dem Fällen überschüssiges NaCl zuzusetzen, bei 25° im Thermostaten zu fällen u. den Nd. auf einem Glasfilter abzusaugen, wodurch man mit einem Minimum an Waschl. auskommt. Die genaue Arbeitsvorschrift für die gravimetr. u. titrimetr. Best. (bei letzterer Titration des Nitrats im Nd. mit KMnO_4) in Bodenauszügen u. pflanzlichen Stoffen wird mitgeteilt. (Chem. Weekbl. 44. 484—88. 21/8. 1948.)

v. DECHEND. 6324

Delora K. Gullstrom und H. P. Burchfield, *Landwirtschaftliche Stäubemittel. Bestimmung der Partikelgrößenverteilung*. Die Verteilung in der Partikelgröße organ. Fungicide u. Insecticide allein oder in Mischungen mit Trägerstoffen kann durch die Sedimentations-Pipettier-Meth. bestimmt werden, unterstützt durch opt. oder polarograph. Methoden. Verteilungskurven werden selbst bei so geringen Pulvermengen wie 0,05 g erhalten oder bei Stäubemitteln, in denen nur 1% wirksamer Bestandteil enthalten ist. Die Art des während des Mahlprozesses anwesenden Trägerstoffes bestimmt die Verteilung der organ. Komponente in der Mischung. Beispiele mit DDT-, Spergon-, Arasan- u. Phygon-Stäubemitteln. (Analytic. Chem. 20. 1174—77. Dez. 1948. Naugatuck, Conn., U. S. Rubber Comp.)

DÖHRING. 6328

Kurt Schwabe, *Polarographischer Nachweis von γ -Hexachlorcyclohexan neben seinen Isomeren*. Es wurde das polarograph. Verh. der isomeren Hexachlorcyclohexane in n/10 Tetraäthylammoniumjodidlsg. in 80%ig. A. untersucht. Die Halbstufenpotentiale wurden gegen die n-Kalomelektrode gemessen. Das γ -Isomere gibt eine Stufe bei 1,61 V u. eine kleinere bei 2,58 V. Die Stufenhöhe ist der Konz. proportional. Die anderen Isomeren geben jeweils nur eine Stufe, die α -Verb. bei 2,02 V, die β -Verb. bei 2,15 V u. das δ -Isomere bei 2,08 V. Aus den weit auseinandergezogenen Stufen u. der Konz.-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale ist auf Irreversibilität der Red. zu schließen. Das γ -Isomere ist neben den anderen Verbb. noch zu erkennen, wenn das Gemisch mindestens 1% der γ -Form enthält. (Z. Naturforsch. 3b. 217. Mai/Juni 1948. Meinsberg, Sa., Forschungsinst. für Chem. Technologie.)

FORCHER. 6328

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

J. H. Eisaman, *Verwendung von Sauerstoff zum Entkohlen und Schmelzen in Elektroöfen*. Überblick über die Praxis eines amerikanischen Elektrostahlwerkes. Als wichtigste Vorzüge werden genannt eine schnelle C-Entfernung u. eine Verbesserung der Qualität bei unlegierten u. legierten Stählen, bes. rostsicheren Stählen. (Blast Furnace Steel Plant 36. 1081—84. Sept. 1948. Chicago, Ill., Carnegie-Illinois Steel Corp.)

HABEL. 6408

G. W. Kurdjumow, *Über die Natur diffusionsloser (martensitischer) Umwandlungen*. Die Martensitumwandlung ($\gamma \leftrightarrow \alpha$) im Stahl wird ebenso wie die $\beta \leftrightarrow \alpha$ Umwandlung im Co u. Zr als eine therm. u. nicht als eine mechan. Erscheinung angesehen. Schon im Temp.-Gebiete von unter -100° wird die Geschwindigkeit der Umwandlung leicht meßbar u. mit weiterer Temp.-Erniedrigung stark verringert. Die martensit. Kinetik des Wachsens findet nur statt, solange die Gitter-Kohärenz der neuen u. alten Phase an der Grenze des wachsenden Kristalls gewahrt bleibt. Da benachbarte Atome im alten Gitter auch im neuen benachbart bleiben, so müssen sie derart auch an der Grenze des wachsenden Kristalls sein. Offenbar müssen bei Beibehaltung der Kohärenz bedeutende elast. Verformungen auftreten. Bei einer Vergrößerung der Kristallabmessungen wächst auch deren Größe u. kann die Grenze der elast. Verformung erreichen (Zerstörung der Kohärenz). Wenn die Kohärenz zerstört wird, dann ist für ein weiteres Wachsen eine Aktivitätsenergie von solcher Größenordnung erforderlich wie bei einer Rekristallisation. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1543—46. 21/6. 1948.)

HOCHSTEIN. 6408

Jan Aniola, *Neue Hütte als Ergebnis polnisch-sowjetischer Zusammenarbeit*. Unter Mitwirkung von 6 Kombinat u. des Inst. für Projektierung metallurg. Fabriken „Gip-tomes“ wird ein neues Stahlwerk in Polen geplant. (Hutnik 15. 484—86. Okt./Nov. 1948.)

R. K. MÜLLER. 6410

P. Puel, *Erweiterte Verwendung von geschweißtem nichtrostenden Stahl als Konstruktionswerkstoff.* (Rev. du Nickel 14. 90—91. Okt./Dez. 1948.) G. RICHTER. 6410

A. K. Schewelew, *Einfluß des Bors auf die Struktur des Schnellstahls.* Durch 0,001—0,50% B-Zusatz zum Schnellstahl RF1 wird keine feste Lsg. von α -Fe mit B gebildet. Mit steigendem B-Zusatz nimmt die Intensität der Linien von γ -Fe u. Cr_3C_2 zu, von Cr_3C_3 u. $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ab. Diese Zunahme bzw. Abnahme ist bedingt durch den Struktureinfl. von B oder seinen Derivaten auf das quantitative Carbidverhältnis bei der Kristallisation. FeB begünstigt die Cr_3C_2 - u. unterdrückt die $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ -Bildung. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 99—104. Jan. 1948. Gorki, Physik.-Techn. Forschungsinst.) LEBTAG. 6410

W. G. Gibbons, *Wärmebehandlung von Räumnadeln aus Schnellstahl.* (Materials and Methods 28. Nr. 3. 77—79. Sept. 1948. Hudson, Mass., La Pointe Machine Tool Co.) KREITZ. 6410

Kazimierz Radzwicki, *Die richtige Verwertung des Schrotts von legiertem Stahl.* (Hutnik 15. 300—03. Juli/Aug. 1948.) FREYTAG. 6410

T. W. Merrill, *Vanadinlegierte Werkzeugstähle.* 1. u. 2. Mitt. Zus., Wärmebehandlung u. Verwendung von 28 V-, Cr-V-, Mn-V-, W-V- u. W-W-V-Stählen. Angaben über 42 Cr-W-Mo-V-, Ni-Cr-Mo-V-, Si-Mo-V-Stähle u. Cr-W-Stähle mit 1,5—2 (%) Co, ~12 Cr sowie Schnellarbeitsstähle. (Vancoram Rev. 5. Nr. 3. 10—13. Nr. 4. 10—13. 1948.) KREITZ. 6410

J. C. Chaston, *Nichteisenmetalle.* Überblick über die Entw. auf dem Gebiete der Nichteisenmetalle im Jahre 1948 unter bes. Berücksichtigung der Erzaufbereitung u. hüttenmänn. Verff., des Schmelzens u. Gießens, der Weiterverarbeitung u. Metallographic, des Verh. der Metalle unter Spannungen u. der Korrosion. — 108 Schriftumsangaben. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 127—47. 1948.) APEL. 6420

J. G. Leschen, R. P. Carreker und J. H. Hollomon, *Kernbildung von Gleitlinien.* Theoret. Erörterungen über die Entstehung von Gleitlinien. Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. 1—8. Sept. 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Res. Labor.) HOCHSTEIN. 6420

T. Ju. Ljubimowa und P. A. Rehbinder, *Die Zunahme der Metallverfestigung bei periodischer Verformung unter dem Einfluß von oberflächenaktiven Schmiermitteln.* Untersucht wird die Festigkeitszunahme bei zykl. Dauerbeanspruchungen von Zn u. Cu unter dem Einfl. von oberflächenaktiven Schmiermitteln. Als solche wurden verwendet eine 0,1%ig. Lsg. von Stearinsäure in unpolarem Kerosen (Heptan) oder von 0,2% Oleinsäure in reinem Vaseline. Die Erhöhung des Verformungsgrades der Kristallite unter dem Einfl. der adsorbierenden Mittel (Erhöhung der Gleitlinien) kann in den späteren Stadien der Verformung die Erhöhung des Verfestigungsgrades infolge der eigentümlichen inneren Dispersion fördern. Ein u. dieselbe mechan. Wrkg. zeigt in einem aktiven Mittel eine größere Verfestigung des Metalls. Ein u. derselbe Verfestigungsgrad wird bei Anwesenheit eines aktiven Schmiermittels in kürzerer Zeit erreicht, d. h. bei geringerer Zahl von period. mechan. Einwirkungen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 159—62. 11/11. 1948. Inst. für physikal. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR., Abt. für disperse Systeme.) HOCHSTEIN. 6420

Blake M. Loring, William H. Baer und George M. Carlton, *Die Verwendung der Jominy-Probe bei der Untersuchung von handelsüblichen, alterungshärtungsfähigen Aluminium-Legierungen.* Untersucht wurden Al-Legierungen mit 4,2—4,7 (%) Cu, 0,25—1,45 Mg, 0,6—0,8 Mn u. 0,1—0,9 Si bzw. mit 0,17 Cu, 0,3 Cr, 0,9 Mg u. 0,5 Si bzw. mit 1,4 Cu, 2,5 Mg, 0,2 Mn, 0,6 Si u. 5,7 Zn. Die geänderte L-Typ-Jominy-Probe ist für die Unters. der Wrkg. der Abkühlungsgeschwindigkeit auf den Alterungs-Härtungsvorgang von Al-Legierungen, bes. bei starken Querschnitten, sehr geeignet. Es besteht eine klare krit. Abschreckgeschwindigkeit, die in allen untersuchten Al-Legierungen bestimmt werden konnte. Die hohen Kühlgeschwindigkeiten verursachen eine progressive Abnahme in der Härte der abgeschreckten Legierungen. Niedrige Abkühlungsgeschwindigkeiten erzeugen relativ kleine Änderungen in der Härte, wie durch die Härtekurven gezeigt wird. Mit Ausnahme der Zn-haltigen Legierung hatten die weit verschied. Abkühlungsgeschwindigkeiten bei der Unters. geringen Einfl. auf die bei der Alterung erreichte Härte. (Metals Technol. 15. Nr. 2. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. 1—9. Febr. 1948. Washington, D. C., N. S. Naval Research Labor.; Oak Ridge, Tenn., Monsanto Chemical Co.) HOCHSTEIN. 6442

Robert Kamm, M. A. Steinberg und John Wulff, *Untersuchungen über das Verpressen von Metallpulvern an Hand eingelegter Bleigitter.* An Cu-, Ni- u. Sn-Pulvern wird der Einfl. des Preßdrucks, der Preßhöhe, der Preßgeschwindigkeit, des Pressens im Vakuum u. einer Schmierung auf die Verdichtung u. Verformung im Preßling auf Grund der durch Röntgenaufnahme festgestellten Verformung eingelegter Bleigitter ermittelt.

Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 8. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. 1—13. Dez. 1948. Melbourne, Univ.; Cleveland, Ohio u. Massachusetts, Inst. of Technol.) HOCHSTEIN. 6474

H. Burden und A. Barker, *Die Messung der Korngröße von Wolfram- und Wolframcarbide-Pulvern, die zur Herstellung von Hartmetallen verwendet werden*. Die mit dem SPEKKER-Absorptiometer bestimmte Korngröße stand in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen des Elektronen-Mikroskops. Es wird gezeigt, wie sich W von vier verschiedener Korngrößen bei der Herst. von Hartmetall verhält u. wie grobe Körner zu einer Abnahme, feine Körner dagegen zu einer Zunahme der Korngröße neigen. Es wird eine Beziehung zwischen der Härte des Fertigmateri als u. der Korngröße des ursprünglichen W-Pulvers aufgestellt. Schriftumsangaben. Diskussion. (J. Inst. Metals 75. 51—68. 1007—14. Okt. 1948. Sheffield, Brown-Firth Res. Labor.) HOCHSTEIN. 6474

N. K. Snitko, *Über die Theorie der Metallfestigkeiten unter Berücksichtigung der Struktur*. Berechnet wird die Kriechgrenze von vielkristallinem Metall in einem beliebigen komplizierten Spannungszustand für die Gittergruppen von α -Eisen, Cu u. Zn. Es wird der Gefügeeinfl. nachgewiesen u. gezeigt, daß die Theorie von GUBER u. MIESES Werte für die Kriechfestigkeit von α -Eisen ergibt, die nahe den vom Vf. für die Gruppe des quasiisotropen grobkörnigen α -Eisens liegen. Für feinkörnigen Stahl u. kaltverfestigtes Material, die andere plast. Eig. besitzen, läßt sich die Theorie von GUBER-MIESES schlecht anwenden. Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 857—62. Juni 1948.) HOCHSTEIN. 6480

E. Siebel, *Neue Wege der Festigkeitsrechnung*. Nach einem Überblick über den bisherigen Stand der Festigkeitsrechnung wird deren Weiterentw. bei zügiger u. bei schwingender Beanspruchung erörtert. Ferner wird berichtet über Unters. über den Einfl. des Spannungsgefälles auf die Schwingungsfestigkeit. (Z. Ver. deutsch. Ing. 90. [N. F.] 135—39. Mai 1948. Stuttgart.) HABBEL. 6480

N. Ludwig, *Verfahren und Einrichtungen für die Festigkeitsprüfung*. Zusammenstellung von z. T. bislang unveröffentlichten deutschen Arbeiten über die Prüfung der Metalle bei zügiger Beanspruchung (Zugvers., Proben, Prüfeinrichtungen, stat. Meßgeräte, Druck-, Torsions-, Biege- u. Schervers.). Prüfung der Metalle bei schlagartiger Beanspruchung (Schlag-, Schlagtorsions-, Schlagbiegevers.), Prüfung der Metalle bei schwingender Beanspruchung (Prüfverf., Proben, Prüfeinrichtungen, dynam. Meßgeräte), Prüfung bei hohen u. tiefen Temp. (Prüfung in der Wärme im Kurzzeitzug-, Dauerstand- u. Warmerschwingungsvers., Prüfung in der Kälte), Prüfung der Metalle bei verschleißartiger Beanspruchung (Verschleiß-, Reibungszahl- u. Kavitationsprüfung). (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 31. 193—223. 1948. Berlin.) HOCHSTEIN. 6480

D. M. Nachimow, *Bestimmung von Restspannungen eines gehärteten Stahls durch das Abdrehverfahren*. Bei Verwendung von Schneidmessern aus der Hartlegierung T15K6C kann die Best. von Restspannungen nach dem Abdrehverf. in gehärtetem Stahl mit einer Härte von 56 Rc verwirklicht werden. Auf zylindr. Proben aus Cr-Ni-Mo-Baustahl mit einem Durchmesser von 103 mm entstanden nach Wasserhärtung in der Oberflächenschicht tangential Druckspannungen u. Längsspannungen, deren Größe —38 kg/mm² betrug. Auf den gleichen Proben entstanden nach Ölabschreckung in der Oberfläche Zugspannungen, deren Größe nach einer Anlaßbehandlung bei 100° +42 kg/mm² erreichte. Bei kleinen Probenquerschnitten sind die Größe u. das Zeichen der Spannungen nach Abschreckung in W. anders. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 331—37. März 1948. Moskau, Mechan. Inst.) HOCHSTEIN. 6480

I. A. Odling, *Die Relaxe und das Kriechen der Metalle unter Berücksichtigung einer ungleichförmigen Spannungsverteilung*. Es wird festgestellt, daß auf den Anfangsteilen der Kriech- u. Relaxkurven, wobei unter Relaxe der willkürliche Dämpfungsabfall der Spannungen bei gegebener gleichbleibender Verformung verstanden wird, die Relaxe u. das Kriechen bei ungleichmäßiger Spannungsverteilung intensiver verläuft als im Vgl. mit einer sehr gleichförmigen Spannungsverteilung. Es wird nachgewiesen, daß die unter Berücksichtigung der Atomdiffusion entwickelten Gleichungen der Anfangsteile der Kriech- u. Relaxkurven mit den experimentell gefundenen Werten in guter Übereinstimmung stehen. Schriftumsangaben. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948, 1561—75. Okt. Inst. für Maschinenkunde der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HOCHSTEIN. 6480

Jay W. Fredrickson und Henry Eyring, *Statistische Geschwindigkeitstheorie von Metallen*. 1. Mitt. *Fließverlauf und seine Anwendung auf die Zugeigenschaften*. Der Vorgang der Verformung von Metallen bei Zugbeanspruchung wird erörtert, seine Kenntnis erweitert u. auf experimentell erhaltene Werte angewendet. Eine hieraus aufgestellte Theorie gibt eine Erklärung für die Kaltverfestigung u. die Wrkkg. der Temp. u. der

Beanspruchungsgeschwindigkeit auf das Spannungs-Dehnungs-Verhältnis. (Metals Technol. 15. Nr. 5. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. 1—33. Aug. 1948. Utah, Univ.) HOCHSTEIN. 6480

D. J. McAdam, G. W. Geil, D. H. Woodard und W. D. Jenkins, *Einfluß der Größe und des Spannungssystems auf die Fließspannung und Bruchspannung von Metallen*. Untersuchungen an gekerbten u. ungekerbten Proben, die stark in ihrer Größe variieren, zeigen, daß der Anstieg in der Bruchspannung mit dem Anstieg in der Kerbschärfe herrührt von dem Anstieg der Beziehung von der Quer- zur Längszugspannung u. nicht von einem Einfl. der Probengröße. Schrifttumsangabe. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. 1—19. Juni 1948. Washington, D. C., National Bureau of Standards.) HOCHSTEIN. 6480

Marguerite M. Rogers, *Fließbrüche bei langsamen Biegebeanspruchungen von weichem Stahl*. Wenn bei einer einer langsam wirkenden Biegebeanspruchung unterworfenen Probe die Belastung nach dem Auftreten der ersten Biegerisse sofort unterbrochen u. die darauf gebeizte Probe wieder beansprucht wird bis zum einem Wert, der unter dem Maximalwert liegt, der erforderlich wäre, um bei n. Beanspruchung einen duktilen Bruch zu erzeugen, so zeigt sich, daß die Probe zu fließen beginnt. Wenn die angewendete Beanspruchung konstant gehalten wird, scheint das Kriechen der Probe sich zu beschleunigen, bis der gebildete Kriechriß so groß wird, daß er zum Bruch führt. (Physic. Rev. [2] 74. 121 1/7. 1948. Univ. of North Carolina.) A. KUNZE. 6480

Sch. Ss. Manewitsch, *Vergleichsverfahren zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Werkstoffes zur Spannungskonzentration*. Das Vergleichsverf. gibt die Möglichkeit, Stahl-, Gußeisen- u. Leichtmetallgegenstände in eine bestimmte Reihenfolge gemäß ihrer Empfindlichkeit zur Spannungskonz. (Anschnitte, Hohlkanten usw.) einzuordnen. Die nach diesem Verf. ermittelte Charakteristik kann nicht aus den n. ermittelten Festigkeitskennwerten bestimmt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 220—23. Febr. 1948.) HOCHSTEIN. 6480

I. A. Odling, *Methode der Bestimmung der Zähigkeit bei Dauerbeanspruchung und ihrer Anwendung bei Berechnungen der Spannungskonzentrationen*. Auf Grund rechner. Überlegungen u. prakt. Unters. an unlegierten u. Cr-Ni-Stählen sowie an Gußeisen mit 2,97% C, 2,71 Si, 1,08 Mn, 0,13 S u. 0,39 P wird als bewiesen angesehen, daß der Koeff. der Empfindlichkeit von Metallen für Einkerbungen bei zykl. Dauerbeanspruchungen ein Kennwert ist, der nicht von der Form u. den Abmessungen der Probe abhängt, sondern die spezif. Eigg. des Werkstoffes angibt u. die Spannungsspitzen bei Dauerhöchstbelastungen herabmindert. Es werden Gleichungen für die Berechnung der Werkstoffzähigkeit von gekerbten Proben bei zykl. Dauerbeanspruchungen aufgestellt u. der ermittelte Zähigkeitswert bei der Berechnung von Spannungskonzentrationen verwendet. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 28. Nr. 1. 5—16. Jan. 1948.) HOCHSTEIN. 6480

J. Rankine, W. H. Bailey und F. P. Stanton, *Widerstands-Spannungsmesser zum Messen des Walzdruckes, Drehmomentes und des Bandzuges oder der Bandspannung*. Beschrieben wird ein Meßverf. zur Best. des Walzdruckes, der Spindel-Drehmomente u. der Bandspannung in einem 250cr Zweiwalzen-Vers.-Walzwerk mittels Widerstandspannungsmessern, der aus einer Verb. eines Drehmomentanzeigers u. einer Vorr. besteht, die selbsttätig den Wert des Drehmomentes durch den Bundradius teilt. (J. Iron. Steel Inst. 160. 381—87. Dez. 1948. Whitehead Iron and Steel Co., Ltd.; British Iron and Steel Research Assoc.) HOCHSTEIN. 6480

G. A. Cottell, K. M. Entwistle und F. C. Thompson, *Über die Messung der Dämpfungskapazität von Metallen in Drehungsvibration*. Die Ursache der bei den Messungen zwischen der „mechan.“ u. „physikal.“ Meßmeth. auftretende Diskrepanz der Ergebnisse wird untersucht. Es wurde festgestellt, daß die bisher gebaute FÖPPL-PERTZ-Maschine einen eigenen Energieverlust hat, der bei Prüfung von Materialien mit tiefer Dämpfungskapazität, wie z. B. Duraluminium, recht bedeutend ist. Sämtliche größeren Verlustquellen wurden bei den Messungen ausgeschaltet u. die vollkommene Umkonstruktion einer vorhandenen Maschine führte zu Messungswerten, die nur um das zweifache über dem niedrigsten nach der „physikal.“ Meth. erhaltenen lagen. Zur Ausschaltung der Energieverluste, die durch Luft-Reibung entstehen, wurde eine weitere kleine Maschine konstruiert, mit der die Vers. unter vermindertem Luftdruck durchgeführt werden konnten. Die hiermit erreichten Meßwerte stimmen mit den niedrigsten durch die physikal. Meth. erhaltenen gut überein. (J. Inst. Metals 74. 373—424. März 1948. Manchester, British Engine, Boiler and Electrical Insurance Co., Ltd.) GOY. 6480

A. Portevin, *Untersuchung über den Zustand und die Eigenschaften der Metalloberflächen*. Vf. bespricht zunächst die Verf. zur Unters. der Mikrogeometrie der Oberfläche, der Topographie mit dem Licht- u. Elektronenmikroskop, der Seitenansicht mit dem

Profilographen, mit opt. Methoden (nach SCHMALTZ) u. Oberflächenabdrücken. Weiter werden behandelt die Unters. des physikal.-chem. Zustands der Oberfläche, der Filmbldg. durch Adsorption, durch mechan. u. elektrolyt. Polieren sowie die Prüfungsmethoden mit Röntgen- u. Elektronenstrahlen, im aufgewachsenen u. chem. abgelösten Zustand. Schließlich werden die physikal. Verff. der Glanzmessung der Gasroibung, der DE.-Messung, der Messung des elektr. Widerstandes, des elektrolyt. Potentials u. der mechan. Abnutzung, der Benetzbarkeit von Fl., der mechan. Eigg. wie Härte, innere Reibung, der Ermüdungsgrenze u. der Korrosion beschrieben. (Mém. Soc. roy. belge Ing. Industriels, Sér. B. 7. 267 bis 279. 1948.) WEITBRECHT. 6480

