

# Chemisches Zentralblatt

1948

Nr. 15/16

Ergänzungsband 4

## Geschichte. Unterricht.

Adolf Wißner, *Jöns Jacob Freiherr von Berzelius zum 100. Todestag. 20. August 1779—7. August 1848.* Kurzer Lebensabriß mit Lichtbild. (Dtsch. Drogisten-Ztg. 3. 185. August 1948. München.) BARZ. 1

Adolf Wißner, *August Wilhelm von Hofmann zum 130. Geburtstag 8. April 1818 bis 5. Mai 1893.* Kurze Lebensskizze mit Lichtbild. (Dtsch. Drogisten-Ztg. 3. 88—89. April 1948. München.) BARZ. 1

Adolf Wißner, *Justus von Liebig zum 145. Geburtstag, 12. Mai 1803—18. April 1873.* Kurze Lebensskizze mit Lichtbild. (Dtsch. Drogisten-Ztg. 3. 114—15. Mai 1948. München.) BARZ. 1

Leopold Schmidt, *Das Blei in seiner volkstümlichen Geltung.* Überblick über die Entw. der im europäischen u. vorderasiat.-ägypt. Kulturkreis herrschenden Vorstellungen vom Pb, seine sakrale Bedeutung u. Einordnung in die Metallreihen sowie vermutliches Alter der Kenntnis desselben. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 2. 98 bis 104. Nov. 1948. Wien.) METZNER. 2

E. A. G. Liddiard, *Das Fulmer Forschungsinstitut.* Die Ziele des als Privatunternehmen gegründeten industriellen Forschungsinst. sind ähnlich denen des BATTELLE- u. MELLON-Inst. in den USA. Zur Zeit sind in Arbeit die Rk.  $2\text{Al} + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons 3\text{AlCl}$  mit dem Ziele der Herst. von bes. reinem Al oder der Gewinnung von Al aus armen Erzen, die Herst. hochtemperaturbeständiger Materialien (reines Cr in einem evakuierbaren oder mit Ar gefüllten App., der einen durch eine induktionsbeheizte Mo-Drahtschleife erwärmten Tiegel aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{BeO}$  enthält; Tiegel u. andere Geräte aus reinen Oxiden; Strukturforschung durch Röntgenstrahlenbeugung an Legierungen wie Cr-Co; Unters. des Kriechens unter Druck oder Zug mit einer neuen Maschine), Metallurgie des Al u. seiner Legierungen (Al-Cu, Al-Sn; Rkk. zwischen Metall u. Schlacke unter Benutzung eines neuen, bis  $900^\circ$  brauchbaren Viscosimeters für Flußmittel u. Schlacken; Einfl. auf das Korrosionsverh. in verschied. Atmosphären u. Oberflächenbearbeitung), organ. Synthesen, metallkeram. u. andere Verss. sowie Entw. von Maschinen u. Instrumenten. (Research 1. 607—09. Okt. 1948.) METZNER. 2

Kálmán Mérei, *Einige neue elektrochemische Vorlesungsexperimente.* Es werden einfache Geräte zur Demonstration der FARADAYSchen Gesetze, der elektrolyt. Oxidation u. Red., der red. Wrkg. von naszierendem H sowie ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Zers.-App. für Schülerpraktika angegeben. (Magyar Chem. Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 50. 146—50. 1944, ausgeg. 1948. Budapest, Vas utca, Handelsmittelschule, Chem. Labor.) STAHL. 6

F. Möglich, *Der Wert der naturwissenschaftlichen Forschung.* Vortrag. (Technik 3. 369—73. Sept. 1948. Berlin, Univ.) SKALIKS. 6

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

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

Julian Schwinger, *Quanten-Elektrodynamik.* 1. Mitt. *Eine kovariante Formulierung.* Die elementaren Erscheinungen mit Divergenzen sind die Vakuumpolarisation u. die Selbstenergie des Elektrons, Effekte, die im wesentlichen die Wechselwrkg. von elektromagnet. u. Materiefeldern mit ihren eigenen Vakuumschwingungen ausdrücken. Es entsteht die Frage, ob die Quanten-Elektrodynamik, die jüngst beobachteten Abweichungen von der DIRACschen Theorie des Elektrons eindeutig begründen kann, ohne grundsätzlich neue Auffassungen einzuführen. Vf. beschäftigt sich mit einer vollständig kovarianten Elektrodynamik. Die gewöhnlichen kanon. Vertauschungsrelationen, die nicht die gewünschte Kovarianz besitzen, da sie sich auf Feldvariable zu gleichen Zeiten u. an verschied. Punkten des Raumes beziehen, können in die kovariante Form gebracht werden, indem die vierdimensionale Fläche  $t = \text{const.}$  durch eine raumähnliche Fläche ersetzt wird. Auf dieser kann es keine Lichtsignale zwischen irgend zwei Punkten geben. So wird eine Formulierung der Quanten-Elektrodynamik in der HEISENBERG-Darst. gegeben, die in jeder Hinsicht kovariant ist. Vf. konstruiert dann eine kanon.