C. L. Meyette und V. E. Elliott. *Verfahren zur Bestimmung des Ursprungs von Oberflächenfehlern in gewalzten Stahlerzeugnissen*. Risse, welche bereits im Stahlblock vorhanden waren, werden durch Oxyde charakterisiert, welche die Einrisse umgeben. Fehler, die erst entweder bei prim. oder sek. Walzoperationen gebildet werden, zeigen kein Eindringen der Oxyde in der Nachbarschaft von Einrissen. Es werden die verschied. Fehler nach ihrem Ursprung in mkr. Aufnahmen gezeigt u. erläutert. Diskussion. (Metals Technol. 15. Nr. 4 u. Nr. 8. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. 1—15. Juni 1948 3—5. Dez. 1948. Pittsburgh, Penn., Carnegie-Illinois Steel Corp.) HOCHSTEIN. 6480

M. M. Chruschtschow, *Neue Untersuchungsmethoden für Lagerwerkstoffe*. Beschreibung der Verff. u. Vorr. zur Unters. des Einlaufens, des Verschleißes, der Mikrohärtigkeit u. der Ermüdung von Lagerwerkstoffen. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948, 1613—20. Okt. Inst. für Maschinenkunde der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HOCHSTEIN. 6480

J. E. Hurst, *Methoden zur Prüfung von Stahlkiesen*. Stahlkies besteht aus einem Roheisen mit 2,75—3,5% C, das in W. granuliert u. abgeschreckt ist. Die Temp. des Eisens u. die Art des Abschreckmittels bestimmen das Gefüge, die Gestalt u. die Härte. Für die zahlenmäßige Beurteilung eignen sich Angaben über das spezif. Gewicht, das Schüttgewicht u. die Korngröße. Durch Siebanalysen, die vor u. nach einer schlagartigen Beanspruchung durch ein Fallgewicht vorgenommen werden, wird die Zunahme an Feinem bestimmt, die einen guten Maßstab für das Verschleißverhalten im prakt. Betrieb abgibt. (Metallurgia [Manchester] 37. 205—10. Febr. 1948.) K. STEIN. 6480

T. E. Rooney, *Gemeinschaftsuntersuchung der Verteilung von nichtmetallischen Einschlüssen in Knüppeln aus Flußstahlblöcken*. Die Ergebnisse von O₂-Bestimmungen durch die Vakuum-Schmelz- u. die Rückstands-Meth. zeigen an, daß ein größerer Anteil oxyd. Einschlüsse im Mittel- u. Bodenteil des Blockes vorliegt u. daß in der Hauptsache die Einschlüsse Mangansilikate sind. Im Gegensatz hierzu zeigen alle drei Blockquerschnitte (oben, Mitte, unten) eine ungefähr gleiche Menge an Sulfiden. Eine mkr. Prüfung bestätigt, daß die Haupteinschlüsse Silikate mit Mangansulfid sind. Eine Röntgenunters. nach dem Verf. von DICKENSON ausgezogenen Rückstände zeigt die Anwesenheit von zwei Mangansilikaten an u. zwar Mangananorthit u. Rhodonit mit etwas Mullit u. Aluminiumsilikat. Die durch die alkohol. Jod-Meth. ausgezogenen Einschlüsse bestätigen die Anwesenheit von Mangansulfid u. anderen Bestandteilen von einer verwickelteren Zusammensetzung. (J. Iron Steel Inst. 160. 413—15. Dez. 1948. Teddington, National. Physical Labor.) HOCHSTEIN. 6480

Sch. Ss. Manewitsch, *Einfluß der Defekte in Form von Bohrungen auf den Wert der Schlagzähigkeit*. Die durchgeführten Verss. ergaben bei Bohrungen parallel zur Nute sowohl Steigerung wie Senkung der spezif. Schlagzähigkeit (I), bei senkrecht zur Nute geführten Bohrungen wurde in allen Fällen die I vermindert. Weitere Klärungsverss. ergaben, daß die I stets vermindert wird, wenn die Bohrungen oder Defekte das bei der Zerstörung deformierte Vol. vermindern, bes. bei Verengung dieses Volumens (Ausnahme: Gußeisen u. ä. Materialien). Bei Materialien mit halbspröden Brüchen können Bohrungen u. Defekte eine gewisse Steigerung der I hervorrufen, falls sie so gelagert sind, daß die Volumspannung (also analog die Breite) eine Verminderung erfährt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 343—46. März 1948.) v. WILPERT. 6480

B. D. Lapkin, *Prüfung der Zementationstiefe von Kolbenbolzen*. Eine Serie von Kolbenbolzen wurde auf ihre Güte geprüft, indem mittels eines Coërcitimeters (RADTSCHENKO, Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 11. [1945.] Nr. 9) die Coërcitivkraft bestimmt wurde; aus dieser Messung konnte die Dicho der aufgekohlten Schicht berechnet werden. (GRIGOROW, C. 1941. II. 1199.) Außerdem wurde die Härte der Schicht nach ROCKWELL bestimmt. Durch erneutes Härten u. Messen obiger Werte konnten ungenügend gehärtete Prüfstücke brauchbar gemacht u. von den ungenügend zementierten getrennt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 362—64. März 1948. Dneprodershinsk, Metallurg. Inst.) v. WILPERT. 6480

D. G. Nickols, *Ein Vakuumofen für die mikroskopische Prüfung bei hohen Temperaturen.* Beschrieben wird ein elektr. beheizter Mo-Draht-Vakuumofen für mkr. Gefügeunterss. an Metallproben bei Temp. bis 950°. Es wird die Gefügeänderung eines untereutektoiden Stahles bei 20 u. 780° gezeigt. Der Ofen wird mit einem 35 mm breiten Film ausgerüstet, um kontinuierl. Aufnahmen der Umwandlungen im Stahl machen zu können. Außerdem soll ein Reflexions-Mikroskop stärkere Vergrößerungen ohne Verringerung des Abstandes zwischen Probe u. Objektiv erbringen. (J. Iron Steel Inst. 160. 415 bis 416. Dez. 1948. Battersea, British Iron and Steel Research Assoc.) HOCHSTEIN. 6482

N. M. Sarubin und N. Je. Klas, *Verwendung passivierender Lösungen bei der Herstellung metallographischer Schiffe.* W. u. der O₂ der Luft sind die Hauptsache für die Bldg. von Korrosionsherden auf der Oberfläche von Schiffen bei Beginn des Polierens. Die Herst. hochwertiger Schiffe ist möglich bei Verwendung einer passivierenden Lsg. zusammen mit W. in allen Etappen ihrer Zubereitung. Als gute passivierende Lsg. wird bei der Herst. von Schiffen aus Stahl u. Gußeisen, bes. aus grauem Gußeisen, Natriumnitrit mit Zusatz von Soda angegeben. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 204—07. Febr. 1948. Zentrales wiss. Forschungsinst. für Maschinenbau u. Technol.)

HOCHSTEIN. 6482

J. H. Witeley, *Ein Verfahren zur Erkennung von Mangansulfid-Einschlüssen im Stahl.* Die Stahlproben werden auf einem bes., in Silbernitrat getränkten Tuch (SELVYT-Tuch) poliert. Die Anwendung des Verf. eignet sich für Stähle mit niedrigem S- u. hohem Eisenoxyd-Geh. bei schlechter Unterscheidungsmöglichkeit von Mangansulfid- u. Eisenoxyd-Einschlüssen. Auf 2 beigefügten Bildseiten werden Schlibilder der Einschlüsse gezeigt. (J. Iron Steel Inst. 160. 365—66. Dez. 1948. Consett Iron Co., Ltd.)

HOCHSTEIN. 6482

W. Hofmann, *Strukturbestimmungen mit Röntgenstrahlen.* Zusammenstellung der auf dem Gebiete der Strukturbestimmungen mit Röntgenstrahlen (Verf. zur gleichzeitigen u. unabhängigen Messung der Teilchengröße u. der verborgenen elast. Spannungen, Ermittlung von Gitterstörungen, Best. der räumlichen Verteilung der Elektronendichte u. der Atomlagen, Beschreibung der FOURIER-Analyse unter Verwendung einer Ionisationskammer, Röntgengoniometerverf., Ursache der Linienvervielfachung bei Röntgenrückstrahlaufnahmen vielkristalliner Haufwerke, Verwendung des Zählrohres auf dem Gebiet der Feinstrukturunters.) in den Jahren 1939—1946 veröffentlichten deutschen Arbeiten (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 31. 156—59. 1948. Braunschweig.)

HOCHSTEIN. 6484

Sch. Ss. Manewitsch und B. W. Borschtschew, *Einfaches Bestimmungsverfahren der Einlagerungstiefe von Fehlern.* Rechner. Best. der Einlagerungstiefe von Gußfehlern in Metallstücken bei der Durchleuchtung mittels Röntgenstrahlen auf Grund eines auf dem Werkstück aufgeklebten Lineals mit Längeneinteilung aus Blei u. Messung vor u. nach Parallelverschiebung des zu untersuchenden Stückes. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 202—03. Febr. 1948.)

HOCHSTEIN. 6484

H. Neerfeld, *Röntgenographische Messung elastischer Spannungen.* Zusammenstellung von zum Teil bislang unveröffentlichten deutschen Arbeiten aus den Jahren 1939 bis 1946 über röntgenograph. Verf. zur Messung elast. Spannungen. Erörtert werden der Einfl. der elast. Anisotropie, die Entw. der Aufnahme- u. Auswerteverf. u. die Anwendung zur Ermittlung von Spannungsverteilungen, des Fließgebietes u. des Einfl. einer Wechselbeanspruchung. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 31. 159—73. 1948. Düsseldorf, KWI f. Eisenforschung.)

HOCHSTEIN. 6484

L. A. Fridljand, *Die Art der Vorerwärmung und Abkühlungsgeschwindigkeit des Metalls beim Schweißen.* Beim Schweißen mit Vorerwärmung, deren Temp. sich zeitlich ändert, hängt der Einfl. der Vorerwärmung auf die Abkühlungsgeschwindigkeit des Metalls von der Abkühlungsgeschwindigkeit im Lichtbogenfeld, von der Vorwärmungstemp. u. ihrer Veränderungsgeschwindigkeit ab. Bei einer zeitlich gleichbleibenden Vorerwärmungstemp. hängt der Grad der Verringerung der Abkühlungsgeschwindigkeit nur von der Temp. ab, bei der die Abkühlungsgeschwindigkeit berechnet ist, u. von der Temp. der Vorerwärmung. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 4. 12—16. April.)

HOCHSTEIN. 6506

Henri Gerbeaux, *Gleichzeitiges Verwenden von Stahlformguß und Anwenden des Schweißens bei der Herstellung zusammengesetzter Konstruktionen.* Erörterung der Vorzüge u. Erfordernisse. (Fonderie 1948. 1335—53. Okt. 1948.)

HABEL. 6506

A. Ss. Falkewitsch, *Mechanische Eigenschaften von Schweißverbindungen, die durch Gaspreßschweißung ausgeführt wurden, beim Bau städtischer Rohrleitungen.* Dünnwandige, einer Preßgasschweißung unterworfenen Rohrleitungen zeigten beim Zerreißen hohe Festigkeitswerte, die die Werte des ursprünglichen Materials überstiegen. Jedoch wurde die Platizität des Werkstoffes durch die Schweißung verringert, was durch kleine Biege-

winkel gekennzeichnet wird. Zur Vergrößerung der Biegewinkel wird eine Normalisierungsbehandlung der Rohre vorgeschlagen. (АВТОГЕННОЕ ДЕЛО [Autogene Ind.] 1948. Nr. 4. 20—22. April.) HOCHSTEIN. 6506

J. D. Fast, *Die Rolle des Sauerstoffs beim elektrischen Schweißen*. Zur Feststellung, welche Mengen O_2 beim elektr. Schweißen von Fe u. Stahl aufgenommen werden können, wird seine Löslichkeit in fl. Fe im Temp.-Gebiet zwischen dessen F. u. Kp. berechnet u. mit den in der Praxis ermittelten Werten verglichen. Die Rk. zwischen dem in fl. Fe gelösten O_2 u. C wird erörtert; sie bewirkt beim Schweißen mit nackten Elektroden den Transport des Metalls durch den Bogen. Die Gase, die aus der zum Schutze des Elektrodenmetalls gegen die Einw. von O_2 u. N_2 angebrachten Umkleidung entweichen, können den erwähnten Transport übernehmen. Die an die Elektrodenumkleidung für einen hinreichenden Schutz gegen O_2 -Aufnahme u. darüber hinaus zu stellenden Anforderungen werden erörtert. Die Bedingungen, unter denen die Rk. zwischen O_2 u. C zu einer Porosität der Schweiß führen kann, werden aufgeführt. (Meded. vlamse chem. Veren. 10. 1—21. Jan. 1948. Eindhoven, N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken, Naturkundige Labor.) WESLY. 6506

Kuschewitz, *Schweißdraht und Schweißelektroden aus Eisenleitungsseilen*. Infolge Mangels an Elektroden u. Schweißdrähten sind Kraftwerke oft dazu übergegangen, die Drähte der im Kriege verlegten, verzinkten Eisenseile nach DIN VDE 3201/05 mit 40 kg/mm² Zugfestigkeit ($C \leq 0,25\%$) als Schweißstäbe zu verwenden. Die aufgedrillten Drähte werden in Längen von 300—1000 mm zerschnitten, in einem Säurebad aus 1 Teil konz. techn. Salzsäure u. 9 Teilen W. entzinkt. Die so entzinkten Schweißstäbe werden entweder blank verarbeitet oder mit einem Tauchüberzug versehen. (Bergbau u. Energiewirtsch. 1. 145. Aug. 1948.) G. RICHTER. 6506

—, *Elektroden aus Kupferlegierungen für Lichtbogenschweißung*. Erörtert werden Zus., Festigkeits- u. Härtewerte u. Verwendungsbereich von Elektroden aus CuCuSn (Phosphorbronze), CuSn mit niedrigerem Sn-Geh., CuNi, CuLi, CuAl (Al-Bronze), mit 7,5—13% Al. (Amer. Machinist 92. 141. 18/11. 1948. Copper-Alloy arc-welding electrodes.) G. RICHTER. 6506

F. Je. Tretjakow, *Der Einfluß einer Warmbehandlung auf die Festigkeit von Schweißpunkten beim Schweißen von Chromansil-Stahl*. Der Cr-Mn-Si-Stahl läßt sich sowohl im ausgeglühten als auch im abgeschreckten Zustande zufriedenstellend punktschweißen. Das Gefüge der Schweißstelle u. der umliegenden Zonen ist überhitzt. Die Wrkg. der Überhitzung kann durch nachfolgendes Ausglühen oder eine Abschreckbehandlung verringert werden. Die Zeit für die Ausführung der Punktschweißung darf nicht geringer als 1,5 Sek. sein, da sonst Ribldg. auftritt. (АВТОГЕННОЕ ДЕЛО [Autogene Ind.] 1948. Nr. 4. 25—26. April.) HOCHSTEIN. 6506

—, *Schweißen der nichtrostenden 18/8 Stähle*. Das autogene u. elektr. Schweißen (Widerstand, Lichtbogen, Inertgas, atomarer H_2 , Ellira) sowie das Hart- u. Weichlöten mit ihren Anwendungsmöglichkeiten werden besprochen. Zur Vermeidung von Spannungskorrosion wird Stabilisieren mit Ti oder Nb, oder C-Geh. 20,06% oder Abschrecken von 1100° in Luft oder W. nach dem Schweißen empfohlen. (Centre Inform. Nickel, Ser. BT. Nr. 2. 1—4. 1948.) G. RICHTER. 6506

T. W. Merrill, *Das Schweißen von Mangan-Vanadin-Kesselblechen*. Mitt. 1 u. 2. Handschweißung u. Elliraverf. an Mn-V-Stahl mit etwa 0,14(%) C, 1,18 Mn u. 0,10 V. (Vancoram Rev. 6. Nr. 1. 7—9. 14. Nr. 2. 7—9. 19. 1948.) KREITZ. 6506

IX. Organische Industrie.

Verle A. Miller und W. G. Lovell, *Methylierung von Olefinen mit Methylchlorid*. Vff. beschreiben eine allg. Rk. der Methylierung von Olefinen mittels Methylchlorid zur Herst. stark verzweigter KW-stoffe. Eine Labor.-App. u. eine kleine halbertechn. App. für dieses Verf. werden beschrieben. Reine Ausgangsprodd. für die Laborverss. wurden durch Dehydratisierung der entsprechenden Alkohole hergestellt. Die Olefine werden bei Ggw. von CaO u. bei Temp. um 240° mit CH_3Cl umgesetzt. Der Verlauf der Rk. wird an Hand von Diagrammen dargestellt. Prim. H reagiert hierbei schneller als sekundärer. Die verschied. stattfindenden Rkk. werden in einem Übersichtsschema dargestellt. Bei 50%ig. Umsatz von 2-Methyl-2-butylen werden 25% zu Hexenen (bes. 2,3-Dimethylbutylenen), 15% zu Tripten (2,2,3-Trimethylbutylen) u. 10% zu höher sd. KW-stoffen umgesetzt. Bei 75%ig. Umsatz von 2,3-Dimethyl-2-butylen werden 64% zu Tripten u. 11% zu höher sd. KW-stoffen, bes. Oktenen u. Nonenen umgesetzt. Reines Triptan (2,2,3-Trimethylbutan) wird durch Fraktionierung der hydrierten Rk.-Prodd. erhalten. Abschließend wird die Identifizierung der Prodd. von Nebenrkk. sowie die Unters. der bei dem Verf. anfallenden höhersd. Prodd. besprochen. Das Verf. wird in den USA bereits großtechn. ausgeführt.

(Ind. Engng. Chem. 40. 1138—50. Juni 1948. Detroit, Mich., General Motors Corporation.)

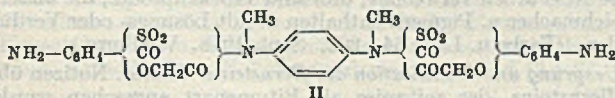
GERHARD GÜNTHER. H 520

W. A. Proell, C. E. Adams und B. H. Shoemaker, *Eigenschaften und Anwendungsbereich von Alkansulfonsäuren*. Vff. beschreiben kurz die katalyt. Herst. der niederen Alkansulfonsäuren $R \cdot SO_3H$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ u. C_4H_9) durch Oxydation der entsprechenden Mercaptane oder Disulfide, die als Nebenprodd. der Benzinraffination reichlich zur Verfügung stehen. Es werden eine Reihe physikal. u. chem. Eig. sowohl der reinen chem. Individuen als auch der in Versuchsanlagen erhaltenen Gemische mitgeteilt. Die Substanzen sind starke, nicht oxydierende Säuren. CH_3SO_3H (I) Kp., 122°, F. 20°, $D_{25} 1,4844$; $C_2H_5SO_3H$ (II) Kp., 123°, F. -17°, $D_{25} 1,3341$; $C_3H_7SO_3H$ Kp., 136°, F. +75°, $D_{25} 1,2516$; $CH_3CH(SO_3H)CH_3$, Kp., 123°; $C_4H_9SO_3H$, Kp., 147°, F. -15,2°, $D_{25} 1,1908$. Eine typ. Mischung von der Versuchsanlage enthält 94(%) Alkansulfonsäuren, 3 W. u. 3 H_2SO_4 u. hat $D_{25} 1,30-1,35$. Das mittlere Mol.-Gew. ist 110—120. I ist die thermostabilste Säure. Zers. beginnt über 150°. Die Säuren sind gegen HNO_3 konz. ziemlich beständig. I u. II sind auch gegen Cl_2 beständig. Die Säuren werden durch heißes W. oder Alkali nicht zerstört. Fe, Stahl, Messing, Cu u. Pb werden stark angegriffen. Die reinen Säuren greifen auch rostfreien Stahl an. Ggw. von H_2SO_4 , wie in dem techn. Gemisch verzögert aber die Korrosion rostfreien Stahls sehr. Die Säuren sind spezif. Aromaten- u. Olefinlösungs-mittel. Sie wirken katalyt. auf die Polymerisation von niederen Olefinen, auf die Alkylierung von Aromaten u. auf die Bldg. anorgan. u. organ. Ester aus den Komponenten. Bei Ggw. von $SOCl_2$ oder PCl_3 gehen die Säuren leicht in Sulfochloride über. Deren Eig. sowie Eig. der sulfonsauren Salze werden kurz beschrieben. Abschließend werden Verwendungsmöglichkeit für die niederen Alkansulfonsäuren erörtert. (Ind. Engng. Chem. 40. 1129—32. Juni 1948. Whiting, Ind., Standard Oil Co. of Indiana.)

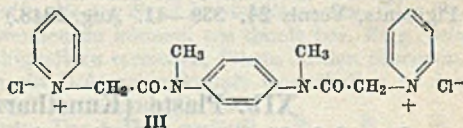
GERHARD GÜNTHER. H 600

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

C. F. H. Allen, J. V. Crawford, G. F. Frame, J. E. Jones, E. R. Webster und C. V. Wilson, *Einige Derivate des symm.-Dimethyl-p-phenylendiamins*. Durch Umsetzung von symm.-Dimethyl-p-phenylendiamin (I) mit nitrierter arom. Säurechloriden u. Red. der Nitrogruppe gelangten Vff. zu tetrazotierbaren Verb. des Typs II, aus denen durch Kupplung mit geeigneten Komponenten Wolle oder Wolle u. Baumwolle oder Acetat-



cellulose färbende Azofarbstoffe erhalten wurden. Durch Rk. von I mit Chloracetylchlorid u. Umsetzung mit Pyridin entstand das Bis-quaternäre Salz III, das oberflächenakt. Eig. besitzt.