Transformation, die die Feldgleichungen in der HEISENBERG-Darst. in solche von Feldern ohne Wechselwrkg. verwandelt. So ergibt sich eine kovariante u. prakt. Form, ausgedrückt durch eine gemischte HEISENBERG-SCHRÖDINGER-Darstellung. Vf. diskutiert die kovariante Eliminierung des longitudinalen Feldes, bei der die üblichen Unterschiede zwischen longitudinalem u. transversalem Feld durch eine passende kovariante Definition ersetzt werden. Zuletzt beschäftigt sich Vf. mit der Beschreibung von Stoßprozessen. (Physic. Rev. [2] 74. 1439—61. 15/11. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) WEISS. 80

J. M. Jauch und K. M. Watson, *Phänomenologische Quanten-Elektrodynamik*. 2. Mitt. *Wechselwirkung des Feldes mit Ladungen*. (1. vgl. SCHWINGER, C. 1949. II. 834.) Die Quantisierung des phänomenolog. Feldes wird in Ggw. von geladenen Teilchen mit Hilfe einer DIRACschen HAMILTON-Funktion durchgeführt. Die Eliminierung des longitudinalen Feldes liefert einige Züge, die qualitativ vom Fall des Vakuums verschieden sind. Zuerst hat die COULOMB-Energie einen winkelabhängigen Term. Dann ergibt sich ein zusätzlicher Ausdruck in dem Wechselwirkungsoperator, der zur Geschwindigkeit des Mediums proportional ist. Die physikal. Bedeutung dieses Ausdrucks wird in der Diskussion der ČERENKOV-Strahlung geklärt. Diese wird auf die beiden Koordinatensysteme: Medium in Ruhe, Teilchen in Bewegung u. umgekehrt angewendet. Das Ergebnis für die gesamte emittierte Strahlung steht in Übereinstimmung mit der entsprechenden klass. Strahlung. (Physic. Rev. [2] 74. 1485—93. 15/11. 1948. Department of Physics, State Univ. of Iowa, Inst. for Advanced Study, Princeton, New Jersey.) WEISS. 80

Donald R. Hamilton, *Polarisation und Fortpflanzungsrichtung aufeinanderfolgender Quanten*. Die Wechselbeziehung zwischen der Fortpflanzungsrichtung eines Quants u. der Polarisation eines anderen Quants, wenn die beiden nacheinander (in beliebiger Anordnung) durch ein strahlendes Syst. emittiert werden, wird theoret. untersucht, die Wechselwirkungsbeziehung ist einfach in Beziehung gesetzt zu der schon untersuchten Wechselbeziehung zwischen den Fortpflanzungseinrichtungen zweier aufeinanderfolgender Quanten. Resultate werden ausdrücklich gegeben für die möglichen Kombinationen dipoler u. quadrupoler Strahlung. Die Diskussion erstreckt sich auf gewisse Typen von Resonanzstrahlung. (Physic. Rev. [2] 74. 782—88. 1/10. 1948. Princeton, Princeton Univ., Palmer Phys. Labor.) HERFORTH. 80

F. J. Belinfante, *Ein Variations-Prinzip erster Ordnung der klassischen Elektrodynamik*. Die Tatsache, daß die SCHRÖDINGER- u. die DIRACschen Gleichungen für die Wellenfunktion eines Elektrons Differentialgleichungen erster Ordnung hinsichtlich der Zeit sind, während in der klass. Theorie die Differentialgleichungen von der zweiten Ordnung sind, erfordert ein verschied. Aufstellen der kanon. Theorie in beiden Fällen. Unter dem Einfl. klass. Methoden werden auch oft Gleichungen zweiter Ordnung in der Quantentheorie der Teilchen mit ganzzahligem Spin angewendet, wodurch ein Unterschied zwischen der Behandlung von FERMI-DIRAC- u. der EINSTEIN-BOSE-Teilchen entsteht. Es wird gezeigt, daß Übereinstimmung zwischen klass. u. quantenmechan. Methoden leicht erreicht werden kann durch Anwendung Gleichungen erster Ordnung durchweg. Die klass. Theorie einer Punktladung in einem elektromagnet. Kraftfeld wird von diesem Gesichtspunkt aus aufgestellt. (Physic. Rev. [2] 74. 779—81. 1/10. 1948. Vancouver, Canada, Univ. of British Columbia.) HERFORTH. 80

Mario Schönberg, *Quantentheorie des Punktelektrons*. 1. Mitt. Eine neue Behandlung der Quantentheorie des elektromagnet. Feldes wird diskutiert. Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen u. ihre Wechselwirkungen mit dem Strahlungsfeld werden entsprechend den Vorstellungen von der klass. Theorie des Autors behandelt. Das Strahlungsfeld wird als Differenz von zwei Feldern, angenommen ähnlich dem Feld der HEISENBERG-PAULISchen Elektrodynamik. Die Kommutationsregeln für das Strahlungsfeld weichen wesentlich von denen der HEISENBERG-PAULISchen Elektrodynamik ab. In dem hier angewendeten Formalismus ist es möglich, alle Divergenzen durch passende Wahl der Wellenfunktion des Systems Teilchen plus Feld zu vermeiden. Die Wellenfunktionen genügen Wellengleichungen, die ähnlich denen von Systemen mit endlichen Anzahlen von Freiheitsgraden sind, obgleich sie auch exakte Lösungen der SCHRÖDINGERGleichungen des Systems Teilchen plus Feld sind, welches eine unendliche Anzahl von Freiheitsgraden hat. Es besteht auch die Möglichkeit, endliche nicht verschwindende Eigenenergien zu erhalten. (Physic. Rev. [2] 74. 738—47. 1/10. 1948. Sao Pauli, Brasilien, Univ. of Sao Paulo.) HERFORTH. 80

U. Haber-Schaim, *Über die Bewegung von punktförmigen Elektronen*. Vf. verallgemeinert die von PRYCE (C. 1939. I. 1506) entwickelten Bewegungsgleichungen des Punktelektrons durch Hinzufügen eines nichtdivergenten Tensors auf eine Form, die

vollständig der von ELIEZER entwickelten entspricht. Der Beitrag des zusätzlichen Tensors zur Eigenenergie des Elektrons hängt nicht nur von der Elektronenbewegung zu einem bestimmten Zeitpunkt, sondern auch von der Bewegung in der gesamten vorangegangenen Zeit ab. (Physic. Rev. [2] 74. 836—37. 1/10. 1948. Jerusalem, The Hebrew Univ.) SPEER. 80