Versuche: *N,N'*-Distearoyl-*N,N'*-dimethyl-*p*-phenylendiamin. Zur wss. alkal. Suspension des Oxalates von symm.-Dimethyl-*p*-phenylendiamin (I) Stearoylchlorid zu setzen, die purpurne Verb. mit A. behandeln u. absaugen. Aus Aceton F. 77—79°. — *N,N'*-Dipalmitoyl-*N,N'*-dimethyl-*p*-phenylendiamin, aus Pyridin F. 88—90°. — Beide Verb. eignen sich zum Weichmachen von Textilien. — *N,N'*-Dichloracetyl-*N,N'*-dimethyl-*p*-phenylendiamin, aus I-Oxalat in Soda-alkal. Lsg. u. Chloracetylchlorid, aus Essigsäure rosa Kristalle, F. 190° (Zers.). — *N,N'*-Di-[3'-chloracetylaminobenzolsulfonyl]-*N,N'*-dimethyl-*p*-phenylendiamin, $C_{24}H_{24}O_6N_4Cl_2S_2$, aus IV (s. u.) in Dioxan mit Chloracetylchlorid in Ggw. von Na_2CO_3 ; aus Essigsäure F. 184°. — *N,N'*-Di-*o*-carbomethoxyacetyl-*N,N'*-dimethyl-*p*-phenylendiamin, $C_{22}H_{22}O_6N_2$, F. 73—74°. — *N,N'*-Di-*p*-nitrobenzoyl-*N,N'*-dimethyl-*p*-phenylendiamin, aus I-Oxalat u. Na_2CO_3 in W. u. *p*-Nitrobenzoylchlorid zunächst bei Zimmertemp. u. dann 3 Std. bei 50—60°. Den braunen Körper mit sd. A. von *p*-Nitrobenzoesäure befreien u. aus Eisessig kristallisieren, F. >300° Diacetylderiv., blaßgelbe Nadeln, F. 256°. — *N,N'*-Di-*m*-nitrobenzolsulfonyl-*N,N'*-dimethyl-*p*-phenylendiamin, in entsprechender Weise; aus Dioxan oder Essigsäure F. 215—217°. — *N,N'*-Di-*p*-nitrophenoxycetyl-*N,N'*-dimethyl-*p*-phenylendiamin, entsprechend, F. 233°. — *N,N'*-1-Amino-2-naphthoxyacetyl-*N,N'*-dimethyl-*p*-phenylendiamin, F. 275°. — 1,4-Bis-[2'-4'-dimethyl-*N*-methylamino]-benzol, aus Essigsäure winzige rotbraune Kristalle, F. 238°. — Durch Red. der vorst. Nitroverb. mit RANEY-Ni wurden dargestellt: 1,4-Bis-[*p*-aminobenzoyl-*N*-methylamino]-benzol, $C_{22}H_{22}O_2N_4$, F. 255°. — 1,4-Bis-[*m*-aminobenzolsulfonyl-*N*-methylamino]-benzol (IV), $C_{20}H_{22}O_4N_4S_2$, F. 218°. — 1,4-Bis-[*p*-aminobenzolsulfonyl-*N*-methyl-

amino]-benzol, F. 212—226°. — 1.4-Bis-[*p*-aminophenoxyacetyl-*N*-methylamino]-benzol, C₂₄H₂₆O₂N₄, F. 207°. — 1.4-Bis-[4'(oder 2')-amino-2'(oder 4')-nitrophenyl-*N*-methylamino]-benzol, F. 221°. — Verb. III, C₂₂H₂₄O₂N₄Cl₂, durch Erwärmen von *N,N'*-Di[chloracetyl]-*N,N'*-dimethyl-*p*-phenylendiamin u. Pyridin bis zur Lsg., worauf bald alles fest wird. Isolierung durch Acetonbehandlung. Zers. etwa 195° (Bad auf 190° angeheizt). *Perchlorat*, Zers. >220°. — Über die Farbtöne u. Farbbeig. der aus diesen Verb. dargestellten Azofarbstoffe vgl. Tab. im Original). (J. org. Chemistry 13. 666—70. Sept. 1948. Rochester, N.Y., Kodak Res. Labors.) NEZEL. 7048

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

Fr. Kolke, *Die heutige Lage in der Lackindustrie*. Die Lackindustrie steht infolge der immer noch angespannten Rohstofflage vor ernststen Problemen, die im einzelnen besprochen werden. (Farbe u. Lack 54. 165—68. Aug. 1948. Nürnberg.)

FIEDLER. 7090

E. A. Becker, *Über die Wasserbindung des Zinksulfids*. (Vgl. auch BECKER u. GRASSMANN C. 1948. E. 1978.) BECKER hat auf der Fachtagung der GDCh-Fachgruppe „Körperfarben u. Anstrichstoffe“ am 3. 6. 48. in Mülheim-Ruhr berichtet, daß nach seinen Vers. im Pigment-Labor. der Farbenfabriken BAYER-Leverkusen die Entwässerungsisobare des gefällten ZnS zwischen 60 u. 200° stetig verläuft, deshalb also kein Hydrat vorliegen kann. Dieses Ergebnis wird nach seinem Bericht durch Vers. von W. GRASSMANN im wiss. Labor. der Sachtleben Akt.-Ges. in Homberg bestätigt, der aus der Best. der Cl⁻-Konz. im Filtrat u. des Zn²⁺- u. Cl⁻-Geh. in der Paste schließt, daß auch bei gewöhnlicher Temp. kein ZnS-Hydrat existiert. (Farbe u. Lack 54. 146. Juli 1948. Leverkus.)

DEHN. 7092

Richard Haller, *Zur Verarbeitung von Farbprodukten*. Während die organ. Farbstoffe, meist als Stammlsg., in erster Linie für Sprit- u. Nitrolacke Verwendung finden, werden die anorgan. Körperfarben verrührt, verknetet oder vermahlen. Beim Pigmentieren von Emulsionen teigt man die Farbkörper mit W. unter Zusatz von Netzmitteln an u. erreicht so z. B. in den Speziallithoponen WIR eine gesteigerte Wasserfreundlichkeit. Für NitroemalLEN werden Pigmentpasten mit Harz- u. Weichmacheranteilen hergestellt oder sogenannte NC-Farben verwendet; dies sind Trockenprodd., die außer Nitrocellulose noch Harz, Weichmacher u. Pigment enthalten u. mit Lösungs- oder Verdünnungsmitteln behandelt werden. (Farbe u. Lack 54. 202. Sept. 1948. Weilburg.)

DEHN. 7106

—, *Über Ursprung und Konstitution des Bernsteins*. Histor. Notizen über Entstehung u. Eig. des Bernsteins, der zeitweise als Bitumenart angesehen wurde. (Peintures, Pigments, Vernis 24. 339—41. Aug. 1948.)

FREE. 7140

XIb. Plaste (Kunsthharze. Plastische Massen).

Samuel L. Madorsky und **Sidney Straus**, *Pyrolytische Zersetzung von Polystyrol im Hochvakuum*. Polystyrol (I) (Mol.-Gew. 230000, 20—50 mg) wurde bei 350—420° pyrolyt. bei 10⁻⁶ mm Hg während 0,5—4 Std. zers. u. die erhaltenen Prodd. durch Mol.-Dest. bzw. mit dem Massenspektrometer untersucht. Bei ca. 350° beginnt die Pyrolyse u. ist bei ca. 400° prakt. beendet. Die Zers.-Prodd. ergaben eine gasförmige 1. Fraktion (ca. 0,1 Gew.-% des ursprünglichen I, bestand hauptsächlich aus CO), eine fl., bei Raumtemp. flüchtige 2. Fraktion [bestand aus 94,3 Mol.-% Styrol (II), 5,7% Toluol u. Spuren Äthylbenzol u. Methylstyrol], eine wachsartige, bei Raumtemp. nicht flüchtige 3. Fraktion (bestand aus einer Mischung von Dimerem, Trimerem u. etwas Tetramerem mit einem Durchschnitts-Mol.-Gew. von 264 + 2) u. einen hornartigen Rückstand mit einem Mol.-Gew. von 2182 + 70. Das Gewichtsverhältnis der 2. zur 3. Fraktion ist bei Temp. über 350° nahezu konstant u. unabhängig von der Menge des eingesetzten I u. der Dauer u. Temp. der Pyrolyse. Ferner ist die Zus. jeder einzelnen Fraktion von diesen Faktoren unabhängig. Maximale II-Ausbeute wurde bei 420° (42 Gew.-% des eingesetzten I) erhalten. Die Tatsache, daß nur kurze Bruchstücke (maximal Tetramerem) erzeugt werden, läßt den Schluß zu, daß die größeren Bruchstücke in der M. der I-Makromoll. festgehalten u. weiter in kleinere Fragmente, die dann abdest., aufgespalten werden. Die beschriebene Pyrolysemeth. zeigt gute Übereinstimmung mit einer von STAUDINGER u. STEINHOFER (C. 1935. II. 827) beschriebenen Pyrolyse von I (208 g) bei 290—320° u. 0,1 mm Hg. (Ind. Engng. Chem., 40. 848—52. Mai 1948. Washington, D. C., Nat. Bureau Standards.)

SCHÄFF. 7172

R. D. Andrews, N. Hofman-Bang und A. V. Tobolsky, *Viscoelastische Eigenschaften von Polyisobutylene*. 1. Mitt. *Spannungsrelaxation in Polymerisaten mit verschiedenen Molekulargewichten bei erhöhter Temperatur*. Ausführliche Arbeit des Vortragsreferenten. (C. 1949. I. 976). (J. Polymer Sci. 3. 669—92. Okt. 1948.) SCHÄFF. 7172

J. Petit, *Darstellung von Monoglyceriden hinsichtlich der Erzeugung von modifizierten Alkydharzen*. Monoglyceridbdg. durch Erhitzen von Leinöl mit Glycerin auf 285—290° (Glycerolyse) wird durch Katalysatoren, wie KOH, beschleunigt. Neben Primärrkk., die zu Mono- u. Diglycerid führen, können noch Sekundärrkk. (Olpolymmerisation, W.-Abspaltung aus Glycerin unter Bldg. von Acrolein, Glycidol, Polyglycerinen, Verätherung von Mono- u. Diglyceriden) eintreten. Rk. von raffiniertem Leinöl mit wasserfreiem Glycerin in stöchiometr. u. überschüssiger Menge in einem mit Thermometer, Rührer u. Kondensator versehenen Glasgefäß. Ermittlung des nicht umgesetzten Glycerins durch Ausätherung u. anschließende W.-Extraktion, des gebildeten Monoglycerids durch Best. des beweglichen H nach TSHUGARFF-ZEREVIRINOFF mit CH₂MgBr u. Messung von CH₄. Vakuumdest. der Fettsäuren ergab maximal 2,4% Dest.-Rückstand, so daß keine merkliche Ölpolymmerisation vorliegt. Das nicht umgesetzte Glycerin enthielt ca. 7% Diglycerin, dessen Bldg. durch Katalysatorzusatz begünstigt wird. Kontrolle der Rk. durch Prüfung laufend entnommener Proben bis klare Löslichkeit in A. eintritt oder besser durch Ermittlung der VZ.; Resultate u. Schlußfolgerung: Glycerinkonz. ist ohne Katalysator kaum von Einfl. auf Rk.-Geschwindigkeit. Rk. erreicht asymptot. Gleichgewicht, wobei überschüssiges Glycerin die Monoglyceridbdg. begünstigt. Mit Zusatz von Katalysator, z. B. 1% KOH wird Gleichgewicht in 1/4 Std. bei 285—290° erreicht. Katalysator + Glycerinüberschuß bewirkt Bldg. von Diglycerinester. Al-Löslichkeit beginnt bei VZ. 161—165 (70—85% Monoglycerid). Die Glycerolyse ist eine unvollständige Rk., wobei stets eine gewisse Menge Öl nicht reagiert u. andererseits Glycerinüberschuß die Bldg. von Hochpolymeren u. Gelatinierung der Rk.-M. begünstigt. Verlängertes Erhitzen bewirkt Bldg. von Polyglycerinen u. deren Ester. Von sek. Rk. wirkt prakt. nur die Dehydratation von Glycerin störend; sie ist bei Berechnung der anzuwendenden Menge Phthalsäureanhydrid zu berücksichtigen. (Amer. Paint J. 33. 82—102. 13/12. 1948. Chim. Peintures 12. 84—90. März. 138—42. April 1949. Farben- u. Lackforschungslabor., Belleville, Paris.)

SCHRIEFELE. 7176

H. G. Emblem und J. Llado M., *Industrielle Anwendung der organischen Siliciumverbindungen*. Darst., Eigg. u. bes. Anwendung von Si-Estern u. Siliconen. Äthylsilicat u. dessen Modifikationen (Sileater); Verwendung in Gießereiformen, feuerbeständigen Anstrichfarben, Konservierungs- u. Härtungsmitteln, Bautenschutzmitteln, in keram. Materialien, Textilien, Kunststoffen. 21 Literaturzitate. (Afinidad [3.] 25. 446—59. Juli/Aug. 1948.)

SCHRIEFELE. 7188

Th. Kunzmann, *Silicone, neue Kunststoffe, die aus Sand hergestellt werden*. Der Gedanke, Si an Stelle von C in Kunstst. verwenden zu können, um damit bes. Eigg., wie Hitzebeständigkeit u. chem. Widerstandsfähigkeit zu erreichen, führte zu den Siliconen. Die einzelnen Si-Atome sind jeweils durch ein O-Atom verknüpft u. enthalten in den Seitenketten stets noch C-Ketten, wobei R=C-Reste sind, die auch ringförmig miteinander verbunden sein können. Der Aufbau verläuft über SiO₂ + NaCl zu SiCl₄. Dieses wird mit GRIGNARD-Rkk. zu Verb. vom Typus R—Si—Cl_n umgesetzt. Durch Hydrolyse wird Cl durch OH unter Bldg. von Silicanolen ausgetauscht, die dann durch Polymerisation in die Silicone übergeführt werden. Diese bilden nach ihren Eigg. eine Gruppe zwischen Glas u. C-Kunstmassen. Sie besitzen hohe Wasserbeständigkeit, Temp.-Festigkeit, O₂-Beständigkeit u. Dielektrizitätskonstanten. Silicone eignen sich zur Herst. von Preßmm., Lacken u. Kunstkautschuk. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 140. Juni 1948.)

H. ROESLER. 7188

Bengt Oom, *Die Eigenschaften und Anwendungen von Siliconen*. Eingehende Schilderung der Eigg., Herst. u. Verwendung von Siliconen. Man unterscheidet je nach dem Polymerisationsgrad 3 Arten von Prodd.: Kieselfill. u. ölige Silicone, Silicokautschuk (Silastic) u. Silicolacke. Während die leichtbeweglichen Fill. u. Öle vorwiegend als Schmiermittel (Öle u. Fette) dienen, werden die Silicokautschuke, mit Füllstoffen zu kautschukartigen Mm. u. Gegenständen verarbeitet u. haben ebenso wie die Silicolacke bes. gute Isoliereigenschaften. Silastic ändert seine Eigg. beim Erhitzen auf 150—200° nicht, wird bei höherem Erhitzen aber hart u. spröde. Silicolacke vertragen Erhitzen auf 210—265° ohne ihr Aussehen zu verändern. Auch die Durchschlagsfestigkeit bleibt beim Erhitzen bis 140° erhalten. (Tekn. Tidskr. 78. 641—49. 9/10. 1948. Stockholm.)

JÜRGEN SCHMIDT. 7188

M. de Buccar, *Herstellung der Silicone*. Vgl. auch C. 1948. II. 449. (Chim. Peintures 11. 284—91. Sept. 1948.)

WILBORN. 7188

C. A. Norris, *Pressen wärmehärtender Substanzen*. Vf. beschreibt ein Preßverf. für wärmehärtende Substanzen, bei dem der Kunststoff in plast. Zustand in die unter Druck geschlossene Form gepreßt wird. Dieses als „transfer moulding“, „extrusion moulding“, „injection moulding“, „plunger moulding“, „jet moulding“, „offset moulding“, „high speed moulding“ usw. bezeichnete Verf. wurde früher nur für bes. komplizierte Preßkörper angewendet, findet in neuerer Zeit jedoch breitere Anwendung, da es mechan. u. wirtschaftliche Vorteile bietet. Die Hochfrequenzvorheizung ermöglicht das rasche u. gleichmäßige Aufheizen des Kunststoffes vor dem Einpressen in die Form, das von grundlegender Bedeutung für die Durchführung des Verf. ist. Die günstigste Konstruktion der Form, der Druckkammer wird beschrieben u. die Anforderungen an das wärmehärtende Preßmaterial spezifiziert. Die erforderlichen Preßdrucke u. Temp. werden diskutiert u. eine Tabelle von D. M. BUCHANAN wiedergegeben, aus der für mit Holzmehl gefülltes Phenolharz (D. des Preßkörpers 1,40) zu einer bestimmten Preßfüllung (86—3300 g) die erforderlichen Abmessungen des vorgeformten Kunststoffes u. der Druckkammer oder die mit einer gegebenen Einrichtung maximal verpreßbare Substanzmenge abgelesen werden kann. (Brit. Plastics 20, 396—403. Sept. 1948. Asst. Gen. Sales Manager, Bakelite Corpn.) SCHNELL. 7204

Halvard Liander, *Dimensionsstabilität bei Preßmassen*. Preßmm. (untersucht wurden Phenolharz-, Melaminharz- u. Carbamidharzmm.) nehmen oberhalb einer bestimmten Feuchtigkeitsgrenze in der Umgebung (z. B. 60% Sättigung) Feuchtigkeit auf, unterhalb dieses Feuchtigkeitsgrades wird W. abgegeben. Diese Gleichgewichtslage ist wenig abhängig von der Harzart u. den Füllstoffen. Der W.-Austausch verläuft sehr langsam. Doch sind sowohl Harzart u. Füllstoff von großem Einfl. auf die hierbei auftretenden Gewichts- u. Vol.-Änderungen u. bestimmen weitgehend die Neigung zur Ribldg. der Preßstücke. Am geringsten wird die Änderung bei anorgan. Füllstoffen. Die geringste W.-Aufnahme zeigten Phenolharze; Carbamidharze, dagegen die größte. Daneben ist (bes. für die Verwendung von Aminoplasten als elektr. Isolierstoffe) die therm. Vorbehandlung von Bedeutung. Verss. zeigten, daß neben W. auch HCHO abgegeben wird, was mit einer teilweisen Umwandlung von Ätherbrücken in Methylenbrücken erklärt wird. (Tekn. Tidskr. 78, 763—66. 20/11. 1948. Västerås, Schweden.) JÜRGEN SCHMIDT. 7210

Alfred Saffer und B. L. Johnson, *Messung von inneren Doppelbindungen in Polymeren durch Perbenzoesäureaddition*. Durch 1,4-Polymerisation von Dienmonomeren gebildete innere Doppelbindungen lagern Perbenzoesäure rascher an als durch 1,2-Addition erhaltene Vinyl-doppelbindungen. Darauf gegründet ist ein von der deutschen synthet. Kautschukindustrie angenommenes empir. Verf. zur Best. von endständigen u. inneren Doppelbindungen (vgl. WEIDLEIN, Chem. Engng. News 24, [1946.] 771). Vff. arbeiteten ein auf 70% u. mehr innere Doppelbindungen enthaltende Systeme beschränktes Verf. der Best. der inneren Doppelbindungen aus, wobei ein 25%ig. Überschuß von Perbenzoesäure in Chlf. bei 6° einwirkt. Auf 1% genaue Resultate wurden mit GR-S, Polybutadien, Polyisopren, Polydimethylbutadien u. Naturkautschuk erhalten. (Ind. Engng. Chem., 40, 538—42. März 1948. Akron, Ohio; Firestone Tire and Rubber Co.) BEHRLE. 7210

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Child, *Über den Einfluß der plastischen Massen auf die Kautschukindustrie*. Die neuere Entw. bringt eine immer engere Verflechtung der Kautschuk- u. Kunststoffindustrie, wobei die Kautschukindustrie nicht nur Thermoplaste in großer Menge verbraucht, sondern vor allem in Amerika dazu übergeht diese selbst herzustellen. Die plast. Mm. sind auf Grund ihrer leichten Verarbeitbarkeit u. günstigen Eigg. in viele Anwendungsgebiete des Kautschuks eingedrungen, so Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyäthylen, Polytetrafluoräthylen u. die Silicone auf dem Gebiet der elektr. Kabel. Vf. schätzt die Abnahme der Verwendung des Kautschuks auf diesem Gebiet auf etwa 50%. Bei der Reifenherst. dürfte der Naturkautschuk auf Grund seiner hervorragenden mechan. Eigg. seine Vorrangstellung behalten. Auf den Gebieten der Gewebeamprägung, der Herst. von Latices, von Schuhsohlen, Schaumstoffen usw. hat die Anwendung von Kunststoffen große Fortschritte gemacht. Für die Kautschukindustrie ergibt sich daraus die Notwendigkeit der Entw. auf dem Kunststoffgebiet gesteigerte Aufmerksamkeit zuzuwenden. (Ind. chim. belge 13, 124—29. Juli/Aug. 1948. London, I. C. I.) SCHNELL. 7220

G. Salomon, *Einfluß der Struktur auf die Wechselwirkung zwischen Polymerisat und Flüssigkeit*. 3. Mitt. *Quellung und mechanische Eigenschaften einiger teilweise kristallisierter Polymerisate*. (2. vgl. J. Polymer Sci. 3, [1948.] 173.) Unters. an teilweise krist. Polymeren, wie Guttapercha (I), Naturkautschuk (II) u. Kautschukhydrochlorid (III), zeigen, daß hier eine nahe Beziehung zwischen Wechselwrgk. Fl./Polymerisat u. den mechan. Eigg. besteht. Die Quellung u. Kristallisationsgeschwindigkeit von roher

u. vulkanisierter I wurden in Lsg. u. im Gelzustand untersucht. Wie die typ. Änderung der mechan. u. Quellungseigg. zeigt, wird der kristalline Anteil in I durch die S-Vulkanisation verringert. Bei I, rohem bzw. greektem II führt die Wechselwrkg. zwischen Fl. u. krist. Phase zu verschied. Gleichgewichten; dies wird wahrscheinlich durch Unterschiede in der freien Energie der kristallinen Phasen verursacht. Eine Reihe vulkanisierter III-Prodd. mit zunehmendem Cl_2 -Geh. zeigen analoge Änderungen in der Rückfederungsgeschwindigkeit u. im Quellungsgleichgewicht, die ebenfalls durch zunehmende Bldg. einer kristallinen Phase verursacht werden. Vff. erörtert die Beziehungen zwischen der Mol.-Struktur u. der Kristallisationsgeschwindigkeit bei Kunststoffen u. Elastomeren. Die Symmetrie der Raumerfüllung u. der zwischenmol. Kräfte in den strukturellen Einheiten, die Größe der Substituenten u. die Regelmäßigkeit der Polymerisatketten beeinflussen die Kristallisationsneigung u. -geschwindigkeit wesentlich. (J. Polymer Sci. 3. 776—85. Okt. 1948. Delft, Rubber Found.) SCHÄFF. 7220

H. C. Young, *Kautschuk als Werkstoff der chemischen Industrie. Durch neue Verfahren erweiterte Anwendungsmöglichkeiten.* Kurzer Bericht über einen Vortrag, der sich mit neueren Plantagenmethoden, sowie mit Fortschritten des Mischens, Vulkanisierens u. der Anwendung in der chem. Industrie (als widerstandsfähiges Überzugsmaterial usw.) befaßt. (Chem. Age 58. 715. 22/5. 1948.) DONLE. 7222

Paul H. Johnson und R. L. Bebb, *Anionische Redoxaktivierung der Mischpolymerisation von Butadien und Styrol.* Vff. untersuchten die Redoxpolymerisation von Butadien (I) u. Styrol (II) in Ggw. von W. u. einem anion. Emulgator (MP-189-S, Na-Alkylsulfonat) u. ermittelten den Einfl. des pH-Werts, von Fettsäureseifen, der Temp., verschied. Red.-Mittel, von Luft, der Alterungsdauer des Redoxsyst. vor dem Start der Polymerisation u. von Reglern (tert.-Hexadecylmercaptan). Rezeptur: 100 (Teile) I + II, 0,5 Benzoylperoxyd, 200 W., 3,5 MP-189-S, 1,5 Na-Oleat, 0,2 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (wasserfrei), 0,6 Sorbose u. 0,35 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pH 8,6 (bei 40° 60% Umsatz in 1 Std.). Mit diesem Ansatz konnte auch noch bei 10° ein befriedigender Umsatz erzielt werden. Die physikal. u. gummitechn. Eigg. dieser 10°-Polymerisate wurden mit den entsprechenden Eigg. von Standard-GR-S u. von 40°-Redoxpolymerisat verglichen. Der für die I:II-Polymerisation angegebene Ansatz ließ sich erst nach Modifizierung auf die Isopenpolymerisation anwenden. (J. Polymer Sci. 3. 389—99. Juni 1948. Akron, O., Firestone Tire & Rubber Co., Chem. u. Physic. Res. Laborr.) SCHÄFF. 7224