John Tinlot, *Weitere, die Änderung durchdringender Schauer mit der Höhe betreffende Daten.* (Vgl. C. 1949. I. 1207.) Mittels 4, die Flächen eines Quaders bildender, einer darunter liegender Reihe von in einem Pb-Block angeordneten u. einer seitlich davon angeordneten Reihe Zählrohren von je 67,5 cm<sup>2</sup> Fläche wurden Vielfachkoinzidenzen durchdringender u. atmosphär. Schauer in Höhen von 300, 9500 u. 14300 Fuß untersucht. Die Koinzidenzen der 3 untereinanderliegenden Reihen stellen durchdringende Schauer bei verschied. Höhen dar u. liegen auf einer Exponentialkurve, die einer Absorptionsdicke von  $118 \pm 2$  g/cm<sup>2</sup> entspricht. Die große Mehrzahl durchdringender Schauer ist infolge der angewandten Geometrie nicht von Luftschauern begleitet. Die Luftschauer, die die durchdringenden begleiten, scheinen eine große D. zu haben. Jedoch unter der Annahme gleicher mittlerer D. ergibt sich eine D. von 220 Teilchen/m<sup>2</sup>. (Physic. Rev. [2] 74. 1197—98. 1/11. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Phys.; Labor. f. Nucl. Sci. a. Eng.) STEIL. 85

H. S. Bridge, W. E. Hazen, B. Rossi und R. W. Williams, *Eine Untersuchung über Höhenstrahlungsschauer.* Es wird eine schnell arbeitende Ionisationskammer beschrieben u. die Arbeitsweise u. die dazugehörigen elektr. Kreise diskutiert. Die Natur der die Ionisationsschauer verursachenden Höhenstrahlung wurde studiert an 1) Koinzidenzen verschied. Ionisationskammern, 2) der Form der Impulse u. 3) an einer mittels einer in einer Nebelkammer untergebrachten u. diese auslösende Ionisationskammer. In 3500 m Höhe werden 98% der Impulse einer nicht abgeschirmten Kammer durch Kernzerfall u. 2% durch Luftschauer verursacht. Bei dem Zerfall entstehende schwere ionisierende Teilchen genügend großer Energie verursachen Koinzidenzen benachbarter Kammern. Kernspaltungen werden durch nicht ionisierende Strahlen (Neutronen, aber nicht Photonen) erzeugt. Um die Intensität dieser Strahlen auf 1/e zu verringern sind 12 in. Pb erforderlich. (Physic. Rev. [2] 74. 1083—1102. 1/11. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Phys. Dep. u. Labor. f. Nucl. Sci. a. Eng.) STEIL. 85

Bernard d'Espagnat, *Über die mittlere Lebensdauer der  $\pi$ -Mesonen und den Einfang von  $\mu$ -Mesonen durch Kerne.* Durch Übertragung der Hypothesen beim  $\beta$ -Zerfall auf den  $\pi$ -Zerfall wird für das skalare, pseudoskalare u. vektorielle Feld die mittlere Lebensdauer ermittelt. Ähnlich wie beim K-Einfang wird ein Ausdruck für die Einfangswahrscheinlichkeit negativer  $\mu$ -Mesonen durch Kerne erhalten. Das Verhältnis der mittleren Lebensdauer des  $\pi$ -Mesons u. der mittleren Einfangswahrscheinlichkeit des  $\mu$ -Mesons beträgt etwa  $\frac{1}{100}$ . Mit wachsendem Z werden von den schweren Elementen alle negativen  $\mu$ -Mesonen eingefangen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1343—45. 20/12. 1948.) STEIL. 90

Geoffrey F. Chew, *Elastische Streuung von energiereichen Nucleonen durch Deuteronen.* Vf. berechnet mittels der nichtrelativist. Bornschen Näherung den Wirkungsquerschnitt der elast. Streuung von Deuteronen für Neutronen u. Protonen von 90 u. 350 MeV. Mit 2 unabhängigen Näherungsmethoden zeigt Vf., daß der totale Neutron-Deuteron-Querschnitt ca. die Hälfte desjenigen von Neutron-Proton beträgt. Bei 90 MeV beträgt die Halbwertsbreite 15°. Die Proton-Neutron-Streuung ist für große Winkel der von Neutron-Deuteron ähnlich; aber bei 90 MeV müßte sich die Coulombsche Abstoßung bereits innerhalb 10° bemerkbar machen. Vf. weist nach, daß die einfache Addition von Nucleon-Nucleon-Wirkungsquerschnitten für leichte Elemente nicht gerechtfertigt ist. (Physic. Rev. [2] 74. 809—16. 1/10. 1948. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Phys.) SPEER. 90

Arthur H. Snell, *Moderne Neutronenphysik.* Übersicht. 26 Literaturzitate. (Science [New York] 108. 167—76. 20/8. 1948.) GEHLEN-KELLER. 90

N. Feather, *Die Eigenschaften eines hypothetischen Doppelneutrons.* Vf. weist nach, daß das  $\beta$ -akt. <sup>0</sup>He instabil gegenüber der Emission eines hypothet. Doppelneutrons (keine Ladung, M. = 2) ist, obwohl es gegenüber einer spontanen Neutronenemission hohe Stabilität besitzt. Als untere Grenze der Bindungsenergie des Doppelneutrons errechnet sich  $0,7 \pm 0,2$  MeV. Die Lebensdauer ergibt sich unter der Annahme folgenden erlaubten  $\beta$ -Überganges <sup>2</sup>n $\beta$ <sup>2</sup>H zu 1—5 Sekunden. (Nature [London] 162. 213. 7/8. 1948. Edinburgh, Univ., Dep. of Nat. Phil.) SPEER. 90