Robert L. Frank, Paul V. Smith, Fred E. Woodward, William B. Reynolds und Peter J. Canterino, *Mercaptanstruktur und Reglerwirkung bei der Emulsionspolymerisation.* Die Annahme, daß die Wrkg. eines Mercaptans bei der Emulsionspolymerisation von Butadien u. Styrol (75:25) von der Geschwindigkeit der Diffusion des Mercaptans von der Öl- in die W.-Phase (SMITH, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2064) u. von der chem. Rk.-Fähigkeit als Kettensprenger (WALL u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1429) abhängt, wurde experimentell an 5 reinen Mercaptanen der C_{12} -Reihe mit bekannter Konstitution durch ihre Abnahme während der Polymerisation (Meth. vgl. KOLTHOFF u. HARRIS, C. 1947. E. 453), durch ihre Diffusionsgeschwindigkeit u. ihre Reglerwrkg. (Umsatz, Bzl.-Löslichkeit u. Viscositätszahl der Polymerisate, Meth. vgl. FRANK u. Mitarbeiter, C. 1948. I. 180.) nachgeprüft. Es wurde gefunden, daß die Diffusionsgeschwindigkeit sich umgekehrt zur Länge der längsten geraden Mercaptankette (einschließlich S) bzw. der Mercaptanverbrauch bei der Polymerisation sich bei prim., sek. bzw. tert. Mercaptanen jeweils direkt mit der Diffusionsgeschwindigkeit ändern. Die Viscositätszahlen der Polymerisate stimmen mit diesen Befunden überein. — *n*-Dodecylmercaptan, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}$, Kp.₇ 117—118°; n_{D}^{20} 1,4589. — γ -Äthoxypropyl-, Kp. 155—163°; n_{D}^{20} 1,4175; γ -Äthoxypropylbromid, Kp. 146—148°; n_{D}^{20} 1,4488; 4-n-Butyl-4-oxyoctyläthyläther, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$, Kp.₅ 120°; n_{D}^{20} 1,4450; D_{20}^{20} 0,891; 4-n-Butyloctyläthyläther, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$, Kp.₄ 95°; n_{D}^{20} 1,4368; D_{20}^{20} 0,839; 4-n-Butyloctylbromid, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$, Kp.₃ 103°; n_{D}^{20} 1,4606; D_{20}^{20} 1,043; 4-n-Butyloctylmercaptan-(I), $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}$ (95,1% rein), Kp._{2,5} 98 bis 99; n_{D}^{20} 1,4625; D_{20}^{20} 0,859. — Dodecanol-(6), Kp.₁₇ 134—141°; n_{D}^{20} 1,4368; Dodecylbromid-(6) (I), $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$, Kp.₅ 126°; n_{D}^{20} 1,4577; D_{20}^{20} 1,037; Dodecylmercaptan-(6), $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}$ (93% rein 1,88% Br_2 , dementsprechend mit I verunreinigt), Kp.₁₀ 129°; n_{D}^{20} 1,4566; D_{20}^{20} 0,858. — 4-n-Butylocten-(3 oder 4), $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$, Kp._{2,5} 94°; n_{D}^{20} 1,4361; D_{20}^{20} 0,772; α - α -Di-n-butylbutylmercaptan, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{S}$ (98,75% rein), Kp._{2,5} 84°; n_{D}^{20} 1,4633; D_{20}^{20} 0,861. — 2-Methylundecen-(1 oder 2), $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$, Kp.₁₇ 101; n_{D}^{20} 1,4350; D_{20}^{20} 0,768; α - α -Dimethyldodecylmercaptan, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}$ (98,3% rein), Kp._{1,5} 73—75; n_{D}^{20} 1,4558; D_{20}^{20} 0,854. (J. Polymer Sci. 3. 39—49. Febr. 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor. u. Cincinnati, O., Univ., Appl. Sci. Res. Laborr.) SCHÄFF. 7224

Robert L. Frank, Stevens S. Drake, Paul V. Smith jr., und Calvin Stevens, *Mercaptanderivate als Regler bei der Mischpolymerisation von Butadien und Styrol.* Zur Darst. von Butadien-Styrol-Emulsionsmischpolymerisaten (Typ GR-S) mit möglichst einheit-

lichem Mol.-Gew. wurde die Beschleuniger- u. Reglerwrkg. von Dodecylmercaptan-(I)-Derivv. untersucht, welche sich während der Polymerisation gleichmäßig zers. u. Mercaptan für die Polymerisations-Rk. frei machen. Es wurde gefunden, daß mono-n-dodecylthiolbernsteinsäures Na bzw. allg. Thiolester in Ggw. von Alkali sich besser als I zur Herst. homogener synthet. Kautschuke eignen. n-Dodecylthioacetat, C₁₄H₂₆OS; Kp.₉ 162—165°; n_D²⁰ 1,4648; D.₂₀²⁰ 0,893. — Bernsteinsäuremono-n-dodecylthioester, C₁₈H₃₀O₃S, F. 74—75°. — Oxalsäure-di-n-dodecylthioester, C₂₈H₅₀O₂S₂, F. 60—61°. — Benzoesäure-n-dodecylthioester, C₁₉H₃₀OS, Kp.₇ 187°; n_D²⁰ 1,5195; D.₂₀²⁰ 0,966. — Na-n-Dodecylthiosulfat, C₁₂H₂₅O₃S₂Na, F. 86—105° (Zers.). — n-Dodecylthiolorthoformiat, C₃₇H₇₆S₂, F. 36,5 bis 37,5°. — n-Dodecyltrithiocarbonat, C₂₅H₅₀S₃, F. 49,5—50°. — n-Dodecylhemimercaptal des Chlorals, C₁₄H₂₇SCI₂O, F. 59°. — β-Phenyl-β-n-dodecylmercaptopropiophenon, C₂₇H₃₈OS, F. 53—54°. (J. Polymer Sci. 3. 50—57. Febr. 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

SCHÄFF. 7224

Robert L. Frank, James R. Blegen und Archie Deutschman, *Aroyldisulfide als Beschleuniger und Regler bei der Mischpolymerisation von Butadien und Styrol*. Vff. untersuchten die Beschleuniger- u. Reglerwrkg. von Benzoyldisulfid u. analogen Verbb. an Stelle von n-Dodecylmercaptan (I) bei der Emulsionsmischpolymerisation von Butadien (II) u. Styrol (III) (Gewichtsverhältnis 3:1). Der Umsatz pro Std., die Löslichkeit der Mischpolymerisate in Bzl. u. die Viscositätszahlen wurden ermittelt. Aroyldisulfide zeigen etwa die gleiche Beschleunigung wie I, dagegen tritt ihre Reglerwrkg. (als Kettenabbrecher gegenüber I wesentlich zurück. Aroyldisulfide (S-Analoga der Aroylperoxyde) zeigen für sich allein keine katalyt. Effekte bei der Polymerisation von II u. III bzw. 1-Menthylacrylat (Meth. vgl. MARVEL u. FRANK, J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 1675). Wie I verkürzen Aroyldisulfide die Induktionsperiode bei der III-Polymerisation in Emulsion. Furfuroyl-, Phenyl-, p-Chlorphenyl- u. p-Bromphenyldisulfide zeigen weder Beschleuniger- noch Reglerwirkung. — p-Phenylbenzoesäure, F. 219°. — Methyl-p-tolylsulfon, F. 80—81°, p-Methylsulfonylbenzoesäure, C₈H₉O₃S, F. 263—265°. — p-Sulfonamidobenzoessäure, F. 290—291° (Zers.); p-(N,N-Dimethylsulfonamido)-benzoesäure, F. 249° (Zers.). — Veratrumssäurechlorid, F. 70°; Kp.₂ 124°. — p-Phenylbenzoesäurechlorid, F. 114°; Kp.₂ 160°. — p-Benzoylbenzoesäurechlorid, C₁₄H₉O₂Cl, F. 91°. — p-Methylsulfonylbenzoesäurechlorid, C₈H₉O₃ClS, F. 128—129,5°; Kp.₂ 178—180°. — p-(N,N-Dimethylsulfonamido)-benzoesäurechlorid, C₉H₁₀O₂NClS, F. 141—143°; Kp.₄ 178—180°. — Brenzschleimsäurechlorid, Kp.₂₄ 72°. — α-Naphthoesäurechlorid, Kp.₂ 145°. — p-Brombenzoesäurechlorid, Kp.₂ 125°. — Benzoyldisulfid, F. 127—128°. — Anisoyldisulfid, F. 121 bis 122°. — p-Brombenzoyldisulfid, C₁₄H₉O₂Br₂S₂, F. 150—151°. — Veratroyldisulfid, C₁₈H₁₉O₆S₂, F. 165—166°. — p-Phenylbenzoyldisulfid, C₂₀H₁₃O₂S₂, F. 208—209°. — p-Benzoylbenzoyldisulfid, C₁₈H₁₃O₄S₂, F. 161—163°. — p-Methylsulfonylbenzoyldisulfid, C₁₆H₁₄O₆S₂, F. 195—197°. — p-(N,N-Dimethylsulfonamido)-benzoyldisulfid, C₁₈H₂₀O₆N₂S₂, F. 191—192°. — α-Naphthoyldisulfid, F. 103—104°. — Furfuroyldisulfid, C₁₀H₆O₄S₂, F. 106—107°. (J. Polymer Sci. 3. 58—65. Febr. 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

SCHÄFF. 7224

C. S. Marvel und N. A. Higgins, *Inhibierende Wirkung verschiedener Phenole auf die GR-S-Polymerisation*. Verschied. Phenole wurden als Inhibitoren bei der Butadien-Styrol-(72:28)-Mischpolymerisation (GR-S 10) untersucht. Bei 50° beträgt nach 12 Std. der Umsatz ohne Phenole 64%, mit je 0,8 Gew.-% (bezogen auf den Emulgator) Hydrochinon 7,1 ± 1,2%; 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon 8,3 ± 0,4%; p-tert.-Butylbrenzcatechin 21,8 ± 0,5%; 2,3,4,5-Tetramethylphenol (VI) 23,9 ± 0,6%; 3,4-Dimethyl-6-propylphenol (VII) 41,5 ± 3,2%; I 43,9 ± 1,1%; V 61,1 ± 0,0%; II 61,9 ± 0,6%; IV 61,9 ± 1,1%; III 62,0 ± 0,5%. Die UV-Absorptionsspektren von I, II, III, IV, V, VI u. VII sind angegeben. — Aus 2,5-Dimethylphenol-allyl-2,5-dimethylphenyläther, C₁₁H₁₄O, Kp._{<1} 63—64°, n_D²⁰ 1,5177, D.₂₀²⁰ 0,9536; 2-Allyl-3,6-dimethylphenol, C₁₁H₁₄O, Kp._{<1} 75—77°; n_D²⁰ 1,5383; D.₂₀²⁰ 0,9836; F. 15°; 2,5-Dimethyl-6-propylphenol (I), C₁₁H₁₄O, F. 47°. — Menthylphenol (II), Kp._{0,5} 130°; F. 89°; II-Phenylurethan, F. 138°. — Fenchylchlorid, Kp.₁₈ 80—87°; Fenchylphenol (III), Kp._{<1} 120—145°; III-Benzoat, C₃₃H₃₆O₂, F. 123,5°. — Bornylphenol (IV), C₁₆H₂₂O, Kp._{0,5} 119—121°. — Pinyphenol (V), C₁₆H₂₂O, Kp._{<1} 156—162°. (J. Polymer Sci. 3. 448—54. Juni 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

SCHÄFF. 7224

Glenn S. Skinner und James H. McNeal, *Die Zersetzung von Elastomeren bei hohen Temperaturen*. Um das Verh. vulkanisierter Elastomere unter der Einw. von Wärme u. Feuer zu untersuchen, wurden ausgewählte vulkanisierte Proben von Neopren (Poly-2-chlor-1,3-butadien), Butadien-Acrylnitril-Mischpolymeren SR-S (Mischpolymerisat aus Butadien-Styrol 76—77:23—24), Naturkautschuk u. als Vgl.-Substanz Polythen (Polyäthylen) in einer bes. konstruierten App. (Abb.) unter Luft oder N₂ in einem Stahlgefäß erhitzt u. die D. des entstehenden Rauches photoelektr. gemessen. Die Ergebnisse werden

in Diagrammen dargestellt, die den Verlauf der Temp. des Zers.-Gefäßes, der Probe u. der Lichtintensität in Abhängigkeit von der Zeit wiedergeben. Alle untersuchten Proben mit Ausnahme von Polythen zersetzen sich bei raschem Erhitzen in exothermer Reaktion. Durch langes Erhitzen der Proben auf 190—200° wird die exotherme Rk. unterdrückt. Im Verlauf der exothermen Rk. werden Prodd. gebildet, die unter Abspaltung von H₂ aus der zersetzten Substanz entstehen, wie HCl (Neopren), HCN (Butadien-Acylnitrilmischpolymere) u. gesätt. KW-stoffe (Naturkautschuk). In den Zers.-Prodd. des Neoprens konnte kein COCl₂ beobachtet werden. Bei Neopren wird die exotherme Rk. durch große Zusätze von ZnO oder MgO wesentlich verstärkt, durch Ruß oder Absorptionskohle abgeschwächt u. nach höheren Temp. verschoben. Die Bldg. von HCl in den gasförmigen Zers.-Prodd. des Neoprens beginnt beim Einsetzen der exothermen Rk. u. erreicht die größte Geschwindigkeit mit dem Maximum des durch die exotherme Rk. bewirkten Temp.-Anstiegs der Probe. Die Entflammbarkeit des Rauches beginnt mit dem Einsetzen der exothermen Reaktionen. Mit Ausnahme von Neopren, dessen Zers.-Prodd. die Lockflamme auslöchen, brennt der Rauch der verschied. Proben nach Zündung weiter. Auf Grund der Vers.-Ergebnisse wird als Bedingung für das Auftreten einer exothermen Zers.-Rk. das Vorliegen von Doppelbindungen in den Moll. der Elastomeren betrachtet. (Ind. Engng. Chem. 40. 2303—08. Dez. 1948. Univ. of Delaware, Newark, Del.)

SCHNELL. 7224

I. M. Kolthoff und W. J. Dale, *Die Kombination von Kaliumferricyanid, Diazothioäther und Mercaptan als „Katalysator“ für die Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol*. Der aktivierende Einfl. eines „Katalysatorsyst.“, bestehend aus einem Diazothioäther u. einem Mercaptan auf die Emulsionspolymerisation von Butadien (I) u. Styrol (II) in Ggw. von K₃[Fe(CN)₆] wurde untersucht. Als Diazothioäther eignet sich bes. p-Methoxyphenyldiazothio-(2-naphthyl)-äther (III). Als Emulgatoren wurden gewöhnliche Haushaltsseife (SF-Flakes) u. Dehydroharzseifen verschied. Reinheitsgrades verwendet. Folgende Rezeptur ergab bei 40° in 10 Std. einen Umsatz von ca. 80%: 180 (Teile) W., 75 I, 25 II, 0,3 K₃[Fe(CN)₆], 0,3 Na₂SO₄, 0,2 III, 0,35 tert.-Dodecylmercaptan, 5 Seife. Mit diesem Ansatz wurden in Ggw. verschied. tert. oder prim. Mercaptane Viscositätszahlen von 0,3 bis 2,84 erhalten werden. Durch Zugabe stark alkal. wirkender Mittel kann der Umsatz beträchtlich erhöht werden. In Ggw. von Na₂CO₃, Na₃PO₄ bzw. NaOH beträgt der Umsatz bei 0° noch ca. 40—56% in 18 Std. in Abhängigkeit vom verwendeten tert. Mercaptan. (J. Polymer Sci. 3. 400—09. Juni 1948. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

SCHÄFF. 7224

Andreas Klitt, *Über die Chloroprensynthese und ihre Kinetik*. In Schweden wird im Ljungaverk ein dem Dupren oder Neopren ähnlicher Kunststoff (*Svedopren*) aus Acetylen in einem 3stufigen Verf. hergestellt: 1. Polymerisation von Acetylen zum Monovinylacetylen (*Acetaldehyd* als Nebenprod.), 2. dessen Polymerisation zum *Chloropren* (*Vinylmethylketon* u. *Dichlorbuten* als Nebenprodd.) u. 3. Schlußpolymerisation zum *Svedopren*. Die beiden ersten Stufen werden mit wss. Lsgg. von CuCl u. NH₄Cl als Katalysatoren durchgeführt. In der 2. Stufe enthält der Katalysator außerdem noch HCl. Die Vorgänge in der 2. Stufe werden in einer Labor.-App., sowie an Hand der techn. Anlage bei zirkulierender Katalysatorfl. eingehend zur Ermittlung der optimalen Rk.-Bedingungen studiert. Die n. Katalysatorzus. soll 0,4—0,5 Mol. NH₄Cl, 1—1,5 Mol. CuCl u. 4—5 Mol. HCl/Liter betragen. Das Monovinylacetylen muß möglichst frei von Acetaldehyd sein, da dieser leicht Harze bildet u. sich auch vom Chloropren infolge der Bldg. von azeotropen Gemischen schwer abtrennen läßt. Ähnliches gilt vom Vinylmethylketon, das später die Eigg. des Svedoprens verschlechtert, während das in der 2. Stufe anfallende Dichlorbuten durch Dest. leicht abtrennbar ist, aber einen Verlust an Monovinylacetylen u. HCl bedeutet. Bei den Labor.-Vers. wurde die Temp. zwischen 40 u. 70° u. der HCl-Geh. der zirkulierenden Katalysatorfl. von 100—200 g HCl/Liter variiert. Weiter wird die Kinetik der Rkk. der 2. Stufe eingehend untersucht. Die Rk. folgt der Gleichung $\log N_{KP} + DK_{B}/p_{MVA} = A - B/T + q \log CHCl$ (es bedeuten $N_{KP} + DK_{B}$ die Summe von erzeugtem Chloropren u. Divinylbuten, p_{MVA} den Dampfdruck von Monovinylacetylen, $CHCl$ die HCl-Konz. im Kontakt). Die Formel läßt sich vereinfachen zu $z_{KP} = a + bx + cy$. Aus einer großen Reihe von Vers. werden für diese Gleichung die Werte $z_{KP} = 303,5 - 2,906x + 3,928y$ abgeleitet. Die HCl-Konz. kommt somit mit der 4. Potenz zur Wirkung. Aus weiteren Vers. folgt, daß die Cl-Ionen infolge der Komplexbldg. mit den Cu-Ionen mit der 3-fachen Potenz, die H-Ionen mit der einfachen Potenz wirksam sind. Bei der Bldg. des Dichlorbutens ist der HCl-Einfl. etwa der gleiche, während er für die Bldg. des Vinylmethylketons wesentlich geringer ist. Hier sind es offenbar nur die H-Ionen, die von Einfl. sind. Für die Rk.-Geschwindigkeiten werden folgende Werte gegeben:

$$\log k_P = 2,82 - 13300/4,587 T + 3,93 \log CHCl + \log p_{MVA} + \log V_{Kat}$$

$$\log k_{DKB} = -0,29 - 8900/4,587 T + 4 \log CHCl + \log k_{PK} + \log V_{Kat}$$

$$\log m_{VK} = 5,61 - 18300/4,587 T + 1,70 \log CHCl + \log p_{MVA} + \log V_{Kat}$$

(k produzierte Mol/sec, C Mol/Liter, p ata, V_{Kat} Katalysatorvol./Liter). Die Rk.-Geschwindigkeit k_{KP} steigt je 10° auf das Doppelte, die von k_{DKB} je 15° u. die von k_{VK} je 7° . Während die Bldg. von Chloropren u. Dichlorbuten mit steigender HCl-Konz. zunimmt, fällt hierbei die Bldg. von Vinylmethylketon. (Kem. Maanedstbl. nord. Handelsbl. kem. Ind. 29. 65—75. Juni 1948.)

JÜRGEN SCHMIDT. 7224

K. M. Fox, *Mischpolymere mit hohem Styrolgehalt als Bestandteil von Naturkautschukmischungen*. Vf. gibt einen Überblick über die Eigg. der von der DEWEYA ALMY CHEMICAL Co. in techn. Maßstab hergestellten Butadien-Styrol-Mischpolymeren *Darex Copolymer* Nr. 2, 3 u. X34, sowie des in Entw. befindlichen Mischpolymerisats *Darex Copolymer X43*. Der Styrolgeh. des Mischpolymeren beträgt 70—85%. Die Mischpolymeren sind gut verträglich mit Naturkautschuk u. wirken gleichzeitig als Weichmacher u. als verstärkender Füllstoff, in dem sie die Reißfestigkeit, den Ermüdungswiderstand u. die Abriebfestigkeit vergrößern u. die Verarbeitbarkeit verbessern. An einer großen Zahl von Rezepturen werden die mechan. Eigg. von Mischungen der Mischpolymeren mit Naturkautschuk u. Naturkautschuk-GR-S wiedergegeben. (India Rubber Wld. 117. 487—91. Jan. 1948. Cambridge, Mass., Organic chemicals Division, Dewey & Almy Chemical Co.)

SCHNELL. 7230

L. C. Boller, *Kunstharze in Kautschuk*. Vf. beschreibt die Eigg. der bisher durch Kombination von kautschukelast. Substanzen mit Kunstharzen hergestellten Mischungen. Die Verarbeitung von Naturkautschuk mit Phenol-Formaldehyd-Harzen (S. VAN DER MEER, Rubber chem. Technol. Oktober 1945) führt nur bei Verwendung von Harzen aus p-Kresol u. Formaldehyd zu guten Ergebnissen. In den letzten Jahren haben Kombinationen von Butadien-Acrylnitrilmischpolymeren (Hycar O. R., Perbunan, Chemicum) mit Vinyl-, Phenol-, Resorcin- u. a. Harzen Bedeutung erlangt. Gewisse Phenolharz-Mischungen zeigen prakt. unbegrenzte Verträglichkeit mit Nitrilkautschuk hohen Nitrilgeh. u. ermöglichen die Herst. von Materialien verschied. Härte u. Dehnbarkeit. Kunstleder kann vorteilhaft aus Nitrilkautschuk-Polyvinylchloridmischungen hergestellt werden. Phenol-Formaldehyd-Harze ergeben mit niedermol. Polysulfidpolymeren (Thiokol LP-3, Thiokol Corp.) mit der Struktur $[-SSCH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2]_x$ je nach dem Geh. an Thiokol biegsame, gut an Metall haftende Überzüge oder mit Lösungsmitteln Lsgg. hohen Festsubstanzgeh. zur Gewebe-, Faser-, oder Lederimpregnierung. Nitrilkautschuk kann als nicht extrahierbarer Weichmacher für Vinylchloridpolymere oder -mischpolymere mit Vinylacetat oder Vinylidenderivv. verwendet werden. Polyvinyl-Möbelbezugsstoffe können mit Lösungsmitteln gereinigt werden, ohne daß durch Weichmacherverlust eine Versprödung eintritt. In manchen Fällen werden diese Mischungen nicht vulkanisiert. Die von der B. F. GOODRICH Chem. Co. hergestellten Geon Polyblends sind koll. Mischungen von Butadien-Acrylnitril, Vinylchlorid u. verwandten Polymeren, die in der Verarbeitung Vorteile gegenüber n. Kautschuk-Kunstharz Mischungen zeigen. Acrylnitril-Styrolmischpolymere zeigen je nach dem Styrolgeh. gummielast. Eigg. (GR-S) oder sind bei hohem Styrolgeh. hart u. brüchig (Pliolithe G-6 u. G-3, Marbon S, Goodrite 50, Styralloy 22 u. a. m. Diese Mischpolymeren sind gut verträglich mit GR-S u. Naturkautschuk, wodurch Mischungen beliebiger Härte hergestellt werden können. (Brit. Plastics 20. 294—96. Juli 1948. Chief Chemist, Technical coatings, Inc.)

SCHNELL. 7230

D. S. Le Beau, *Grundlegende Reaktionen bei der Kautschukregeneration*. 1. Mitt. Um die Einw. von Antioxydantien, faserzerstörender Chemikalien u. der umgebenden Atmosphäre auf Naturkautschuk bei der Regeneration zu untersuchen, wurde vulkanisierter Naturkautschuk bei $196,6^\circ$ mit W.-Dampf oder in Ggw. von W., Alkali u. Metallsalzlsgg. regeneriert. Die Doppelbindungszahl, sowie der mit Chlf. u. Aceton extrahierbare Anteil der Regenerate wurde in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Im sauren Medium findet ein langsamer gleichmäßiger Abbau statt, wobei nur wenig oxydierte Substanz gebildet wird. In Dampfatmosfera entsteht bei anfänglich starkem Abbau viel oxydierte Substanz. Im alk. Medium wird prakt. keine oxydierte Substanz gebildet. Der Abbau ist anfänglich sehr stark, schreitet dann aber nicht weiter fort. Die Ergebnisse werden durch die Annahme peroxyd. Kettenrkk. gedeutet. (India Rubber Wld. 118. 59—65. April 1948. East St. Louis, Ill., Midwest Rubber Reclaiming Co.)

SCHNELL. 7232

D. S. Le Beau, *Grundlegende Reaktionen bei der Kautschukregeneration*. 2. Mitt. (1 vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Wrkg. von Vorquellung mit Schwerbz. u. Alterung bei höherer Temp. auf das Verh. von Naturkautschuk bei der Regenerierung. Die Ggw. von Schwerbz. ergibt unabhängig von der Art der Regenerierung weniger ungesätt. Regenerate. Der Abbau wird wesentlich beschleunigt. Die Lagerungsstabilität der Regenerate ist größer. Alterung der Kautschukabfälle bei höherer Temp. (70°) ergibt stärker

abgebaute Regenerate, vor allem bei kurzzeitiger Regenerierung u. im alkal. Medium. Infrarotanalysen von mit verschied. Mitteln (Alkali, W., Salzlsgg.) hergestellten Regeneraten erbringen keinen Hinweis für eine Bindung des O in Form von C=O, OH, oder C—O—C-Bindungen. (India Rubber Wld. 119, 69—74. Okt. 1948. East St. Louis, Ill. Midwest Rubber Reclaiming Co.)

SCHNELL. 7232

W. S. Cook, H. E. Albert, F. L. Kilbourne jr. und G. E. P. Smith jr., *Regeneriermittel für synthetischen Kautschuk*. Die durch Umsetzung der folgenden Phenole mit S₂Cl₂ hergestellten Phenolsulfide wurden auf ihre Verwendung als Regeneriermittel für Vulkanisate aus synthet. Kautschuk geprüft: Phenol; o-, m-, p-Kresol; 3,5-, 2,4-, 3,4-, 2,5-Dimethylphenol; m-, p-Äthylphenol; 3-Methyl-, 5-Äthylphenol; 3,5-Dimethylphenol; 2,3,5-Trimethylphenol; p-tert.-Amylphenol; 2,4-Di-tert.-amylphenol; 2,4,6-Tri-sek.-amylphenol; 2,4-Di-sek.-amylphenol; Cyclohexanol; p-tert.-Amylcyclohexanol; p-Hexylphenol; p-Octylphenol; p-Nonylphenol; 4-tert.-Butyl-3-methylphenol; 2-Butyl-4-methylphenol; 2,4-Dimethyl-tert.-butylphenol; 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol; 4,6-Di-tert.-butyl-3-methylphenol; nicht definierte Kresole aus Petroleum u. Kohlenteer; Brenzcatechin; Resorcin; Hydrochinon; Pyrogallol; Phloroglucin; 4-tert.-Butylbrenzcatechin; 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, Octylbrenzcatechin. Die Wirksamkeit der Verb. ist fast unabhängig von der Länge der Alkylgruppe in Monoalkylphenolen, wächst aber mit steigender Anzahl der Alkylgruppen an. Phenole mit Alkylgruppen in 2,4-; 3,4-; 4,2-; 3,5- u. 3,4,6-Stellung bilden Sulfide in der 2,4- oder 6-Stellung mit Regenerierwirkung. 2,4,6-Trialkylphenole bilden wenig wirksame Sulfide. Diamylecyclohexanol ist etwa ebenso wirksam wie Diamylphenol. Polyfunktionelle Phenole u. ihre Alkylderiv. sind unwirksam. Die Wrkg. der Verb. scheint auf einer Beschleunigung des oxydativen Abbaus zu beruhen. Sie entziehen dem Vulkanisat keinen S. (Ind. Engng. Chem. 40, 1194—1202. Juli 1948. Akron, Ohio, The Firestone Tire and Rubber Co.)

SCHNELL. 7232

B. J. A. Martin, *Prüfung, allgemeine Ausrüstung und Beschreibung außer Latex*. Übersicht über den Wert der verschied. Prüfmethode, Verbesserung der empir. Methoden; neue Einrichtungen u. App. 48 Abhandlungen wurden berücksichtigt. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 12, 34—43. 1948.)

FRANZ. 7248

Robert J. Houston, *Verbesserte Polymerisationstechniken*. Es ist eine hypoderm. Spritze beschrieben, die durch genaue Probenahme während der Emulsionspolymerisation z. B. am Latex der Butadien-Styrol-Polymeren, ohne daß die Rk. unterbrochen wird, Verfolgung des Fortschritts der Polymerisation ermöglicht. (Analytic. Chem. 20, 49—51. Jan. 1948. Akron, Ohio, B. F. Goodrich Co.)

BEHRLE. 7248

S. A. Harrison und E. R. Meineke, *Verbesserte Polymerisationstechniken*. In Bierflaschen läßt sich die Emulsionspolymerisation z. B. von Butadien u. Styrol gut verfolgen unter Verwendung eines mit kleinen Löchern versehenen Verschlusses mit ölfestem Beschlag. Bei ihm kann man durch eine hypoderm. Spritze Material während der Polymerisation einführen u. mittels eines Ventils u. einer hypoderm. Spritze durch Druckmessung den Prozentsatz der Umwandlung der Monomeren in Polymeres verfolgen. (Analytic. Chem. 20, 47—49. Jan. 1948. Akron, Ohio, B. F. Goodrich Co.)

BEHRLE. 7248

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Fr. Kiermeier, *Beeinflussung der Haltbarkeit von Nährmitteln: eine Aufgabe der technischen Biochemie*. Es wird aufgezeigt, welche Aufgaben der techn. Biochemie (I) zur Beeinflussung der Haltbarkeit der Nährmittel (II) u. welche grundsätzlichen Schwierigkeiten bei der *Unters. von Nährmittelveränderungen* (III) (Beeinflussung des Substrates u. damit fast unübersehbare u. unkontrollierbare Rkk. beim techn. Ablauf) auftreten. Als Ursache der Geschmacks- u. Haltbarkeitsverschlechterung sind die *Fermente* (IV) anzusehen. Es können für die Ermittlung von III folgende IV herangezogen werden: Beim Sauerwerden von Haferflocken die *Lipase* (V) u. *Phosphatase* (VI); Seifigwerden die V; Ranzigwerden die *Lipoxydase* (VII); bes. geeignet für Serianalysen ist die Best. der relativ hitzestabilen *Peroxydase* (VIII); auch die bekannten Methoden nach GERBACH u. WARBURG geben Einblicke in die (III). Zwecks *Hemmung der fermentativen Wrkg.* (IX) ohne bes. Hitzeanwendung, wenn hierbei Schonung des Substrates erwünscht ist, stehen zur Verfügung: Lagerung bei tiefen Temp. oder in inerten Gasen, Herst. von Preßwürfeln oder Verpackung von II in geeigneten Umhüllungen (Licht- u. Luft-O₂-Minderung angestrebt), Einhüllung von II in ebare Überzüge (Zucker, Celluloseester, Kakaom.), Fettextraktion von II bes. wenn reichlich V, VI u. VII vorliegt. Eine Herabsetzung des W.-Geh. (X) in II führt nur dann zu einer wirksamen IX, wenn X unter einer bestimmten Grenze liegt; schon die Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit kann bei ungeeigneter Verpackung die Rk.-Geschwindigkeit der IV in II so steigern, daß die Haltbarkeit u. der Geschmack von II nachteilig beeinflußt wird. Vf. zeigt, daß z. B. bei einem Birnensaft (von 88 auf 28%,

entwässert) die Aktivität der IV noch immer $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen Stärke erhalten ist. Die Anwendung von *Enzymdestruktoren* zwecks IX ist heute noch nicht genügend erforscht u. ausgebaut; meist handelt es sich dabei um gesundheitsschädliche, nicht brauchbare Stoffe mit Ausnahme der Ascorbinsäure. Als vorherrschende Mittel für die IX in II kommen somit nur die *trockene Erhitzung* (XI) u. die *feuchte Erwärmung* (XII) in Frage: Die Anwendung von XI ist einfacher u. billiger; die Industrie arbeitet meist bei ca. 120°. Da eine IX erst oberhalb 140° stattfindet, ist diese Arbeitsweise wenig geeignet; andererseits treten oberhalb 140° zu weitgehende Substratveränderungen auf (Karamelisierung, Röstung u. andere). Der Zerfall der VIII in gequetschtem Hafer trat erst bei 177° ein. Vf. nimmt an, daß sich in Zukunft für einzelne II bes. Erhitzungsbedingungen für die XI finden lassen. Die XII zwecks IX verbürgt eine bessere Arbeitsweise, weil die Wärmeübertragung durch heißes W. bzw. Dampf intensiver u. rascher erfolgt; die Erhitzungsgeschwindigkeit ist hierbei von Bedeutung: z. B. ergibt Gemüse bei gleichem W-Geh. ein minderwertiges Prod., wenn in Dosen unblanchiert erhitzt wird, selbst wenn die Sterilisationstemp. höher liegt als die der *Blanchierung* (XIII). Daher soll auch Gemüse nicht ohne XIII getrocknet werden. Der Nachteil von XIII für II ist die große W.-Menge, die tiefgreifende Veränderungen (Quellung, Auslaugung von wertvollen Inhaltsstoffen u. a.) nach sich zieht. Auch bei XII sind für die einzelnen II die optimalen Bedingungen auszuarbeiten. Vf. ermittelte, daß gequetschter Hafer bei XII mindestens 70% W. ausgesetzt werden muß, um bei 100° eine vollständige Inaktivierung der VIII zu erreichen. (Angew. Chem., Ausg. A. 60. 175—79. Juli/August 1948. Inst. f. Lebensmitteltechnologie, München.)

H. ROTHE. 7630

W. F. J. Cuthbertson, Spurenmittel der menschlichen Nahrung. Zusammenfassende Übersicht über das Vork. von Co, Mn u. Zn in Nahrungsmitteln, ihre Bedeutung u. bisher bekanntgewordenen Mangelerscheinungen. (Chem. and Ind. 1948. 391—93. 19/6. Glaxo Labor.)

H. P. FIEDLER. 7630

Juan de Dios Guevara R., Ester der p-Oxybenzoesäure als Konservierungsmittel. Vorschriften zur Darst.; Besprechung der Wrkg.; Anwendungsvorschriften. (Bol. Soc. quim. Perú 14. 159—66. Dez. 1948.)

SCHMEISS. 7634

Jesse A. Pearce, Bearbeitung einiger Fragen der Lebensmittelkonservierung in Canada. Die Organisationen, die sich in Canada vorwiegend mit den Fragen der Konservierung von Lebensmitteln beschäftigen, sind „Associate Committee on Grain Research“ u. das „Canadian Committee on Food Preservation“. An Hand von Beispielen, wie das Salzen von Speck u. das Schwarzwerden von Lebensmitteln, zurückgeführt auf die Bldg. fluoreszierender Stoffe, wird gezeigt, daß zum Konservieren von Lebensmitteln u. zur Aufklärung von Fehlern nicht nur der Chemiker, sondern auch der Bakteriologe, der Techniker u. a. benötigt werden. (Chem. and Ind. 1948. 67—70. 31/1. Ottawa, Div. of Appl. Biology, Nat. Res. Council.)

REIF. 7634

A. J. Amos, Der Feuchtigkeitsgehalt von mit Milben befallenen Lebensmitteln. 100 g gesundes Mehl mit einem W.-Geh. von 15% wurden mit 1 g von Milben befallenen Mehl „geimpft“ u. nach Durchmischen in einer luftdicht verschlossenen Flasche 18 Monate bei Zimmertemp. aufbewahrt. Danach hatten sich die Milben sehr stark vermehrt u. der W.-Geh. war auf 28% gestiegen. Verantwortlich dafür waren also die Stoffwechselfgänge der Milben. (Analyst 73. 678. Dez. 1948. Ealing.)

FRESHING. 7670

Karlheinz Kähler, Der Einfluß der thermischen Behandlung auf die Inhaltsstoffe der Sojabohne. Für die industrielle Verarbeitung von Sojabohne (I) zu Sojaerzeugnissen (II) (Flocken, Mehlen, Grieß u. a.) ist eine optimale Erhaltung der nativen Inhaltsstoffe einerseits u. andererseits eine zweckentsprechende Aufbereitung zwecks Entbitterung u. Aufschluß der Inhaltsstoffe Voraussetzung für eine optimale ernährungsphysiol. Ausnutzung. Diesen Momenten weitgehend zu entsprechen, versucht der Vf. in seinen Experimenten. Vf. führt einen Inaktivierungsnachw. (Guajakharzprobe) an, mit dessen Hilfe mehr als 5% roher I bzw. unvollständig behandelte II erkannt werden. Zur Ermittlung der Qualität von II zieht der Vf. vor allem die Löslichkeitsverhältnisse [gesamtlösl. Anteil (III) u. wasserlösl. Eiweißanteil (IV)] heran: 10 g I bzw. II werden in 200 cm³ dest. W. in einer 500 cm³ Glasstöpselflasche aufgeschwemmt, bei 20, 70 bzw. 100° temperiert, 4 Std. geschüttelt u. filtriert; im Filtrat der Geh. an III u. IV ermittelt. Die Ergebnisse, bezogen auf Trockenm., für I u. II (mehrere II verschied. Art u. Herkunft) sind: Bei 20° erreicht I für IV den höchsten Wert, ein amerikan. Vollsojamehl kam diesem Wert am nächsten; bei 70° erreicht I in III u. IV seine Maximalwerte, während sich die II deutlich voneinander unterscheiden; bei 100° kommen die II in III u. IV den bei 70° enthaltenen Werten von I sehr nahe. Diese Feststellung ist ernährungsphysiol. bedeutungsvoll, da damit eindeutig gezeigt wird, daß entsprechende therm. Vorbehandlung ein Maximum der Inhaltsstoffe von I bzw. II bewirken kann. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 138—42. Juli 1948. Mühlheim-Ruhr.)

H. ROTHE. 7684

Otto Schüppel, *Die volkswirtschaftliche Bedeutung der Ebereschen*. Vf. empfiehlt die Erfassung der in Deutschland jährlich anfallenden ca. 80000 t Ebereschen zur Herst. von Rohsäften (bis zu 23% Öchale), die auf Mehrfrucht- u. Mischsüßmost, Fruchtgelee, Likör oder HeiBtrunkextrakt verarbeitet werden könnten, oder nach erfolgter Entbitterung — Behandlung mit 6%ig. Salzlsg. — zur Herst. von Ebereschenmark, das durch Zusatz von bis zu 8% zu den üblichen Marmeladen etwa 8000 t Obst bzw. Gemüse einsparen helfen würde. (Natur u. Nahrung 2. Nr. 23/24. 128—29. Dez. 1948. Annaberg.)

H. P. FIEDLER. 7688

J. F. Beuk, F. W. Chornock und E. E. Rice, *Wirkung starker Hitzebehandlung auf die Aminosäuren von frischem und gepökelttem Schweinefleisch*. Frisches u. gepökelttes Schweinefleisch wird bei 112° 24 Std. im Autoklaven erhitzt u. nach alkal. oder saurer Hydrolyse analysiert. Es zeigte sich, daß der Geh. an Arginin, Histidin, Leucin, Isoleucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Threonin, Tryptophan in Valin der gleiche ist wie bei unbehandeltem Fleisch. Von Cystin bleiben jedoch nur 56% erhalten. Nach enzymat. Hydrolyse erhitzten Fleisches können nur 27—65% Aminosäuren nachgewiesen werden. Es ist unwahrscheinlich, daß bei der gewöhnlichen Zubereitung des Fleisches ein Verlust an Aminosäuren außer Cystin eintreten kann. Dagegen ist es möglich, daß die Verdaulichkeit des Fleisches durch die mildere Hitze-Einw. bei der Zubereitung vermindert wird. (J. biol. Chemistry 175. 291—98. Aug. 1948. Chicago, Swift and Comp., Res. Lab.)

FERNHOLZ. 7750

Olle Dahl, *Herstellung von Fleischwaren mit besonderer Berücksichtigung des Wassergehaltes*. Übersicht über die Herst. u. Zus. der verschied. Fleisch- u. Wurstwaren. Untersuchungen ergaben, daß der W.-Geh. einer Fleischwarenpartie in erster Linie abhängig ist vom W.-Geh. des Rohmaterials, der von 2—10%, in Einzelfällen bis 25%, schwanken kann; ferner von den Änderungen des W.-Geh. während der Herst., die 1—4% betragen. Der W.-Geh. einzelner Stichproben ist außerdem abhängig vom Homogenisierungsgrad, der Darmweite u. der Lage der Probe u. schwankt zwischen 1 u. 3%, ausnahmsweise bis 8%. — Die Faktoren, die zur Erzielung eines konstanten W.-Geh. u. einer gleichmäßigen Qualität maßgebend sind, werden erörtert. (Statens Inst. Folkhälsan Medd. 1948. Nr. 7. 3—29.)

BECKMANN. 7750

A. Meyn, *Zur Taxonomie der Mikroorganismen*. Für die Benennung der Bakterien gelten die durch Beschlüsse der internationalen Mikrobiologenkongresse (1905, 1910, 1930, 1936 u. 1939) ergänzten u. abgeänderten Regeln der botan. Nomenklatur. Vf. betont, daß auch eine einheitliche Systematik notwendig ist u. gibt an Hand von BERGÉYS, „Manual“ (1945) eine Systematik der in der Milch vorkommenden Mikroorganismen. (Milchwissenschaft 3. 297—300. Okt. 1948. Württ., Warthausen.)

CARLS. 7756

B. Kemkes, *Fragen der Milchhygiene*. Der Zustand unserer Rohmilch ist aus verschied. Gründen äußerst unbefriedigend. Die möglichen bakteriellen Infektionen der Milch werden erörtert. Die Pasteurisierung ist kein Allheilmittel. Ebenso wichtig ist sorgfältige Gewinnung u. Verarbeitung. Zur Hebung der Stallhygiene u. der Ablieferung sorgfältig gewonnener, keimarmer Milch werden Prämien bzw. höhere Preise für einwandfreie Milch vorgeschlagen. Auf die Wichtigkeit der Tätigkeit des Amtsarztes in der Hygiene. Überwachung der Milch u. die gesetzlichen Handhaben dazu wird hingewiesen. (Milchwissenschaft 3. 108—11. April 1948. Gießen, Univers., Hygiene-Institut.)

O. BAUER. 7756

Willi Fritz, *Studie über den Mechanismus der Milchbildung*. (Teil A.) Aus Versuchswerten von FILIPOWICH (Milchwirtsch. Forsch. 12. [1931.] 347) werden weitgehende Berechnungen gemacht u. Folgerungen gezogen. Die Theorie von der 2. Phase der Milchbildung während des Melkens wird verworfen. Die Milchbildungsintensität J (in cm³/Std.) im Euter nimmt in den ersten Std. nach dem Melken zu, bis die Milchkanälchen gefüllt sind (Entfaltungsraum R_E), dann nimmt sie ab u. erreicht den Wert O, wenn die Milchkanälchen ihre höchste Dehnungsfähigkeit erreicht haben (Dehnungsraum R_D). Es wird errechnet, daß die Milchmenge, die im Entfaltungsraum Platz hat, 42% der maximalen Füllung des Euters beträgt: $R_E : (R_E + R_{Dmax}) = 0,42$. Diese maximale Füllung ist ein natürlicher Maßstab u. eine prakt. leicht nachprüfbare Größe für die maximale Milchbildungsfähigkeit einer Kuh. Da sie eine Veranlagung kennzeichnet, ist sie unabhängig von allen Einflußfaktoren, die den augenblicklichen Milchertrag bedingen. Die Kurve Milchmenge gegen Laktationsmonat verläuft als $\frac{1}{4}$ Ellipse. Aus diesen Berechnungen wird eine Theorie aufgebaut, die es erlaubt, den Einfl. der Milchbildungsfähigkeit, der Milchhäufigkeit u. anderer Faktoren auf den Milchertrag zu erfassen. (Milchwissenschaft 3. 65—75. März 1948. Stuttgart.)

O. BAUER. 7756

Willi Fritz, *Studie über den Mechanismus der Milchbildung*. Teil B. *Praktische Nutzenanwendung der Theorie*. (Teil A vgl. vorst. Ref.) Aus der in der 1. Mitt. entwickelten Theorie werden die Schlußfolgerungen unter den Einfl. von Milchhäufigkeit, Milchalter,

Fütterung, ungleichlange Melkpausen auf den Milchertrag gezogen. (Milchwissenschaft 3. 97—102. April 1948. Stuttgart.) O. BAUER. 7756

E. R. Hiscox und A. Rowlands, *Reinigungs- und Desinfektionsmittel*. Vff. besprechen die verschied., in den letzten Jahren empfohlenen Vorschriften zur Prüfung der Wrkg. von Reinigungs- u. Desinfektionsmitteln auf zur Milchaufnahme bestimmte Behälter u. Gefäße unter bes. Berücksichtigung der Prodd. selbst. (Lait 28. 148—58. März/April 1948.) H. P. FIEDLER. 7756

A. Lomunow, *Säuerung der Sahne in Sibirischen Molkereien*. Gegenüber den bisher in Sibirien üblichen Verff. der schnellen Rahmsäuerung bietet das vom Vf. vorgeschlagene Verf. mit langsamer Säuerung bis 50° die Vorteile einer erheblichen Qualitätsverbesserung, einer Verminderung des Fettverlustes um 20—25%, einer Verkürzung des Arbeitstages um 2—4 Std. u. einer 15%ig. Brennstoffersparnis. Tabellen u. Diagramme. (Молочная Промышленность [Milch-Ind.] 9. Nr. 7. 5—10. Juli 1948.)