E. O. Wollan und C. G. Shull, *Die Beugung der Neutronen durch Kristalle.* Gezügte Wiedergabe der C. 1949. II. 942 referierten Arbeit. (Bol. Soc. quím. Perú 14. Nr. 2. 65—75. Juni 1948.) R. K. MÜLLER. 90

Julian Schwinger, *Über die Polarisierung von schnellen Neutronen.* (Vgl. C. 1946. I. 1172.) Eine weitere Meth. zur Polarisierung schneller Neutronen wird angegeben, in der die Spinwechselwrkg. ausgenutzt wird, die sich bei der Bewegung des magnet. Neutronenmoments in einem COULOMBSchen Kernfeld ergibt. Trotz der geringen Größe dieser Wechselwrkg. sorgt die große Reichweite des COULOMB-Feldes bei geringen Streuwinkeln für vollständige Polarisierung. Eng verknüpft mit dieser elektromagnet. Wechselwrkg. ist eine zusätzliche Streuung der unpolarisierten Neutronen, die mit abnehmendem Streuwinkel stark zunimmt u. die mit der reinen Kernstreuung zur Erzeugung polarisierter Neutronen bei kleinen effektiven Winkeln vergleichbar ist. (Physic. Rev. [2] 73. 407—09. 15/2. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

SPEER. 90

W. W. Havens jr., L. J. Rainwater, C. S. Wu und J. R. Dunning, *Untersuchungen mit einem Geschwindigkeitsspektrometer für langsame Neutronen an Cu, Ni, Bi, Fe, Sn und Calcit.* Eingehende Beschreibung der Messung des Wirkungsquerschnittes für therm. Neutronen; die Energieabhängigkeit von  $\sigma$  ist gegeben durch  $7,8 + 0,54 E^{-1/2}$  (Cu),  $17,0 + 0,77 E^{-1/2}$  (Ni),  $9,0 \pm 0,2$  (Bi) (energieunabhängig),  $11,0 + 0,35 E^{-1/2}$  (Fe). Für Sn u. CaCO<sub>3</sub> ließen sich so einfache Formeln nicht angeben. Der Verlauf der  $\sigma$ -E-Kurven wird ausführlich diskutiert, wobei zahlreiche Literaturdaten zum Vgl. herangezogen werden. (Physic. Rev. [2] 73. 963—72. 1/5. 1948. New York, N. Y., Columbia Univ.)

KIRSCHSTEIN. 95

A. Stebler und P. Huber, *Eintrittsresonanzen schneller Neutronen an <sup>14</sup>N und <sup>32</sup>S.* Bei Bestrahlung von <sup>14</sup>N u. <sup>32</sup>S mit Neutronen werden bei folgenden Energien Eintrittsresonanzen festgestellt: An <sup>14</sup>N bei 0,48; 0,64; 1,41; 1,77 u. 2,2 MeV; an <sup>32</sup>S bei 2,12 u. 2,29 MeV. Die Energietönungen der Rkk. <sup>14</sup>N (n, p) <sup>14</sup>C, <sup>14</sup>N (n,  $\alpha$ ) <sup>11</sup>B u. <sup>32</sup>S (n,  $\alpha$ ) <sup>29</sup>Si werden neu bestimmt u. mit früheren Angaben verglichen. Die mittlere Ionisierungsarbeit in SO<sub>2</sub> für  $\alpha$ -Teilchen von <sup>238</sup>U wird zu 31,8 MeV gemessen. (Helv. physica Acta 21. 59—86. 25/2. 1948.)

WESLY. 95

R. V. Pound, *Über die Kernmomente von <sup>127</sup>J, <sup>60</sup>Ga, <sup>71</sup>Ga und <sup>31</sup>P.* Durch kernmagnet. Resonanzabsorption wurden die magnet. Momente der genannten Isotope, bezogen auf das Kernmagneton <sup>23</sup>Na, gemessen; sie betragen für <sup>127</sup>J  $2,8122 \pm 0,0030$ , <sup>60</sup>Ga  $2,0165 \pm 0,0035$ , <sup>71</sup>Ga  $2,5611 \pm 0,0030$  u. <sup>31</sup>P  $\pm 1,1314 \pm 0,0013$ . (Physic. Rev. [2] 73. 1112—13. 1/5. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Lyman Labor. of Physics.)

KIRSCHSTEIN. 95

P. B. Treacy, *Isomere Kernübergänge von kurzer Lebensdauer.* Vf. bestrahlt nacheinander folgende in einem Ar -u. Äthangefüllten GEIGERZähler befindlichen Elemente mit Röntgenstrahlimpulsen von 5 Sek. Dauer: Cu, Mo, Ag, Cd, In u. Pb. Die Beobachtung erfolgt über einen Oscillographen. Die Anordnung gestattet, metastabile Zustände bis herab zu Lebensdauern von 1 mSek. bzw. Aktivierungsquerschnitte von  $10^{-34}$  cm<sup>2</sup> aufwärts zu beobachten. Es werden keine langlebigen Aktivitäten entdeckt. Offenbar besitzen die Kerne von Ag, Cd u. In keine Anregungsniveaus unterhalb 1,05 MeV. (Nature [London] 162. 186—87. 31/7. 1948. Sydney, Austr., Univ., School of Phys.)

SPEER. 95

H. Wäffler und O. Hirzel, *Relative Wirkungsquerschnitte für den ( $\gamma$ , n)-Prozeß mit der Lithium-Gamma-Strahlung (Quantenenergie  $h\nu = 17,5$  MeV).* Im Energiebereich  $h\nu \leq 20$  MeV ist der Kernphotoeffekt unter Emission eines Neutrons für mittelschwere u. schwere Kerne der bei weitem häufigste Umwandlungstyp. Vergleichende Wirkungsquerschnittmessungen des ( $\gamma$ , n)-Prozesses vermitteln somit ein Bild über den Verlauf des gesamten Absorptionsquerschnittes der Li- $\gamma$ -Strahlung an verschied. Kernen. Das Meßverf. ist bereits früher (HIRZEL u. WÄFFLER, C. 1948. II. 8.) beschrieben worden. Der Nachweis des ( $\gamma$ , n)-Prozesses erfolgt mittels der Radioaktivität des Endkernes. Zur Berechnung der Ausbeute werden die gemessenen Halbwertszeiten der entstandenen akt. Isotope verwendet. Der Wirkungsquerschnitt läßt sich aus der Ausbeute unter Korrektur der im Zählrohr gemessenen Aktivität auf die Selbstabsorption der  $\beta$ -Teilchen im bestrahlten Präp. bestimmen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind für 35 Isotope angegeben, dabei ist der sprunghafte Anstieg des Absorptionsquerschnittes von <sup>40</sup>Ca bemerkenswert. (Helv. physica Acta 21. 200—03. 10/8. 1948. Zürich, ETH.)

WESLY. 103

R. D. Albert und C. S. Wu, *Das  $\beta$ -Spektrum von <sup>35</sup>S.* Vf. prüfen mit extrem dünnen <sup>35</sup>S-Strahlern von ca. 1  $\mu$ Curie das  $\beta$ -Spektr. von <sup>35</sup>S. Es ergibt sich eine Maximalenergie von 166 keV. Vf. zeigen, daß die Strahlerdicke einen wesentlichen Einfl. auf die Meßgenauigkeit hat. (Physic. Rev. [2] 74. 847—48. 1/10. 1948. New York, Columbia Univ.)

SPEER. 103

L. Cranberg und J. Halpern, *Das Verhältnis der positiven und negativen Teilchen aus <sup>64</sup>Cu.* Die Ergebnisse von TYLER (C. 1939. II. 3784), TOWNSEND (C. 1941. II.

1711 u. BACKUS (C. 1946. I. 8) über das Verhältnis der beim dualen Zerfall des  $^{64}\text{Cu}$  ausgesandten positiven u. negativen Elektronen werden in einem Diagramm zusammengestellt u. diskutiert. (Physic. Rev. [2] 73. 259—60. 1/2. 1948.)

V. HARLEM. 103

C. E. Mandeville und M. V. Scherb, *Strahlungen von Molybdän 99 und Technetium 99*. Das  $\beta$ -Spektr. von  $^{99}\text{Mo}$  besteht aus 2 Gruppen, von denen die energiereichere eine Maximalenergie von 1,03 MeV hat. Der weicheren  $\beta$ -Strahlung folgt eine  $\gamma$ -Strahlung von 0,71 MeV, die zu einem metastabilen Zustand von  $^{99}\text{Tc}$  ( $T_{1/2} = 6$  Std.) führt. Die beim Übergang in den Grundzustand emittierte  $\gamma$ -Strahlung ( $E = 0,129$  MeV) ist z. T. konvertiert. (Physic. Rev. [2] 73. 848—52. 15/4. 1948. Swarthmore, Pa., Bartol Res. Found.)

KIRSCHSTEIN. 103

A. J. Dempster, *Das Alphastrahlen emittierende Samariumisotop*. Bei der Auswertung von Kernemulsionen ergab sich, daß es sich bei dem  $\alpha$ -aktiven Isotop wahrscheinlich um  $^{152}\text{Sm}$  handelt. (Physic. Rev. [2] 73. 1125—26. 1/5. 1948. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor.)

KIRSCHSTEIN. 103

Geoffrey Wilkinson, *Einige Isotope von Platin und Gold*. Verkürzte Wiedergabe der C. 1950. I. 1059 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 252—53. 1/2. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem. and Radiat. Labor.)

STAGE. 103

D. Saxon, *Das  $\beta$ -Spektrum von  $^{203,205}\text{Hg}$* . Vf. untersucht mittels eines  $180^\circ$  Spektrometers das  $\beta$ -Spektr. von ( $^{203,205}\text{Hg}$ ), das in Form seines Oxydes im Schweren W.-Meiler bestrahlt wird. Die Dicke der radioakt. Schicht beträgt 2,4 mg/cm<sup>2</sup>. Der Endpunkt des einzelnen  $\beta$ -Spektr. liegt bei  $205 \pm 10$  keV, die Halbwertszeit beträgt 43,5 Tage, die  $\gamma$ -Energie nach den K- u. L-Umwandlungslinien  $286 \pm 5$  keV. Die Massenzahl wird nicht bestimmt; nach anderen Autoren ist der Wert 203 wahrscheinlicher. (Physic. Rev. [2] 74. 849—50. 1/10. 1948. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor.)

SPEER. 103

Richard Westöo, *Über die Erklärung der radioaktiven Thorium-Sterne in einer photographischen Emulsion*. Die Wege der  $\alpha$ -Teilchen in einer photograph. Platte wurden ausgemessen, nachdem diese in  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lsgg. mit verschied. Lsgg. (W., verdünnten HCl 0,01n) u. A. getaucht waren. Die Diffusion der Lsgg. in die photograph. Schicht ist in diesen drei Fällen völlig verschieden, aber die Typen der erhaltenen „Sterne“ sind in vollkommener Übereinstimmung mit den für die Umwandlungsreihen des Th zu erwartenden Ergebnissen. Die mittlere Reichweite wurde berechnet u. mit den früheren Werten verglichen. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. B 34. Nr. 22. 1—8. April 1948. Stockholm, Univ., Phys. Inst.)