SCHMEISS. 7756

W. Mohr, *Das Ausölen der Butter*. (unter Mitwirkung von K. Baur). Bei der Lagerung im Haushalt treten bei Sommerbutter an warmen Tagen häufig an der Oberfläche einzelne fl. Ölstellen auf oder es scheidet sich fl. Butterfett ab. Es wird eine Meth. beschrieben, um die fl. austretenden Anteile zu bestimmen: Es werden 6 Butterwürfel von 2,5 cm Kantenlänge ausgeschnitten. Je 1 Würfel wird auf einer gewogenen Menge ungehärteten Filtrierpapiers (5—10fache Lage) gewogen u. je 3 Würfel 48 Std. zum Ausölen bei 25—28° in den Brutschrank gestellt. Die Proben werden nach dem Versuch 1/2 Std. in einen Kühlschrank bei +10° gebracht, der Würfel vorsichtig abgewogen u. die Menge des ausgetretenen, aufgesogenen Öls bestimmt. Die Best. durch Zentrifugieren erwies sich als nicht zuverlässig u. ergab bedeutend niedrigere Werte. Es ergab sich, daß Butter, deren Fett niedrigen E. u. höhere Refr. hat, stärker ausölt. Einschlüsse von Luft begünstigen das Ausölen stark, weshalb es bei nach dem FRTZ-Verf. hergestellter Butter leichter auftritt. Bei ALFA-Butter neigen bes. die Stücke mit Schichtbildg. zum Ausölen. Butter, die nach diesen beiden Verff. hergestellt ist, ölt im allg. bei 25° etwas mehr als Butterfertiger-Butter. Als wenig ausöland kann man im allg. eine Butter bezeichnen, die bei 28° nach 48 Std. nach dieser Meth. $\leq 15\%$, als stark ausöland eine solche, die $> 30\%$ ausölt. Bei 25° sollte eine Butter nach 48 Std. auf keinen Fall $> 15\%$ ausölen. (Milchwissenschaft 3. 17—23. Jan. 1948. Kiel, Versuchs- u. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Physikal. Inst.) O. BAUER. 7758

Nis Petersen, *Die Beseitigung des Öl- und Fischgeschmackes der Butter durch pH-Regelung*. (Sammelreferat nach schwedischen, finnischen u. dänischen Forschungen.) Umfangreiche Unterss. ergaben, daß die Relativzahlen für die *Reduktase* in der Milch ein Maximum im Juli aufwiesen, während der ölige Geschmack in der Butter erst im Aug./Sept. am stärksten auftrat. Die erhaltenen Ergebnisse stützen also nicht die Auffassung, daß schlechte Haltbarkeit der Milch das Auftreten dieses Fehlers in der Butter fördere. Auch ein Zusammenhang zwischen der *Witterung* während der Zeit der Milchproduktion u. dem Auftreten des Butterfehlers „ölig“ konnte nicht festgestellt werden. Dagegen gibt einseitige Fütterung, bes. mit Klee, Luzerne, Rübenblättern usw. leicht ölige Butter. Ferner gehen die Oxydationsprozesse, u. darum handelt es sich bei den Fehlern ölig u. fischig, in *ungewaschener* Butter langsamer vor sich, als in gewaschener. In *ungesalzener* Butter tritt der Fehler ebenfalls nicht so leicht auf. Dagegen fördert ihn *längere Behandlung* mit relativ niedriger Geschwindigkeit in walzenlosen Butterfertigern. Außerdem ist *Metallinfektion* eine Hauptursache des Fehlers. Schon 0/mg/kg Cu birgt die Gefahr der Entw. des Butterfehlers ölig in sich. Von entscheidender Bedeutung ist jedoch die *Säuerung* des Rahmes, denn ungesäuerte Butter wird nie ölig; in schwachgesäuertem mit pH = 5,5 ist die Gefahr schon größer, u. je kräftiger die Butter gesäuert ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit des Fehlers ölig. Durch richtige Verwendung von *Speziatsalz* oder einer Mischung von Na_2HPO_4 + Na_2CO_3 u. Einstellung der pH-Zahl auf 6,0—7,0 erhält man eine von Oxydationsfehlern freie Butter. Eine weitere Möglichkeit der Verhinderung bzw. Bekämpfung von Oxydationsfehlern hat man in der Verwendung von *Antioxydantien* wie *Hydrochinon*, *Nordihydroquajährsäure*, *Äthylgallat*, *Haferextrakt*, *Weizenkeimöl* u. Fett mit hoher OH-Zahl neigt ebenfalls nicht zum Öligwerden. Dies ist auf *Tocopherolverb.* zurückzuführen. die die Eig. des Verzögerns oder Verhinderns des Ranzigwerdens besitzen. (Milchwissenschaft 3. 12—17. Jan. 1948. Kopenhagen-Kiel.) O. BAUER. 7758

W. Storck, *Schmelzkäseanlage*. Es wird kurz die notwendige Einrichtung für Betrieb u. Überwachung beschrieben. (Molkerei-Ztg. 2. 372. 2/10. 1948.)

BALLSCHMIETER. 7760

Gejza Eigel, *Mikroflora und Struktur des reifenden Camembertkäses*. Die Reifung des Camembertkäses wurde mikroskop. u. durch Best. des pH-Wertes verfolgt. *Mikrobiolog.* erwiesen sich die *Diplococci* in allen Stadien der Reifung als vorherrschende Bakterienart.

Sie erreichen ihr Maximum im ersten Stadium, das nach 1—2 Tagen seine Spitze hat. Die 2. Spitze verursachen, nach 9—11 Tagen, die *Vidien*, *Hefen* u. bes. *Penicillium album*. Die 3. Spitze am 13.—15. Tag mit den Laktobakterien (*Streptobacterium casei*) in ihrem Maximum verläuft bes. intensiv. Nach ca. 10—12 Tagen hat der Reifungsprozeß im Randteil des Käses ein Maximum gegenüber dem Innern erreicht; im Laufe der Zeit (8—9 Tage) scheint dies einholbar zu sein. Der pH-Wert gibt ein Bild von der Reifungsdynamik des Käses. Die Reifung erfolgt von außen nach innen. Die örtliche Verteilung der pH-Werte im einzelnen Käse ergibt, daß man sich diesen aus einem Kern vorstellen kann, der mit mehreren Schichten umhüllt ist, von denen jede einen bestimmten pH-Wert hat. Der Oberflächenreifungsprozeß dürfte einen Vorsprung von 8—9 Tagen vor dem des Kerns haben. Die *Struktur* ist die eines typ. Weichkäses ohne ein die Quarkteilchen umspinnendes Kanalsyst. u. ohne Trennung der eingelagerten Bruch- u. Fetteilchen durch Flüssigkeitsschichten. Der topfig kreideartige Innenteil zeigt bei üblicher Strukturfarbung (Hämatoxylin, Sudan III) ein buntes gleichmäßiges Mosaik von rotbraunen Fettkügelchen u. graublauen Käsestoffkörnern. Der alkalisierte, speckartige Randteil stellt eine verschwommene rotbraune u. blauviolette Farbtonung dar, ohne sandige körnige Grundlage. Während des ganzen Reifungsprozesses bildet die Mikroflora vorwiegend Keimanhäufungen von verschied. Form neben wenigen Zerstörungs- u. Einzelformen. Die Käselochung zeigt 2 Arten: die Bruchlöcher weisen eckige, schluchtartige Vertiefungen auf, im Gegensatz zu den durch die Mikroflora entstandenen glatten, abgerundeten Löchern. (Milchwissenschaft 3. 46—51. Febr. 1948. Weihenstephan, Südd. Versuchs- u. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft, Bakteriolog. Inst.) O. BAUER. 7760

R. G. Moores und H. A. Campbell, *Bestimmung von Theobromin und Kaffein in Kakao-materialien*. Hierzu werden *Theobromin* (I) u. *Kaffein* (II) aus den Pflanzenmaterialien durch Perkolat mit heißem W. in Ggw. von MgO extrahiert u. der Auszug durch Behandlung mit Zn-Acetat u. $K_4Fe(CN)_6$ geklärt. Die Alkaloide des geklärten Extrakts werden an Fullererde adsorbiert u. I mit verd. NaOH selektiv eluiert. Die alkal. Lsg. wird mit H_2SO_4 auf pH 6,4 eingestellt, mit überschüssigem $AgNO_3$ behandelt u. die bei der Rk. von I u. $AgNO_3$ gebildete HNO_3 mit NaOH elektrometr. titriert. Zur Best. von II wird die geklärte Lsg. nach der Behandlung mit Zn-Acetat u. $K_4Fe(CN)_6$ mit Na-Phosphat alkal. gemacht u. II durch Schütteln mit Chlf. selektiv extrahiert. Chlf. wird verdampft u. II mittels einer N-Best. nach KJELDAHL ermittelt. (Analytic. Chem. 20. 40—47. Jan. 1948. Hoboken, N. J., General Foods Corp.) BEHRLE. 7832

Edward H. Lowe, *Verbesserte Extraktionsvorrichtung für die Theobrominbestimmung in Kakao*. Es wird ein Extraktoraufsatz beschrieben, in dem sich W. aus der extrahierten Kakao-Magnesia-Mischung vom Tetrachloräthan (I) trennt u. der bewirkt, daß das zurückfließende I wassergesätt. bleibt. (Analyst 73. 679. Dez. 1948. Loughborough, Leics., Genatosan Ltd.) FRESSENIUS. 7832

H. C. Dowden, *Ein Reagens zur Feststellung einer Fettoxydation in Milchpulvern*. Ein Reagens zur schnellen Ermittlung einer Fettoxydation in Milchpulvern wird hergestellt aus 0,02 g Dimethyl-p-phenylendiamin + HCl/1 ccm W. unter Zusatz von 9 ccm Aceton u. 0,1 g α -Naphthol. Es wird bis zur Lsg. geschüttelt. 0,2 g Milchpulver werden flach auf eine weiße Porzellanplatte ausgebreitet, in die Mitte bringt man 1 Tropfen des 2—3 Tage haltbaren Reagens. Ist das Fett höher oxydiert als einem Lea-Peroxydwert von 2 ccm $0,002nNa_2S_2O_3/g$ entspricht, so erhält man eine Blaufärbung, deren Tiefe zu einer groben Schätzung des Oxydationsgrades des Fetts dienen kann. (Analyst 73. 678. Dez. 1948. Port Sunlight, Cheshire, Lever Brothers & Unilever, Ltd.) FRESSENIUS. 7856

G. Schwarz und O. Fischer, *Über den Nachweis der Kurzerhitzung der Milch mit Hilfe der Phosphatase-reaktion*. Die Meth. von SCHÄRER (C. 1938. I. 3407) zur Best. der Phosphatase in der Milch zum Nachweis genügender Erhitzung wird in folgender Weise modifiziert: Je $0,5\text{ cm}^3$ der zu untersuchenden Milchproben werden mit 10 cm^3 einer Pufferlsg. (1 g Dinatriumphosphat, phenolfrei, 1 g Na_2CO_3 , 9 g $NaHCO_3$, ad 1000, täglich frisch) versetzt, durchgemischt u. 2 Std. bei einer Temp. von 37° im Brutschrank aufbewahrt. Dann versetzt man jede Probe mit 1 cm^3 10%/ig. $ZnSO_4$, mischt, fügt $1,5\text{ cm}^3$ $n/4$ NaOH hinzu u. filtriert durch gehärtetes Filter (SCHLEICHER & SCHÜLL Nr. 605 extra hart). Das klare Filtrat wird mit weiteren $0,5\text{ cm}^3$ $n/4$ NaOH u. 10 Tropfen eines Reagenzes aus 10 mg 2,6 Dibromchinonchlorimid in 10 cm^3 96%/ig. A. (täglich frisch) versetzt u. nach 15 Min. der Extinktionskoeff. unter Verwendung von Filter S 61 bestimmt. Für Serienunterss. wurde auf die Ausfällung des Eiweißes verzichtet u. statt der Extinktion die Remission bestimmt. Dabei wird das PULFRICH-Photometer senkrecht gestellt, das Licht unter 45° in die Probe einfallen gelassen u. das remittierte Licht mit Filter L I gemessen. Eine empir. Eichkurve ist dabei erforderlich, am besten eine für Mager- u. eine für Vollmilch. Es gelingt so, bei kurzzeit-erhitzter Milch die Unterschreitung der Temp. um 2° oder den Zusatz von 0,2% Rohmilch

einwandfrei festzustellen, bei daucrerhitzter Milch kann die Unterschreitung der Temp. um 1°, der Erhitzungszeit um 10 Min. sowie bei Zusatz von 0,2% Rohmilch erkannt werden. (Milchwissenschaft 3. 41—45. Febr. 1948. Kiel, Versuchs- u. Forschungsanst. f. Milch-wirtschaft., Chem. Institut.) O. BAUER. 7856

Assen Todoroff und Kalina Assenowa, Doppeltkombinierte Methode zur indirekten Keimzahlbestimmung der Milch. Die doppeltkombinierte Meth. zur indirekten Keimzahl-Best. der Milch ist eine gleichzeitige Anwendung einerseits der Hoheschicht- u. der Platten-Meth., u. andererseits der Grund-Agarnährböden: Molkenagar (I), Fleischbouillonagar (II) u. Würzeagar (III). Sie besteht aus einer Platten-Reihe u. einer Hoheschicht-Reihe derselben Milchverdünnungen. Hierbei wird normalerweise für beide Reihen I + II Agar (gleiche Teile) angewandt. So wurden die verschied. O₂-Verhältnisse mit den verschied. Nährstoffverhältnissen kombiniert. Nach 48 Std. Bebrütung bei 32—35° wird ausgezählt. — Bei der Hoheschicht-Meth. wird der Agar nach Verdünnung u. gleichmäßiger Verteilung des Bakterienmaterials in den Agarröhrchen nicht in Petrischalen ausgegossen, sondern verbleibt zur weiteren Entw. in den Reagenzgläsern. — Wenn die Anwesenheit u. Zahl von Schimmelpilzen, Hefen u. dgl. festgestellt werden soll, wird für die Platten-Reihe I + III-Agar angewandt u. bei 30° bebrütet. (Milchwissenschaft 3. 300—02. Okt. 1948. Nürnberg, Wiss. Labor. der Bayer. Milchversorgung G.m.b.H.) CARLS. 7856

Assen Todoroff und Kalina Assenowa, Ein Universal-Agarnährboden für das molkereibakteriologische Laboratorium. (Eine bedeutende Vereinfachung der bakteriologischen Nährbodentechnik.) Vergleichende Unters. der Eignung des Molkenagars (I), des Bouillonagars (II) u. des Würzeagars (III) führt zur Entw. eines Universalagars I:II:III = 2:2:1, bes. nach Zusatz von 0,5% Pepton, 0,5% pepsinverdaumtem Casein u. 5—10% Hefeautolytat; Agarzusatz 1,5%; pH-Wert 6,5. — Für die Keimzählung der Milch eignet sich bes. I-II-Agar (1:1), aus dem der Universalagar leicht herstellbar ist. (Milchwissenschaft 3. 263—66. Sept. 1948. Nürnberg, Labor. der Bayer. Milchversorgung GmbH.) H. P. FIEDLER. 7856

XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel usw.

—, *Oxydationsverhinderung bei fetten Ölen.* Vortrag. Kurzer Überblick über verschied. Neuerungen. (Techn. Appl. Pétróle 3. 700. Dez. 1948.) ROSENDAHL. 7878

Curtis C. Jordan, Die Cashewnuß in Mozambique. Der Cashew (Acajaiba, Acajou)-baum (*Anacardium occidentale*) kommt in gelber u. roter Varietät vor, die sich durch die Farbe des Fruchstengels unterscheiden. Die kleine nierenförmige, aschfarbene Cashewnuß gibt in der Mittelschicht der Schale, sowie im Kern wertvolle Öle. Das Cashewnußschalenöl ist viscos, dunkel, blasenziehend, von starkem Geruch, enthält Cardol- u. Anacardsäure (JZ. nach WIJS mindestens 296) u. wird für die Konservierung von Fischnetzen, den Schutz von Holz u. Papier gegen Termiten, als Textildichtungs- u. elektr. Isoliermittel verwendet. Wegen antikorrosiver Eigg. wird das Schalenöl auch in der Lackindustrie verwendet. Das Cashewnußkernöl ist von mildem Geschmack, hohem Nährwert u. macht ca. 40% des Kerngewichts aus (JZ. WIJS, 75—78). (Foreign. Agric. 12. 156—158. Juli 1948. Lourenco Marques Mozambique.) SCHEFFELE. 7894

W. J. More, Sojabohnen gestern und heute. Soja (*Glycine max.* (L) Merrill) wird im Orient, in V.St.A. u. neuerdings auch in Europa angebaut. Außer für Nahrungszwecke dient Sojaöl zur Herst. von Lacken, Ölfarben, Linoleum, Wachs-tuch, Druckfarben, Kernöl, Schmiermitteln, Kunstleder. Die Sojabohne enthält: Protein 29—52(%), Öl 12—24, Faser 3—6, Kohlenhydrate 22—30, Asche 3—6. Das Sojaöl enthält neben Glyceriden u. Phosphatiden noch unverseifbare Sterine, Ketone u. KW-stoffe. (Foreign. Agric. 12. 91—95. Mai 1948. Beltsville, Md.) SCHEFFELE. 7894

Georges Alexa und Cristofor Simionescu, Betrachtungen über das Öl der Traubenkerne. Betrachtungen an Hand des Schrifttums über die Konstanten des Traubenkernöles (I), seine Eigg.; Hinweis auf bestehende Widersprüche, wirtschaftliche Angaben über die Produktionsmöglichkeiten in Rumänien. Nach den üblichen Verf. werden 2 durch Extraktion mit PÄe. gewonnene Ölproben (Kerne aus den Bezirken von Dragasani bzw. von Visan-Jassy) analyt. charakterisiert (Ölgeh. der Kerne 15,9—19,2%; n_D²⁰ 1,4750 bis 1,4775; D₂₀²⁰ 0,9192—0,9309; E. —18 bis —20,5°; SZ. 0,58—1,12; VZ. 186,4—192,4; JZ. 124,8—142,3; Hydroxylzahl (NORMANN) 26,2—53,1; Unverseifbares 0,73%). Ermittlung des Verh. während 2jähriger Lagerung (CO₂-Atmosphäre), beim Erhitzen mit 0,2% Ce bzw. 0,2% Co auf 250°. Aus den Ergebnissen wird abgeleitet, daß das I als Nahrungslöl verwendbar ist, an der oberen Grenze der halbtrocknenden Öle steht (nahe dem Leinöl), rasch trocknet u. starke Neigung zur Polymerisierung besitzt, wobei elast. Filme guter Beschaffenheit entstehen, trotz seines niedrigen E. nicht als Schmieröl geeignet ist u. sich unter Bldg. sehr gut lösl. Prodd. sulfonieren läßt. Damit ist seine Verwendung in

der Lackindustrie zu empfehlen. (Bull. Inst. polytechn. Jassy 3. 296—300. Juli/Dez. 1948. Jassy, Inst. Polytechnique, Labor. de Chimie Techn. Org.) TÄUFEL. 7894

—, CMC (Carboxymethylcellulose). Carboxymethylcellulose-Natrium, ein neues Reinigungsmittel, ist seit 18 Monaten im Handel eingeführt. Es wird von den angeführten Firmen in Konz. von 60—97% CMC hergestellt. Anwendungsweise u. verbesserte Wrkg. werden behandelt. (Chem. Industries 62. 733—34. Mai 1948.)

ROTTER. 7916

XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

Frank A. Kottwitz und Loren V. Forman, *Herstellung von Natriumpalconat*. Vff. beschreiben die großtechn. Herst. von Na-Palconat (I), die im wesentlichsten darin besteht, daß gepulverte Rotholzrinde alkal. extrahiert, der Extrakt konz. u. dann im Sprühverf. getrocknet wird. Bei dem Ausgangsprod. handelt es sich um einen Stoff, der bei der Aufbereitung des Rotholzes anfällt u. der zu 25% aus Fasermaterial u. dem Rest aus den Geweben dünnwandiger Zellen, Parenchym- u. Korkzellen besteht. Diese Zellen enthalten einen alkalilösl. Stoff, der hauptsächlich aus einer teilweise methylierten, phenol. Säure besteht, die alkal. OH-Gruppen, phenol. OH-Gruppen u. COOH-Gruppen im Verhältnis 2:4:3 enthält, u. von Vff. als *Palconsäure* bezeichnet wird. Die Viscosität der wss. Lsgg. steigt schnell mit der Konz. an, bis 20%ig. Lsgg. sind reine Lsgg., darüber hinaus Gele. Verd. Lsgg. von I nehmen Zn- u. Al-Ionen aus entsprechenden Lsgg. auf. Die freie Säure erhält man beim Durchgehen der I-Lsgg. durch Ionenaustauscher. Das Verf. ist genau beschrieben. (Ind. Engng. Chem. 40. 2443—50. Dez. 1948. Appleton, Wisc., Inst. of Paper Chem.)

SCHUPKE. 7966

H. P. Zade und V. Stannett, *Hochfrequenzschweißung von Celluloseacetatfolien*. Beim Verschweißen von handelsüblichen Celluloseacetatfolien mit Hochfrequenzschweißgeräten mit n. Frequenzen (30 000 Hz.) sind so hohe Spannungen erforderlich, daß vor dem Verschweißen die Durchschlagsfestigkeit des Materials überschritten wird. Bei höheren Frequenzen ist infolge der hohen Viscosität das Fließen des Materials in der erhitzten Zone so gering, daß auch mit hohen Drucken eine feste Haftung nicht erreicht werden kann. In Amerika sollen mit extrem hohen Frequenzen (200 000 Hz.) befriedigende Ergebnisse erzielt worden sein (Mod. Packaging 1948. 113.) Nachdem Vers. ergeben hatten, daß Folien aus Celluloseacetat wechselnden Acetylgeh. u. wechselnder Viscosität keine wesentlichen Unterschiede in ihrer Verschweißbarkeit zeigen, wurden Celluloseacetatfolien mit geeignetem Geh. schwerflüchtiger Weichmacher hergestellt, die mit den gebräuchlichen Geräten befriedigend verschweißt werden konnten. (Plastics 12. 398—402. Aug. 1948. Rediffusion Ltd., Utilex Ltd.)

SCHNELL. 7970

Otto Imset, *Das Mahlen der Masse bei der Papierherstellung*. Es werden die allg. u. speziellen Anforderungen an die Mahltechnik bei der Papierherst. diskutiert. Jene beziehen sich bes. auf die Gewinnung eines hochwertigen u. ein Papier mit hoher Festigkeit liefernden Zellstoffs, während unter den speziellen Anforderungen die für die jeweils zu erzeugende Papierm. geforderten Qualitätsbedingungen, wie die örtlichen Verhältnisse verstanden werden. (Svensk Papperstidn. 51. 362—69. 31/8. 1948. Oslo.)

JÜRGEN SCHMIDT. 7976

XVIIIb. Textilfasern.

M. F. Ecochard, *Die künstlichen und synthetischen Fasern in der Bürstenindustrie*. Die in der Industrie der Bürstenwaren benutzten Rohmaterialien sind animal. (Borsten, Roßhaar, Ziegenhaar), pflanzlichen (mexikan. Quecke, Tampico, Piassavah, Kokosfaser, Sorghum, Alfalfa), künstlichen (Viscose, Celluloseacetat) u. synthet. (Polyvinylchlorid, Polyamide) Ursprungs. Angaben über die in Frankreich benötigten Mengen u. über den Preis der Naturprodukte. Herst.-Verf. u. Handelszeichnungen künstlicher u. synthet. Borsten, ihre strukturellen, physikal., mechan. u. chem. Eigenschaften. (Ind. Plastiques 4. 492—97. Nov. 1948.)

FREE. 8022

W. M. Rybakowa, *Festlegung der Schlichtenormen*. Es wurde eine Meth. zur quantitativen Kennzeichnung der Gespinste u. Schlichten ausgearbeitet, sowie zur Best. des Abbaugrades der Stärke in der Schlichte bei Verwendung von NaOH u. H₂SO₄ u. des Einfl. der Kochprodd. auf die Eigg. der Gespinste u. Schlichte. Die Einw. von NaOH u. H₂SO₄ ist vom Augenblick der Dampfzugabe zu rechnen, wobei die Wrkg.-Dauer von NaOH auf 1—1½ Std. zu verlängern ist, während bei H₂SO₄ die bisher übliche beizubehalten ist. In Tabellen ist die Stabilität von Schlichten gegen NaOH u. H₂SO₄ in der Wärme wiedergegeben. Die Kochprodd. der Gespinste verursachen eine schnelle Alterung der Schlichte; dieser Nachteil kann durch Zusatz von Antiseptica vermieden

werden. Die optimale relative Viscosität der Arbeitsschlichte soll 20—25 betragen; zulässige Grenze 11—40. Die physikal.-mechan. Eigg. eines geschichteten Gespinnstes werden durch erhöhte (~2fache) Reibfestigkeit u. erhöhte (~3fache) Steifigkeit gekennzeichnet. Die Dehnung eines 500 mm langen Fadens bei 70 g Belastung soll mindestens 3 mm betragen. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 8. 21—24. Aug. 1948.)

R. RICHTER. 8030

—, *Antistatische Verbindung zum Besprühen von Fasern.* Die Neigung von Textilfasern, sich stat. aufzuladen, kann durch Besprühen mit *Merix Antistatic* Nr. 79 (MERIX CHEMICAL CO., Chicago, Ill.) behoben werden. Das Prod. ist wasserlöslich u. mit anderen Komponenten leicht mischbar. (Textile Wld. 98. Nr. 12. 166. Dez. 1948.)

FRIEDEMANN. 8038

—, *Versuch eines Beitrages zur Frage der Beziehung zwischen morphologischem und molekularem Aufbau der Flachscellulose.* Es wurde festgestellt, welche chem. Aufschlußmethoden für die Gewinnung von Fasern von gewünschter Durchschnittslänge, Gleichmäßigkeit u. Feinheit für die Kurzspinnerei am geeignetsten sind. Ferner wurde nachgeprüft, in wieweit das erhaltene Fasergemisch aus morpholog. Einzelzellen oder kleinen Faserbündeln besteht. Bestimmt wurde das Stapeldiagramm u. die Faserfeinheit nach JOHANNSEN. Weiterhin wurde untersucht, in welchem Umfang der Abbau der Faserbündel zu baumwollähnlichem Flockenbast mit einer offenen oder verborgenen Schädigung der Cellulose verbunden ist. Vf. ist der Ansicht, daß jede einigermaßen wirksame chem. Aufschließung auch einen mehr oder minder tiefen Eingriff in die Zellwand bedeutet, daß die Elementarzellen nicht nur aus Ketten glukosid. gebundener Glukoseringen bestehen, u. daß zwischen den Strukturelementen (Mizellen, Fibrillen usw.) innerhalb der Zelle auch chem. Querverbindungen auftreten. In einer Tabelle sind Stapeldiagramm, Faserfeinheit, Polymerisationsgrad u. Esterzahl von Flachspräparaten aufgeführt. (Kunstseide u. Zellwolle. 26. 4—6. Jan./Febr. 1948. Textillabor. „De Voozoug“, Enschede.)

P. ECKERT. 8050

Karl Ludwig, *Winke für die Kunstseidenverarbeitung.* Allg. Bemerkungen über die Kunstseiden des Handels u. ihre zweckmäßigste Verarbeitung. Viscose-, Kupfer- u. Acetatkunstseide, ihr färber. Verh. u. ihre Erkennung durch Prüfung des Faserquerschnitts, durch die Brennproube u. durch Anfärbung mit *Neocarmine* 6 W. (Kunstseide u. Zellwolle 26. 226—28. Okt. 1948.)

E. FRIEDEMANN 8070

Tryggve Bergeke, *Der Viscoseprozeß als Forschungsobjekt.* Die Chemie des Viscoseprozesses ist wichtig für die Erzeuger von Viscose-Zellstoff. Bei der Reifung der Alkali-Cellulose sinkt die Abbau-Geschwindigkeit, wenn der Durchschnitts-Polymerisationsgrad von ca. 150 erreicht ist, vermutlich deshalb, weil der Abbau nicht in das Innere der Kristallite eindringt. Dagegen ist höhere Rk.-Geschwindigkeit im amorphen Teil der Faserwand zu erwarten, d. h., die techn. Xanthogenierung ist wahrscheinlich mindestens teilweise eine intermicellare Reaktion. Hieraus soll aber nicht gefolgert werden, daß die Viscose selbst eine micellare Lösung ist. Weiter wird die Chemie des Xanthogenierungsvorganges erörtert. Vf. hat ähnlich wie NEUMANN u. Mitarbeiter, (C. 1936. I. 3242) bei der Umsetzung von CS₂ mit Alkali die Xanthogenierungsrk. der Alkali-Cellulose potentiomet. titriert, aber mit einer Glas- an Stelle einer Silber-Elektrode, u. so die Veresterungsgeschwindigkeit der Alkalicellulose bestimmt. Aus diesen Verss. folgert Vf., daß CS₂ nicht direkt mit Alkali-Cellulose reagiert, sondern über das intermediär aus CS₂ u. NaOH gebildete Dithiocarbonat. Die bei wechselnder Alkali-Konz. von Viscose eintretenden Viscositätsänderungen sind sowohl durch Agglomeration wie Solvation zu deuten. 3 Tabellen u. 11 Kurven. (Norsk Skogind. 2. 289—96. Nov. 1948. Forschungslabor. der Billerud AG., Säffle.)

BORCHERS. 8074

Hans B. Stavenhagen, *Die Rohstoffbilanz bei der Verwendung von Spinnbad-Regenerationsanlagen.* Die Abhandlung ist eine Ergänzung der Ausführungen von BUSATH (Kunstseide u. Zellwolle 25. [1947.] Nr. 9.) „Die Apparate der Spinnbadregeneration“. Sie beschäftigt sich mit der Aufstellung verschied. Spinnbadbilanzen. Hingewiesen wird auf die Rohstoffersparnisse, die bei den einzelnen Phasen der Spinnbadregeneration beim Viscosospinnverf. erzielt werden können. Behandelt werden: Der Spinnprozeß u. die damit verbundene Veränderung des Spinnbades. Die Korrektur des Spinnbades ohne Regeneration. Die Korrektur des Spinnbades mit Verdampferanlage. Die Regeneration des Spinnbades mit Verdampfer u. Kristallisationsanlage. Vf. weist darauf hin, daß sich das Regenerationsverf. weitgehend nach der Spinnbadzus. richtet. (Kunstseide u. Zellwolle. 26. 2—3. Jan./Febr. 1948.)

P. ECKERT. 8074

—, *Vielseitige Verwendung von Geweben aus Einzelfasergarn als Gaze.* Einzelfasergewebe aus *Saran*, *Velon* usw. finden große Beachtung für Gaze, Filtergaze, Fliegenschutzgewebe, Lautsprecherbespannungen, Filmdruckgaze usw. (Textile Wld. 98. Nr. 9. 112—13. Sept. 1948.)

FRIEDEMANN. 8080

B. Hauptmann, Das Konditionieren der Garne. Die „Normalfeuchtigkeit“ wird durch Lagerung in einem Raum mit 65% relativer Feuchtigkeit ermittelt, sie beträgt von 1,5 % (Pe-Ce-Faser) bis 18,25% (Kammgarne). Die Bestimmungen werden nach DIN DVM 3821 durchgeführt. Das Hülsengewicht wird bestimmt, indem man eine Anzahl abgehaspelter Hülsen abwägt u. danach das Gesamtgew. der Hülsen berechnet. Die Garnnummer berechnet sich nach Länge/Gewicht = Nummer. Zu beachten ist der Unterschied zwischen dem Feuchtigkeitsgeh., d. h. der W.-Menge in %, die in der lufttrockenen Probe enthalten ist, u. dem Feuchtigkeitszuschlag, d. h. der W.-Menge in %, die zum absol. Trockengew. hinzugeschlagen werden darf. (Kunstseide u. Zellwolle 26. 196—98. Sept. 1948.)

FRIEDEMANN. 8080

—, *Führende Rolle der Elektrotechnik bei der Verwendung von Glasfaser.* Glasfasergewebe (OWENS-CORNING FIBERGLAS CORP.) werden hauptsächlich als elektr. Isoliermaterial verwendet. Außerdem eignen sie sich für Filtertücher bei sauren Fll., als fäulnisfeste Dachbedeckungen u. als Einlage in hochfestes Packpapier. Mit Vinylchlorid überzogene Glasgewebe werden für feuer- u. fäulnisfeste Markisenstoffe benutzt. In Form von Stapelfaser hat Glas noch wenig Anwendung gefunden. Bei Benutzung von Glasfäden ist zu beachten, daß sie nicht knotbar sind. (Textile Wld. 98. Nr. 9. 116—18. Sept. 1948.)

FRIEDEMANN. 8082

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Irving Hartmann, Neuere Untersuchungen über die Explosionsfähigkeit von Staubdispersionen. Es wird die Natur von Kohlenstaubwolken u. ihre Explosionen geschildert. Vf. erörtert die verschied. chem. u. physikal. Faktoren, die die Explosionen solcher Staube verursachen u. beschreibt neuere Unterss., die in dieser Richtung angestellt wurden. (Ind. Engng. Chem. 40. 752—58. April 1948. Pittsburgh, Pa., US Bureau of Mines, Centr. Experm. Station.)

ROSENDAHL. 8120

J. Delecourt, Geochemie der Steinkohlenwässer von Hainaut. Bericht über W.-Analysen aus den Steinkohlenzechen von Hainaut seit 1902. Die Säurekomponenten bleiben mengenmäßig konstant, während die bas. Komponenten örtlich, wie zeitlich stark schwanken. Die stark salzhaltigen W. entstammen wahrscheinlich Sedimenten aus einem Tachhydritsee. Die Betrachtungen werden verallgemeinernd auf die Steinkohlenvorkk. von England bis Ostdeutschland ausgedehnt u. daraus wird geschlossen, daß diese Steinkohlenvorkk., soweit eine genaue Zeitbestimmung möglich ist, keine offene Verb. zum Ozean gehabt haben. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 71. B 407—18. Juni 1948.)

JÜRGEN SCHMIDT. 8126

Milton Orchin und H. H. Storch, Lösung und Hydrierung der Kohle. Verss. über die Druckextraktion von bituminöser Pittsburgh-Kohle bei 400° u. etwa 18 atü mit verschieden. Lösungsmm. ließen eine Beziehung zwischen der chem. Struktur des Lösungsm. u. dem Verflüssigungsgrad der Kohle erkennen. Hochsd. arom. Lösungsmm., wie *Naphthalin*, verflüssigen 20—30% der Kohle, hydrierte arom. Verb., wie *Tetralin*, etwa 50% u. hydroaromat. Verb. mit einer Phenolgruppe, wie *o-Cyclohexylphenol* oder *1.2.3.4-Tetrahydro-5-naphthol*, verflüssigen mehr als 80% u. gelten z. Zt. als die besten Lösungsmittel für Kohle. Die Wirksamkeit der Hydroxylgruppe beruht wahrscheinlich auf einer Rk. zwischen ihr u. dem H₂ der hydroaromat. Verbindungen. — Die Verflüssigung der Kohle durch hochkomprimierten H₂ erfolgt in Ggw. von arom. oder hydroaromat. Verb. gleich gut, doch sind auch hier die besten Resultate mit eine OH-Gruppe enthaltenden Lösungsmm. erzielt worden. Ggw. von Katalysatoren, wie SnSn-NH₄Cl, erhöhen die Ausbeute noch weiter. Einzelheiten der Verss., sowie 6 Zahlentafeln u. 4 Kurvenbilder im Original. (Ind. Engng. Chem., 40. 1385—89. Aug. 1948. Pittsburgh, Pa., Bureau of Mines.)

ECKSTEIN. 8138

R. H. Farmer und W. G. Campbell, Gewinnung eines Gießkokes aus den Harzen des Wallaba-Baumes (*Eperua sp.*). Das Holz des Wallaba-Baumes (Britisch-Guiana) enthält in verhältnismäßig hohem Maße ein alkohollösl. Harz phenol. Natur. Durch gut gelenkte Dest. kann das Harz in einem Gießkoks von hoher Reinheit u. guten physikal. Eigg. übergeführt werden. Die Dest.-Prodd. bestehen aus einem Gemisch von Phenolen mit überwiegend fungiziden Eigg. u. einem brennbaren Gas. (J. Soc. chem. Ind. 67. 233—34. Juni 1948. Aylesbury, Labor. für Forstwissenschaft.)

ROSENDAHL. 8144

V. F. Parry, E. O. Wagner, A. W. Koth und J. B. Goodman, Vergasung von bituminösen Kohlen und Braunkohlen in von außen beheizten Retorten. Es werden die Verss.-Ergebnisse zweier Anlagen zur Vergasung von Brennstoffen in von außen beheizten Kamern in Kurven u. Tabellen wiedergegeben (Vers.-Dauer 3500 Std.). Die theoret. Grundlagen für die Vergasung u. den Wärmedurchgang werden erörtert. CO u. H₂ können je Std. u. 929 cm³ in einer Menge von 65—70 Kubikfuß gewonnen werden, wenn die Retorten

auf 1900° F erhitzt werden. Bei von innen geheizten Systemen werden 1000 bis 3600 Kubikfuß CO u. H₂ je Quadratfuß gewonnen, während bei von außen beheizten Systemen 1000 bis 2300 Kubikfuß gewonnen werden. Verschied. Arten von Wassergas, deren Geh. an H₂ u. CO zwischen den Verhältnissen von 1,9 zu 10 schwankt, wurden hergestellt, doch die geringsten Erzeugungskosten u. die beste Ausbeute u. Kapazität wurde bei einem Gas mit einem Verhältnis von 2,0 zu 2,5 erzielt. Vff. geben Verbesserungen der Verf. von DIDIER-BUBIAG u. FREIBERGER bekannt. Das DIDIER-BUBIAG-Verf. verbraucht etwa 7% des Synth.-Gases. Es wird in Kammern aus Silica, die zu Gruppen zusammengefaßt werden, durchgeführt, wobei jede Einheit 17500 Kubikfuß Gas je Std. erzeugt, bei einem Wrkg.-Grad von 78%. Die Wärme wird in einer Menge von 2060 B. t. u. je Std. u. Quadratfuß übertragen. Genaue Berechnungen ergaben, daß es bei guter Wärmeausnutzung möglich ist, mit einem Wrkg.-Grad von 80% zu arbeiten. Bei den von außen beheizten Retorten belaufen sich die Kosten für Stahl auf 1 cent je 1000 Kubikfuß erzeugtes CO-H₂-Gemisch, unter der Annahme, daß eine Stahlplatte von 0,25 Zoll Dicke eine Lebensdauer von 10000 Std. bei 1900° F aufweist. Wenn in einer solchen Anlage 70 Kubikfuß CO-H₂-Gemisch erzeugt werden, belaufen sich die Kosten für den O₂ in einer Anlage für innere Beheizung mit gleicher Leistung auf etwa 3—5 cent je 1000 Kubikfuß. (Ind. Engng. Chem. 40. 627—41. April 1948. Golden, Colo., Bureau of Mines.)

ROSENDAHL. 8152

John F. Foster, Erzeugung von Wassergas mit gepulverten Kohlen. Ein kontinuierliches Verfahren. Die Möglichkeit der Gewinnung von Wassergas durch Rk. von gepulverten Kohlen mit W.-Dampf, wobei dieser ununterbrochen senkrecht durch die Kohlen geleitet wird u. der Rk.-Raum von außen beheizt ist, hängt von der chem. Aktivität des Brennstoffs, von der Brennstoffzufuhr, der Zuführung des W.-Dampfes, der Temp. u. der Größe des Rk.-Raumes ab. Vff. stellt eine empir. Gleichung auf, wodurch die Wrkg. aller dieser Varianten auf die Gaserzeugung dargestellt wird. Die Verwendung dieser Gleichung gestattet die Beurteilung einer Anlage nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten. Ein Vgl. der Anlagekosten des vom Vf. benutzten App. mit den üblichen Wassergasgeneratoren gleicher Leistung ergab, daß die üblichen Wassergasgeneratoren niedrig genug in den Anschaffungskosten liegen, um das ununterbrochene Verf. unter den gegenwärtigen Verhältnissen weiter zu entwickeln. (Ind. Engng. Chem. 40. 586—92. April 1948. Columbus, Ohio, Batelle Memorial Ind.)

ROSENDAHL. 8152

E. Eisenhut, Zur Geologie und Erdölhoffigkeit von Nordost-China. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mh., Abt. B 1945—48. 94—110. Stuttgart.) FRIEDEMANN. 8188

—, **Erdöl in Spanien.** Beobachtungen über das Vork. von Erdöl u. Erdölspuren in den Pyrenäen u. Andalusien. (Techn. Appl. Pétrole 3. 705—06. Dez. 1948.)

ROSENDAHL. 8188

—, **Untersuchungen über das Vorkommen von Erdöl in der Schweiz.** Kurzer Hinweis auf das Vork. von Ölschiefer im Ostjura als Fortsetzung der Württemberg. Ölschiefer. (Techn. Appl. Pétrole 3. 707. Dez. 1948.)

ROSENDAHL. 8188

Friedrich Pickert, Die Gewinnung von Sole und Erdöl aus Bohrlöchern. Die Ausschüttung von Sole-, Mineral- u. Ölquellen ist abhängig von den verschied. Reibungswiderständen innerhalb u. außerhalb des Bohrloches u. unterliegt auch in weiterem Maße den an Druckluftwasserhebern bestehenden Gesetzen. (Bergbau u. Energiewirtsch. 1. 182—85. Okt. 1948. Berlin-Tegel.)

ROSENDAHL. 8190

A. Nicholson, Das Löschen von Erdölbränden mit Methyljodid. Vff. setzt sich krit. mit einer Veröffentlichung von ELLIS (C. 1949. I. 1151) auseinander, in der zum Löschen von Erdölbränden CCl₄ an Stelle von CH₃J empfohlen wird. Die physikal.-chem. Vorgänge bei der Löschung von Ölbränden werden beschrieben u. es wird gezeigt, daß ELLIS bei der Ablehnung des CH₃J von unzutreffenden Voraussetzungen ausgegangen ist. Diese beziehen sich bes. auf die Technik bei der prakt. Anwendung des Löschmittels. (Nature [London] 162. 111—12. 17/7. 1948. Brentford, Middlesex, The Pyrene Co. Ltd.)

REUSSE. 8190

Fritz Rosendahl, Aufarbeitung der Abfallschwefelsäure (Säureharz) in der Mineralöl- und Benzolreinigung. Ausführlicher Bericht an Hand zahlreicher Patentschriften. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 138—39, 162—64, 184—86, 209—11, 231—32, 250—52. Juni/Okt. 1948.)

ROSENDAHL. 8194

J. A. E. Moy, Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe für Flugtreibstoffe durch Extraktion. 1. Mitt. Gewinnung 75- und 95%ig. Konzentrate. Es werden die theoret. Grundlagen geschildert, um aus Erdölsiedeanteilen mit geringem Geh. an Aromaten mit Hilfe des EDELEANU-Verf. die gewünschten hochkonz. KW-stoffgemische zu erhalten. (Ind. Chemist 24. 433—40. Juli 1948.)

ROSENDAHL. 8194

Vin Tivy, Crack-Anlage für Arbeiten in flüssiger Phase und ihre Instrumenten-Ausstattung. Die Crack-Anlagen dienen zur Erzeugung von Bzn. mit hoher Octanzahl.

Die langen, geraden KW-stoffketten werden in kürzere, ungesätt. aufgespalten. Der Katalysator ist natürlicher Kaolin oder synthet. Al-Si. Das Öl wird mit dem Katalysator innig gemischt. Der Katalysator tritt am Reaktor ein u. geht dann in den Regenerator u. wieder in den Reaktor, wo die Cracking stattfindet. Auf dem Katalysator schlägt sich Koks nieder, der unter Zufuhr von viel Luft verbrannt wird. Vff. geht ausführlich auf die Instrumentenausstattung der Anlage ein. (South African ind. Chemist 2. 3—6. Jan. 25—29. Febr. 1948.)

FRIEDEMANN. 8196

William Carney, Henry D. Noll und A. Wesley Hoge, Katalytische Spaltung von saurem Gasöl. Die TCC-Anlage der LION OIL Co. in El Dorado, Ark., verarbeitet täglich 860 cbm Gasöl mit 1,4(%) S-Gehalt. 55 des S gehen in Gas u. Koks über, 42 verbleiben im Umlauföl, nur 3 gehen in Bzn., das durch Alkaliwäscen auf negativen Dokortest gebracht werden kann. Im Rohbzn. sind 0,15 S, davon $\frac{1}{3}$ als Mercaptan-S, enthalten. Das fertige Bzn. zeigt 0,1 S u. Octanzahl 80. Die Gesamtausbeute an Bzn. u. Destillatheizöl mit Kp.-Ende 316° beträgt 70 Vol.-%. Gegen Korrosion ist nur minimaler Schutz erforderlich. (Petroleum Refiner 27. Nr. 12. 85—88. Dez. 1948.)

SCHEMELING. 8196

A. R. Powell, Überblick über die Erzeugung von Synthesegas. Einführende Bemerkungen. (Ind. Engng. Chem. 40. 558—59. April 1948. Pittsburgh, Pa., Koppers Comp.)

ROSENDAHL. 8200

Herman S. Seelig und Robert F. Marschner, Erzeugung von Synthesegas durch katalytische Zersetzung von Methanol. Die Zers. des Methanols wird über einem Beschleuniger aus Cu- u. Ni-Oxyd durchgeführt, wodurch ein Synthesegas (Verhältnis von H₂:CO = 1:2) gewonnen wird. Die einzigen Nebenerzeugnisse sind Spuren von CO₂, KW-stoffen u. C. Der Beschleuniger kann von Zeit zu Zeit durch Abbrennen des abgelagerten C wieder belebt werden. Es wurde eine Anlage zur Gewinnung von 250 bis 300 Kubikfuß/Std. errichtet. Eine Arbeitsdauer von 550 Std. beeinflusst in keiner Weise den Beschleuniger. Das Verf. ist in der Durchführung sehr einfach u. verlangt nur geeignete Chemikalien u. Einrichtungen. (Ind. Engng. Chem. 40. 583—86. April 1948. Whiting, Md., Standard Oil Co.)

ROSENDAHL. 8200

C. W. Montgomery, E. B. Weinberger und D. S. Hoffman, Thermodynamik und Stöchiometrie der Synthesegaserzeugung durch partielle Oxydation von Methan. Vff. beschäftigen sich mit der Thermodynamik des Syst. CH₄-Dampf-H₂-CO-CO₂-C. Diese Untersuchungen sollen Aufklärung geben über die besten Bedingungen in bezug auf Temp., Druck u. das Verhältnis O₂ zu CH₄, um eine möglichst gute Ausbeute je Mol. O₂ u. je Mol. CH₄ zu erzielen. Zahlreiche Berechnungen werden mit der Annahme eines isothermen Gleichgewichtes durchgeführt. Bes. Berechnungen werden für den Fall der C-Bldg. beim Gleichgewicht u. beim Abkühlen des Gases angestellt. Gleichungen, die geeignet sind zur Berechnung des Gleichgewichtes bei der partiellen Oxydation des Naturgases, können auch für die Berechnung der Gleichgewichtsbedingungen (bei hoher Temp.) zwischen O₂ u./oder Dampf u. CO₂ verwendet werden. Dabei ist die Quelle für C, H₂ oder O₂ in irgendeinem Verhältnis zueinander gleich, wie Naturgas, Koks oder anderes C-haltiges Material. (Ind. Engng. Chem. 40. 601—07. April 1948. Pittsburgh, Pa., Gulf Research- u. Develop. Comp.)