V. HARLEM. 103

B. C. Purkayastha, *Spaltung der Atomkerne*. 1. Mitt. *Transurane*. Zusammenfassender Bericht über die Entw. der Spaltung der Atomkerne unter bes. Berücksichtigung der Bldg. von Np 237 u. 238, Pu 239, Am 241, Cm 240 u. 242. Die ultramikrochem. Trennungsmethoden wie z. B. die volumetr. Pipette, die Fällungsrk. u. die SALVIONTSche Waage werden beschrieben. Ferner wird der Elektronenaufbau der Ac-Reihe ausführlich behandelt. Ausführliches Literaturverzeichnis. (Nucleonics 3. Nr. 5. 2—21. Nov. 1948. Calcutta, Univ., Inst. of Nuclear Physics.)

GERHARD SCHMIDT. 103

B. C. Purkayastha, *Spaltung der Atomkerne*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.). Zusammenfassende Darst. der Chemie des Pu u. der Transurane. (Nucleonics 3. Nr. 6. 2—22. Dez. 1948.)

GERHARD SCHMIDT. 103

T. I. Taylor und William Spindel, *Anreicherung von  $^{15}\text{N}$  in einem Gasaustauschrohr*. (Vgl. C. 1948. I. 1269.) In einem Trennrohr reicherten Vf.  $^{15}\text{N}$  nach der Rk.  $^{15}\text{NO} + ^{14}\text{NO}_2 \rightleftharpoons ^{14}\text{NO} + ^{15}\text{NO}_2$  in einer Säule von 0,9 cm inneren Durchmesser u. 200 cm Länge an. Der Heizdraht (0,64 mm Pt) war auf  $500^\circ$  geheizt, der Druck betrug 0,5 at. In der ganzen Säule besteht das Gas im wesentlichen aus  $\text{NO}_2$ , außer in der heißen Zone, in der sich  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}$  u.  $\text{O}_2$  zersetzt. Durch schnellen Temp.-Wechsel werden  $\text{NO}$  u.  $\text{NO}_2$  getrennt gehalten. Aus dem  $\text{NO}_2$  wird zum Schluß  $\text{N}_2$  durch Red. mit Fe-Pulver bei  $400^\circ$  gewonnen u.  $\text{N}_2$  im Massenspektrographen untersucht. (J. chem. Physics 16. 635. Juni 1948. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.)

ROEDER. 104

Alfred Klemm, Heinrich Hintenberger und Walter Seelmann-Eggebert, *Isotopenverschiebung beim Cadmium durch Ionenuwanderung in geschmolzenem Cadmiumchlorid*. (Vgl. C. 1947. 1254.) Fortsetzung der Verss. über die Isotopenverschiebung durch Ionenuwanderung. An der Grenze zwischen  $\text{LiCl}$  u.  $\text{CdCl}_2$  wurde durch elektrolyt. Ionenuwanderung (Dauer 50 h, Stromdichte 5,5 A/cm<sup>2</sup>, Trennstrecke 13 cm, Temp.  $630^\circ$ ) die Isotopenverteilung beim Cd zugunsten der leichteren Isotope verschoben. Der Trennfaktor der besten Fraktion (47 mg  $\text{CdCl}_2$ ) in bezug auf natürliches Cd betrug 1,046 für 1% M.-Unterschied, also 1,5 für die Isotope  $^{116}\text{Cd}$  u.  $^{114}\text{Cd}$ . Als M.-Effekt

ergab sich  $-0,067$  u. als Vervielfachung (Trennstufenzahl) 67. (Z. Naturforsch. 3a. 172—76. März 1948. Tailfingen, KWI für Chemie.) SCHOENECK. 104

Pascaline Daudel, Raymond Daudel, Serge May, Roland Muxart und Odilon Chalvet, *Über die im Verlauf von Kernreaktionen hervorgerufenen chemischen Reaktionen, bei denen die Natur der Atome nicht geändert wird.* Es werden die direkten Radiomikrosynthesen durch  $n\gamma$ -Rkk., die Radiomikrosynthese durch Isomerie u. Isomerieaustauschrkk. besprochen. (J. chim. physique Physico-Chim. biol. 45. 182—86. Juli/Aug. 1948.) GOTTFRIED. 108

L. Yaffe und Katharine M. Justus, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung der Maximal-Energien der  $\beta$ -Strahler mit einfachen Spektren.* Der Prozentsatz der von Metall zurückgestreuten Elektronen ist bes. für niedere Energien sehr empfindlich abhängig von der Maximalenergie des  $\beta$ -Strahlers. Die Abhängigkeit wird für die  $\beta$ -Strahler  $^{14}\text{C}$ ,  $^{58}\text{S}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{106}\text{Rh}$  vermessen, wobei der neue Wert von  $0,167$  MeV für  $^{38}\text{S}$  erschlossen werden konnte. Bei Vorliegen der empir. aufgenommenen Abhängigkeit kann mit der gleichen App. die Maximalenergie von  $\beta$ -Strahlern bes. von sehr kurzlebigen, sofort angegeben werden. (Physic. Rev. [2] 73. 1400—01. 1/6. 1948. Chalk River, Ontario, Nat. Res. Council, Div. of Atomic Energy, Chemistry Branch.) STAGE. 112