ROSENDAHL. 8200

A. E. Sands, H. W. Wainwright und L. D. Schmidt, Über die Reinigung von Synthesegas, das mit Hilfe gepulverter Kohlen hergestellt wird. Anforderungen an den Reinheitsgrad, Reinigungsverfahren und analytische Methoden. Die Gewinnung von Synth.Gas unmittelbar aus der Kohle, an Stelle des üblichen Verf. der Verarbeitung von Koks im Gaserzeuger, verursacht neue u. große Schwierigkeiten bei der Reinigung der Gase, um es für die Synth. vorzubereiten. Vff. behandeln die auftauchenden Fragen bei der Gewinnung eines Gases für die FISCHER-TROPSCH-Synthese. Die bereits eingeführten Verff. werden eingehend erörtert u. ebenso die analyt. Methoden, die noch die geringsten Verunreinigungen im Gas erkennen lassen. (Ind. Engng. Chem. 40. 607—20. April 1948. Morgantown, W. Va., US-Bureau of Mines., Abt. für Synth.-Gas-Erzeugg.)

ROSENDAHL. 8200

R. E. Reitmeier, Kenton Atwood, H. A. Bennett jr. und H. M. Baugh, Gewinnung von Synthesegas durch Umsetzung von leichten Kohlenwasserstoffen mit Dampf und Kohlendioxyd. Vff. geben Formeln u. Gleichungen an, mit denen man in der Lage ist, geeignete Mischungen von leichten KW-stoffen, Dampf u./oder CO₂ herzustellen, um auf diese Weise ein Synth.-Gas zu gewinnen, ohne daß die C-Ablagerungen auf dem Beschleuniger berücksichtigt werden müssen. Zusätzliche Kurven ermöglichen es, bestimmte Rk.-Prodd. auszuwählen, um irgendein Synth.-Gas bestimmter Zus. zu gewinnen. Labor.-Vers. erläutern die Anwendung der Kurven u. zeigen, daß es bei Auswahl der richtigen Gasbestandteile möglich ist, C-Abscheidungen zu vermeiden. Synth. Gase mit einem H₂:CO-Verhältnis = 3:0,5 werden hergestellt u. damit bewiesen, daß diese Gase in ihrer Wrkg. denen aus den Kurven vorausgesagten entsprechen. Die Ergebnisse beweisen ferner die

Wichtigkeit der auszuwählenden Zus. der Gase u. Einhaltung genauer Rk.-Bedingungen, um C-Abscheidungen zu vermeiden. Eine Vers.-Anlage bringt den Beweis, daß ein Synth.-Gas mit gewünschten Inhaltstoffen ohne Unterbrechung des Betriebes hergestellt werden kann u. daß erwünschte Enderzeugnisse dadurch gewonnen werden können, daß die Inhaltstoffe der Gase auf Grund der Kurven ausgewählt werden. (Ind. Engng. Chem. 40. 620—26. April 1948. Louisville, Ky., Girdler. Corp.)

ROSENDAHL. 8200

L. L. Newman, *Die Verwendung von Sauerstoff bei der Gewinnung von Wasserstoff oder Synthesegas*. Die Verff. zur Gewinnung von H₂ u. Synth.-Gas im großtechn. Maßstab haben eine gemeinsame Grundlage. Das Verhältnis zwischen H₂ u. CO im Synth.-Gas ist stets 1:2. Ein billiges Synth.-Gas setzt die Verwendung billigerer Generatorbrennstoffe voraus, die im ununterbrochenen Verf. mit Hilfe von O₂ vergast werden können. Ein Teil der für die Erzeugung des O₂ benötigten Energie kann aus der bei der Synth. gewonnenen Wärme entnommen werden. Vff. beschreibt ausführlich folgende Verff.: WINKLER: Vergasung mit Hilfe eines ruhenden Brennstoffbettes, KOPPERS: Vergasung pulverisierter Kohle in Suspension, LURGI: Vergasung in einem Generator unter Druck, THYSSEN-GALOCZY u. LEUNA: Vergasung von stückigen Brennstoffen u. Abscheidung der Asche im Schmelzfluß. Andere Verff. werden kurz erörtert in bezug auf die vorst. genannten. Für amerikan. Verhältnisse hat sich die Verwendung von Brennstoffen in gepulverter u. suspendierter Form als am geeignetsten erwiesen. Hierdurch kann eine größere Zahl von kokenden oder nichtkokenden Kohlen zur Anwendung kommen u. ebenso stark bituminöse Kohlen u. Braunkohlen. (Ind. Engng. Chem. 40. 559—82. April 1948. Washington, Bur. of Mines.)

ROSENDAHL. 8200

Merle H. Rahmes und W. L. Nelson, *Beziehungen zwischen den Zähigkeiten von Mischungen schwerer Erdöle*. Aus 17 verschied. Ölen wurden 30 Mischungen hergestellt. Jede Mischung bestand aus 3 oder mehr Bestandteilen. Die Ergebnisse aus der Best. der Zähigkeit wurden mit verschied. Verff. verglichen, nach denen man die Zähigkeit voraussagen kann. Vff. fanden, daß die neuerdings bekannt gewordene Meth. von WRIGHT die besten Ergebnisse zeitigte. Viele der angewendeten Methoden waren sehr genau, wenn die angewendeten Öle in ihrem chem. Aufbau stark verschied. waren. Es wurde festgestellt, daß die Anwendung der Charakteristika der Mischungsanteile in bezug auf die Zähigkeitstemp. nach der WRIGHT-Meth. ein untrügliches Mittel für die Voraussagen ist. Nur einige wenige Abweichungen konnten durch diese Beziehungen nicht geklärt werden. (Analytic. Chem. 20. 912—15. Okt. 1948. Tulsa, Okla., Stanolind Oil & Gas Co., u. Univ.)

ROSENDAHL. 8220

V. Štěpina, *Die Bestimmung des Säuregehaltes von Mineralölen durch potentiometrische Titration*. Der Säuregeh. von Mineralölen läßt sich durch potentiometr. Titration mit einer Chinhydron- u. Sb-Elektrode gegen eine Vgl.-Calomelektrode bestimmen. Es wurden sowohl hellere Öle, bei denen ein Vgl. der erhaltenen Resultate mit visueller Titration auf Alkaliblau oder Phenolphthalein noch möglich war, als auch dunkle, gebräunte Öle, bei denen die genannte Vgl.-Titration sich nicht mehr durchführen ließ, untersucht. Man kann beide Indicationselektroden u. die Chinhydronelektrode auch ohne Durchleiten von N zur Verhinderung der Oxydation des Hydrochinons verwenden. Als Verdüner eignen sich am besten Gemische von Bzl.-A. (2:1), Amylalkohol u. Pyridinbasen. (Chem. Obzor 23. 129—33. 30/8. 1948. Prag.)

STEINER. 8252

V. Štěpina, *Oxydationstest der Mineralöle*. Bei Unterss. über Oxydation der Mineralöle soll die Veränderung der Eig. auch während des Verlaufs der Alkylation berücksichtigt werden, da die Best. charakterist. Werte bei Beendigung der Oxydationsperiode allein kein vollkommenes Bild über den Verlauf der Oxydation gibt. Dieser kann einer Kurve entnommen werden, in der die SZ. des geprüften Mineralöls, potentiometr. innerhalb kleiner Zeitschnitte bestimmt, aufgetragen sind. (Chem. Obzor 23. 207—09. 30/11. 1948. Prag.)

STEINER. 8252

N. F. Bogdanow, *Methode zur Bestimmung der fraktionierten Zusammensetzung hochsiedender schwerer Erdölprodukte*. Es wird eine Laboratoriumsapp. für die fraktionierte Dest. von hochsd. Erdölfraktionen beschrieben. Zur Anwendung kommen 100 bzw. 500 cm³ Erdöl, die bei Drucken von etwa 0,5—20 mm bei Temp. zwischen 300 u. 500° (bezogen auf n.-Druck) fraktioniert werden. Die Fraktionierdauer für 500 cm³ beträgt etwa 1,5 Stunden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 812—16. Juli 1948. Grosny, Wiss. Forschungsinst. für Erdöl.)

JÜRGEN SCHMIDT. 8252

H. N. Wilson, *Über die Bestimmung von Spuren von organischen Basen in Benzol oder dergleichen*. Die von BLUMRICH u. BANDEL (C. 1941. II. 2848) beschriebene Meth. eignet sich nur bei der Best. von hohen Konz. (etwa 2%) von Basen, z. B. Xylidin in KW-stoffen. Verwendet man dagegen eine n/50 HClO₄ in Eisessig dann erhält man unter Verwendung von Methylviolett als Indicator einen scharfen Umschlag. Bei der Best. von Basen in nicht aromat. KW-stoffen können die Basenperchlorate während der Titration

ausfallen unter Adsorption des Indicators. In diesem Fall muß mit einem Überschuß an Eisessig gearbeitet werden. Sollen z. B. Xylidinbasen bestimmt werden, dann ist ein Gemisch von Bzl.-Eisessig (80:20) ein gutes Lösungsmittel. Herst. der n/50 Perchlorsäure, sowie genaue Analysendurchführung mit Berechnung wird beschrieben. (J. Soc. chem. Ind. 67. 237—38. Juni 1948. Physical Chemistry Group, Research Dept., Imp. Chem. Ind. Ltd.)

K. O. MÜLLER. 8254

A. Je. Schtandel und Ju. W. Schosstenko, *Analyse von Benzinen mit Hilfe der ultravioletten Absorptionsspektren*. In Weiterführung der Unterv. von JOSTES (C. 1939. I. 5091) wird eine Schnellmeth. zur Best. aromat. KW-stoffe in Bznn. mit Hilfe von UV-Absorptionsspektren entwickelt. Dazu wird nach der Meth. von SCHEIBE das Absorptionsspekt. zwischen 2650 u. 2500 Å aufgenommen. Ermittelt hieraus planimetr.

$$\overline{\log k} = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \log kd\lambda, \text{ woraus die Konz. } C \text{ nach } \log C = \overline{\log k} - \log Z \text{ (log } Z$$

= 2,275) bestimmt wird. Ferner werden für reine aromat. KW-stoffe nach der Meth. von SCHEIBE folgende Absorptionsmaxima (mit $\log C$ = Absorptionskoeff.) gemessen. Bzl. 2700 (Å) (schwach), 2612 (2,18), 2550 (2,35); Toluol 2695 (2,32), 2658 (2,15), 2623 (2,37); Äthylbenzol 2691 (2,32), 2655 (2,22), 2620 (2,40); o-Xylol 2721 (2,30), 2637 (2,39); m-Xylol 2739 (2,38), 2700 (2,29), 2662 (2,44); p-Xylol 2762 (2,76), 2699 (2,70), 2667 (2,69), 2638 (2,46), 2608 (2,48); Pseudocumol 2775 (2,62), 2718 (2,59), 2680 (2,61), m-Diäthylbenzol 2735 (2,35), 2685 (2,34), 2655 (2,43) u. Propylbenzol 2728 (2,10), 2688 (2,08), 2645 (2,28). (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 173—84. Febr. 1948.)

JÜRGEN SCHMIDT. 8254

S. G. Hindin und A. V. Grosse, *Eine Lampe zur Verbrennung hochsiedender Erdölfraktionen*. Bestimmung von Wasserstoff. Vff. beschreiben eine neuartige Lampe, mit der organ. Verb. mit Kp. von n. Temp. bis zu 500° vollständig verbrannt werden können. Der H₂ kann mit einer Genauigkeit von ±0,02 bis 0,03% bestimmt werden. Auch die Änderung der Vers.-Bedingungen ergab den Beweis, daß die Lampe sehr gut zur Best. von H₂ u. C in den genannten KW-stoffen bestimmt werden kann. (Analytic. Chem. 20. 1050—52. Nov. 1948. Philadelphia, Pa., Temple Univ., Forsch.-Inst.)

ROSENDAHL. 8256

W. M. Maze, *Bestimmung des Ölgehalts von Wachsölen*. Die im Schrifttum angegebene Verf. zur Ermittlung des Ölgeh. von Wachsölen unterscheiden sich in der Auswahl der Lösungsmittel u. der Abkühlungstemperatur. Dementsprechend fallen die Ergebnisse sehr verschieden aus. Zur Überwindung dieses unbefriedigenden Zustandes entwickelt Vf. eine neue Meth., die auf der Überlegung beruht, daß für Schmierzwecke aus den wachshaltigen (Paraffin, KW-stoffe niedrigeren F.) Ölen ein Teil dieser höher schm. Anteile entfernt werden muß. Der „Fließpunkt“ des hinterbleibenden Öles ist ein Ausdruck für die Schmierfähigkeit bei tiefer Temp. u. erweist sich, analyt. betrachtet, als eine Funktion des Ölgeh. des Wachsöles. Experimentell wird das Verf. durch fraktionierte Kristallisation des Ausgangsprod. aus einem Lösungsm.-Gemisch (Butanon u. Toluol) geeigneter Zus. bei Abkühlung (−35, −40, −45°) vorgenommen, wobei Entmischung hintanzuhalten u. für erschöpfende Extraktion des Wachsöls Sorge zu tragen ist (Einzelheiten s. Original). Diese indirekte Arbeitsweise liefert gut reproduzierbare Ergebnisse; man stellt experimentell fest, welche Menge an „Wachs“ im Öl hinterbleiben kann, um bei maximaler Ausbeute ein Prod. befriedigender Schmierfähigkeit zu erhalten. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 909—17. Dez. 1948. Amsterdam, Labor. N. V. De Bataafsche Petroleum-Maatschappij.)

TÄUFEL. 8262

Rethel L. Hubbard und K. E. Stanfield, *Bestimmung der Asphaltene, Öle und Harze im Asphalt*. Die Asphaltprobe (1,25—1,50 g) wird in eine 100 (cm³)-Ölzentrifugieröhre eingewogen u. durch Erwärmen gleichmäßig im unteren Teil der Röhre verteilt. 50 n-Pentan (D₂₀⁴ 0,6255 bis 0,6202; n_D²⁰ 1,35752 bis 1,35758; Kp.₇₆₀ 36,10 bis 36,15°) werden je g Einwaage zugegeben. Man verteilt die Probe durch Rühren u. setzt dieses auf einem W.-Bade bei 15,6° 10 Min. fort (2500 Umdrehungen/Min.). Nach Entfernung des Rührers läßt man die Probe ca. 12 Std. (über Nacht) im Dunkeln stehen. Sodann setzt man die Probe wieder 20 Min. der konstanten W.-Badtemp. aus. Nach 10 Min. erneutem Rühren wird 5 Min. zentrifugiert. Die klare Pentanlös. wird in einen Kochkolben dekantiert u. das Vol. des Pentan-Unlös. notiert. 25 Pentan je cm³ Unlös. werden zugefügt, das Gemisch bei 15,6° 10 Min. gerührt u. wieder zentrifugiert. Dieses Waschen wird 3× wiederholt, das Wasch-Pentan mit der Hauptmenge vereinigt. Die pentanunlös. Fraktion wird im Zentrifugierrohr in Bzl. gelöst u. in abgewogenen Kochkolben filtriert, das Filter mit Methanol gewaschen u. die Bzl.-Methanolsg. abdest., wobei unter vermindertem Druck CO₂, D₂ oder He durchgeleitet wird. Der geeignete Aufsatz ist beschrieben; der

Extrakt wird nun 25 Min. unter vermindertem Druck u. Einleiten eines inerten Gases bei 105° getrocknet. Der Kolben wird im Vakuumexsiccator gekühlt u. dann ausgewogen: *Asphaltenfraktion*. — Die vereinigten Pentanlsgg. werden auf dem W.-Bade abdest., die konz. Lsg. auf 5 eingeeengt u. auf 25 g in einem Gooch-Tiegel befindliche Tonerde (100—200 Maschen/inch., 2 Std. bei 700° geblüht u. im Exsiccator ausgekühlt) gebracht. Mit je 3—5 Pentan wird der Kolben ausgewaschen u. der Inhalt auf die Tonerde gegeben. Der Tiegel wird sodann im seitlich angebrachten Extraktionsraum eines Gerätes (im Original beschrieben) für Extraktionen bei konstanter Temp. mit durch Tonerde getrocknetem Pentan von 15,6° percoliert, nachdem der entfärbte Teil der Tonerde im Tiegel durch leichtes Rühren mit einem Spülgasstrom zu Pulver getrocknet worden war. Der Pentan-Zustrom wird so reguliert, daß der Tiegel stets bis zu $\frac{3}{4}$ mit Fl. gefüllt ist. Ist das 1. Percolat nicht farblos oder nur leicht gelblich, so ist die Best. mit kleinerer Substanzmenge zu wiederholen. Sonst wird unter Rühren die Extraktion 1 Std. fortgesetzt. Zum Schlusse reinigt man mit Pentan den Extraktionsraum, fügt die Washfl. zum Extrakt u. dest. bis auf 25 ab. Der Rest wird filtriert u. wie bei der Asphaltenbest. getrocknet: *Ölgehalt*. — Der Gooch-Tiegel enthält ein Gemisch aus Tonerde u. Harzen. Dieses wird auf einen Filtertrichter gegeben u. die Harze mit je 10—20 Methanol-Bzl. (10:90) unter häufigem Rühren u. Absaugen eluiert. Das Eluat wird eingeeengt, zentrifugiert, filtriert u. im gewogenen Kolben in geschilderter Weise getrocknet: *Harzgehalt*. — Dauer der Best.: 8 Std., ausschließlich der Vorbereitungen der Probe. Graph. Darstellungen. Vgl.-Tabellen im Original. (Analytic. Chem. 20, 460—65. Mai 1948. Laramie, Wyo., Petroleum and Oil-Shale Experiment Stat., Bureau of Mines.) FREYTAG. 8264

Lynn C. Denny and Harold W. Wlekstrom, Butane-Propane Gases Handbook. 3rd ed. Los Angeles: Jenkins Publications, Inc. 1947. (350 S.)

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel.

W. A. Assonow und B. D. Rossi, *Heutige Zündschnüre*. Ausgehend von Tetryl u. a. bekannten Zündschnüren, die mit Baumwollfäden umspinnen sind, zum Zünden von Ammonitsprengpatronen besprechen Vff. neue Zündschnüre aus *Tetranitropentaerythrit*, die einen Durchmesser von 5,0—5,8 mm u. eine Detonationsgeschwindigkeit von 6800 bis 7200 m/sec haben. Sie sind in der Handhabung ungefährlich u. lassen sich leicht mit einem Messer schneiden. Richtlinien für ihre Verlegung werden kurz angegeben. (УГОЛЬ [Kohle] 23. Nr. 6. 33—34. Juni 1948.) R. RICHTER. 8308

I. A. Brownlie und W. M. Cumming, *Bestimmung von Verunreinigungen in Tetryl (2.4.6-Trinitrophenylmethylnitramin)*. Die in Tetryl (I) vorhandene Verunreinigung besteht aus *m-Nitrotetryl* (II, 2.3.4.6-Tetranitrophenylmethylnitramin), das bei der Hydrolyse m-Oxytetryl (III, 2.4.6-Trinitro-3-oxyphenylmethylnitramin) ergibt, u. nicht aus 2.4-Dinitromonomethylanilin. III hat im UV ein Absorptionsmaximum ($\epsilon_{3610} = 14800$), während I in diesem Bereich keine Absorptionsbande hat. Es kann somit in Lsgg., die durch Kochen einer bekannten Menge Roh-I mit W. erhaltenen werden, der III-Geh. durch UV-Messung bestimmt werden. — Zur Best. von II in I wurde eine colorimetr. Meth. entwickelt, die bei gleicher Genauigkeit schneller als die bisherigen Methoden arbeitet. Die Meth. beruht auf der Beobachtung, daß I eine Rotfärbung mit wss. Alkali u. mit wss.-aceton. Alkali gibt, während III nur mit wss.-aceton. Alkali eine Rotfärbung gibt. Es werden 3—10 g Roh-I genau eingewogen u. mit 100 cm³ W. im Dunkeln unter Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen auf 15° durch einen Glasfiltertiegel Nr. 4 filtriert u. das Filtrat auf 500 cm³ mit W. aufgefüllt. Im SPEKKER-Absorptiometer bestimmt man die Farbstärke folgender 3 Lsgg.: bei gleichen Temp. der neutralen Lsg., von 10 cm³ neutraler Lsg. + 1 cm³ wss. 2nKOH, u. von 10 cm³ neutraler Lsg. + 1 cm³ wss. 2nKOH + 5 cm³ Aceton. Die Messung der Farbstärke der aceton.-wss. Alkalilsgg. hat genau 2 Min. nach Zugabe des Alkalis zu erfolgen. Zwischen Farbstärke u. Konz. der Lsgg. bestehen lineare Beziehungen. Eine Anzahl Eichkurven sind wiedergegeben. Kleine Mengen etwa vorhandener Pikrinsäure, die durch die Meth. nicht bestimmt werden können, werden durch Schütteln mit dest. W. bei 15° vor der Best. aus der Probe herausgelöst. (J. Soc. chem. Ind. 67. 206—10. Mai 1948.) K. F. MÜLLER. 8324

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

Für die Jahrgänge 1943 bis 1955 sind erschienen bzw. in Vorbereitung:

1943	Nachdruck des kompletten Jahrganges	vorgesehen
	Sachregister	vergr.
	Formelregister	DM 12,—
1944	I. Quartal (II. bis IV. Quartal vergr.) je Bd	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.	DM 8,—
	Formelregister	i. Bearbeit.
	Sachregister	i. Bearbeit.
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	i. Bearbeit.
	Autoren- und Patentregister I. Halbj. (einzeln)	DM 16,—
	Formelregister	i. Bearbeit.
	Sachregister	i. Bearbeit.
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	i. Druck
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 Patent- register	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	i. Druck
	Ergänzungsband 5	i. Bearbeit.
1949	I. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) einschl. Autoren- und Patent- register	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	i. Bearbeit.
	Sachregister	i. Bearbeit.

Fortsetzung s. umstehend

1949	Ergänzungsband 1	DM 60,—
	Ergänzungsband 2	DM 54,—
	Ergänzungsband 3	vergr.
	Ergänzungsband 4	DM 60,—
	Ergänzungsband 5	DM 52,—
	Ergänzungsband 6	i. Bearbeit.
	Ergänzungsband 7	i. Bearbeit.
	Ergänzungsband 8	i. Bearbeit.
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	i. Druck
1955	Jahresbezugspreis einschl. Autoren- und Patentregister für die Ausgabe auf holzfreiem Papier.	DM 370,—
	Sach- und Formelregister	i. Bearbeit.

Generalregister IX (1935 bis 1939)

Teil IV: Sachregister, 1. Lieferung	DM 59,—
2. Lieferung	DM 56,—
3. Lieferung	DM 52,—
4. Lieferung	DM 55,—
5. Lieferung	DM 52,—
6. Lieferung	i. Druck
7. Lieferung	i. Bearbeit.

Generalregister X (1940 bis 1944)

Teil I: Autorenregister, 1.—3. Lieferung zur Zeit nicht lieferbar	
4.—7. Lieferung jc	DM 50,—

Teil II: Patentregister DM 33,—

Teil III: Formelregister vorgesehen

Teil IV: Sachregister vorgesehen

Generalregister XI (1945 bis 1949) vorgesehen

Generalregister XII (1950 bis 1954)

Teil I: Autorenregister. i. Bearbeit.

Teil II: Patentregister DM 33,—

Teil III und IV vorgesehen

Trivialnamenregister (alphabetisches Verzeichnis der Trivialnamen der organischen Verbindungen mit den dazugehörigen Bruttoformeln) i. Bearbeit.

Periodica Chimica (Verzeichnis der im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften mit den genormten Titelkürzungen) DM 35,—

Lieferungsmöglichkeit vorbehalten

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

VERLAG CHEMIE / GMBH / WEINHEIM/BERGSTRASSE