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

L. Biermann, *Zur Frage der Masse-Leuchtkraftbeziehung der Trümpferschen Sterne.* Für die Masse der sogen. TRÜMPFERSchen Sterne (Publ. Astr. Soc. Pac. 47. [1935.] 249) ergeben sich aus der Rotverschiebung der Spektrallinien erheblich größere Werte als bei den übrigen Sternen von etwa gleicher Leuchtkraft. Auch wenn TRÜMPFER-Sterne nur aus reinem H bestünden, ihre Leuchtkraft ist wesentlich niedriger, als aus dem Masse-Leuchtkraftgesetz zu folgern wäre. Das Gegeneinanderwirken von Strömungsinstabilität u. Schichtungsstabilität das zu Turbulenz oder zu laminarer Strömung führt, wird vom Vf. eingehend diskutiert. (Z. Astrophysik 25. 92—93. 1948. Göttingen, Max-Planck-Inst.) MICHELSEN. 113

Lawrence H. Aller, *Die Absorptionslinienspektren der Zentralsterne in planetarischen Nebeln.* Die helleren Zentralsterne der planetar. Nebel wurden einer systemat. spektroskop. Unters. unterzogen. Die Intensitäten aller verfügbaren Absorptionslinien wurden gemessen. Aus den BALMER-Linien lassen sich die Anzahl der H-Atome oberhalb der Photosphäre, sowie der Elektronendruck abschätzen. Aus der Bedingung des hydrostat. Gleichgewichtes in der Sternatmosphäre ist die angenäherte Best. der wirksamen Schwere an der Oberfläche möglich. Aus dem Strahlungsdruck u. dem stellaren Radius folgt eine untere Grenze für die Sternmasse. Die Spektren lassen sich als solche von Zwergen deuten, deren Massen der Forderung der M.-Leuchtkraftbeziehung entsprechen. (Astrophysic. J. 108. 462—75. Nov. 1948. Indiana, Univ.)

WISSEROTH. 113

A. Unsöld, *Über den Rosselandschen und den Chandrasekharschen Mittelwert des Absorptionskoeffizienten in Sternatmosphären.* Beide Mittelungsvorschriften zur Berechnung des Opazitätskoeff. werden als Spezialfälle eines allgemeineren Verf. dargestellt u. der Bereich der prakt. Anwendbarkeit diskutiert. Das allgemeine Verf. steht dem ROSSELANDSchen erheblich näher als dem von CHANDRASEKHAR (tabellar. Darstellung). Das ROSSELANDSche Verf. reicht fast durchweg aus. Nur in den äußersten Schichten liegt der Opazitätskoeff. näher an dem nach dem CHANDRASEKHARSchen, „in der Regel nur äußerst langsam konvergierenden“ Iterationsverfahren berechneten Wert. Wegen stärkerer Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeff. sind dort aber sowieso schon merkliche Abweichungen von der „grauen“ Approximation zu erwarten. — Durchrechnung eines beiderseits schon behandelten Beispiels zeigt (Vergleichswerte in Tabellen u. als Kurven), daß gerade in den höchsten Atmosphärenschichten man prakt. von den üblichen „grauen“ Lösungen des Problems des Strahlungsgleichgewichts zu solchen übergehen wird, welche der Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeff. ausdrücklich Rechnung tragen. (Z. Astrophysik 25. 340—51. 1948. Kiel.)

MICHELSEN. 113

Paul Harteck und J. Hans D. Jensen, *Über den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.* Durch das UV der Sonnenstrahlung wird der atmosphär. W.-Dampf in seine Atome zerlegt. Diese rekombinieren nicht wieder zu  $\text{H}_2\text{O}$ , sondern der H entweicht in den Weltenraum, während der O an die Erdoberfläche zurückdiffundiert u. in geolog. Oxydationsprozessen gebunden wird. Auf diese Weise werden pro  $\text{cm}^2$  der Erdoberfläche jährlich etwa  $2 \times 10^{-7}$  Mole  $\text{H}_2\text{O}$  photochem. gespalten; das entspricht einer W.-Schicht von etwa 100 m Mächtigkeit in  $3 \times 10^9$  Jahren. Der atmosphär. O hat sich

demnach im Laufe der Erdgeschichte etwa 50mal regenerieren können. (Z. Naturforsch. 3a. 591—95. Aug./Nov. 1948. Hamburg, Univ., Inst. f. physikal. Chem. u. Hannover, Techn. Hochschule, Inst. f. theoret. Physik.) GOTTFRIED. 113

Ralph Stair, *Ozon-Messungen über dem Gebirge von Neu-Mexiko*. Beschrieben sind Messungen über die O<sub>3</sub>-Gesamtmenge in der Stratosphäre unter Verwendung von Ti-Photozellen mit spektraler Empfindlichkeit unterhalb von ca. 3400 Å in Kombination mit einem Satz von 4 verschied. UV-Filtern (ihre Durchlässigkeit für längeres UV beginnt jeweils zwischen 2700 Å u. 3200 Å). — Die Meth. zur Auswertung der O<sub>3</sub>-Messungen ist sehr ausführlich dargestellt, z. B. die spektrale Durchlässigkeit der Atmosphäre mit RAYLEIGHscher Molekül-Streuung bzw. mit O<sub>3</sub>-Absorption als Parameter im kurzen UV-Bereich. In einer Tabelle werden von 2900 Å bis 3400 Å in 20-Å-Sprüngen, die relative spektrale Sonnen-Energie außerhalb der Erd-Atmosphäre, Streudurchlässigkeit, Durchlässigkeit für eine 0,2 cm dicke O<sub>3</sub>-Schicht (Druck u. Temp. normal), lichtelekt. Effekt der Ti-Zelle, Durchlässigkeit der verwendeten Filter Corex-D, Nillit, Ba-1 u. Ba-3 usw. gebracht. Die zur Erzielung brauchbarer Werte notwendigen Eichungen u. Berechnungen für eine einzige Photozelle u. einen Filtersatz sind kompliziert, aber — einmal durchgeführt — ermöglichen die Eich Tabellen, die O<sub>3</sub>-Bestimmungen für die Stratosphäre in wenigen Minuten auszuführen; die Meth. kann also für Wettervorhersagen von Nutzen sein. Die ausgewerteten Beträge streuen zwar etwas, wahrscheinlich wegen dünner Wolken u. Nebel, zeigen aber einen von Tag zu Tag verschied. Gang der O<sub>3</sub>-Werte, der auf gleichzeitige meteorolog. Änderungen (Polarluftmassen) zurückgeführt wird. — Diskutiert wird auch die Ermittlung einer genauen, spektralen Sonnen-Energie außerhalb der Atmosphäre unter Zugrundelegung von Messungen mit den Ti-Photozellen. (J. Res. nat. Bur. Standards 40. 9—19. Jan. 1948. U.S. Dep. of Commerce, Nat. Bur. of Stand.) MICHELSEN. 113

Alan Andrew und W. W. Carter, *Isotopenverschiebung im Linienspektrum des Heliums*. Die Isotopenverschiebung zwischen <sup>3</sup>He u. <sup>4</sup>He läßt sich in einen n. u. einen spezif. Effekt aufteilen, wobei der letztere sich nur auf P-Niveaus auswirkt u. für Singulett positiv u. für Triplett negativ ist. Unter Verwendung eines an <sup>3</sup>He angereicherten Gemisches wurde die He-Linie 6678 Å, entsprechend <sup>2</sup>P — <sup>3</sup>D, mittels ROWLANDgitter u. FABRY-PÉROT-Étalon aufgenommen. Die Isotopenverschiebung stimmt mit theoret. Erwartungen gut überein. (Physic. Rev. [2] 74. 838—39. 1/10. 1948. Pasadena, Kalifornien, Inst. f. Technol.) STAHL. 118

O. Thimer, *Ramanspektroskopischer Beitrag zur Frage nach dem Dissoziationsgrad gelöster Nitrate*. Es werden die totalsymmetr. Schwingungen der NO<sub>3</sub>-Gruppe der wss. Lsgg. verschied. Nitrate bei verschied. Konz. u. Temp. mit einer Genauigkeit von ±0,3 cm<sup>-1</sup> gemessen: LiNO<sub>3</sub> 0,25n (20°), 2n (20, 80°), 7n (40, 110°), LiNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O fest, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,5, 1, 2, 5n (20, 80°), AgNO<sub>3</sub> 1n (20, 80, 105°), 2, 7n (20, 80°), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,25n (20°), 1, 2, 5n (20, 80°), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O fest u. in Schmelze (95°), Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1, 2, 4, 8n (20, 80°), Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O fest u. in Schmelze (20, 60, 120°), Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 3n (20°), 5n (20, 80°), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1, 4n (20, 80°) u. Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1, 2, 4n (20, 80°). Zur Erklärung der beobachteten Frequenzverschiebungen werden die spektralen Erwartungen für vollständige Dissoziation, für das Vorliegen von assoziierten Ionenpaaren u. für unvollständige Dissoziation diskutiert. Das Experiment stimmt mit den Erwartungen für den letzten Fall überein. Die durchgeführte thermodynam. Behandlung des Dissoziationsgleichgewichtes führt zwanglos zu den gleichen Ergebnissen u. vermittelt einen Einblick in die energet. u. entrop. Verhältnisse von Lösungen. (Acta physica austriaca 1. 84—97. 1948. Graz, Techn. Hochsch., Phys. Inst.) GOUBEAU. 120

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

D. B. Moore und W. N. English, *Punkt-Platte-Impulskorona*. In Luft von Atmosphärendruck wurde die durch die positive Corona verursachte Photoionisation mittels der Impulsmeth. untersucht. Die Photographien der negativen u. positiven Coronabänder von 0,1 mm Durchmesser bei 2 Sek. Impulsdauer u. bis zu 12 kV zeigten interessante Einzelheiten. (Physic. Rev. [2] 74. 1557. 15/11. 1948. Berkeley, Calif., Univ.) STELL. 131

H. W. Bandel und W. N. English, *Punkt-Platte-Corona-Charakteristika*. In Luft von Atmosphärendruck wurden mit einem Punkt von 0,5 mm Durchmesser positive u. negative Stromspannungskurven von unter 1000 V bis gerade unter die Funkenentladung aufgenommen. Ehe Elektronenvervielfachung einsetzt wird bereits bei 10<sup>-13</sup> A Sättigung festgestellt. Eine deutliche Senkung der Kurve zeigt Elektronenvervielfachung an. Innerhalb weniger hundert V wird der Strom um das tausendfache vergrößert. (Physic. Rev. [2] 74. 1557. 15/11. 1948. Berkeley.) STELL. 131

James M. Parker und Leonard B. Loeb, *Potential- und Feldverteilung bei halbkugelförmig ausgebildeter Punkt-Platte-Corona-Entladungsstrecke*. Für Unterss. der Corona eignet sich am besten ein kugelförmiger Abschluß gegenüber der Platten-elektrode. Die Feldverteilung wurde in einem großen elektrolyt. Trog aufgenommen. Ein möglichst großes Verhältnis der Entladungslänge zum Plattenradius (experimentell zu verwirklichen bis 160) ist wünschenswert. Potentialkurven in Abhängigkeit von dem Radius wurden gemessen. (Physic. Rev. [2] 74. 1557. 15/11. 1948. Berkeley, Calif., Univ.)

STEIL. 131

Leonard B. Loeb, *Die Schwelle des positiven Impulscoronadurchbruchs und die Erzeugung ionisierender Photonen in Luft von Atmosphärendruck*. Es werden die in GEIGER-Zählern sich abspielenden Vorgänge an Hand experimentellen Materials diskutiert. (Physic. Rev. [2] 73. 798—800. 1/4. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys.)

STEIL. 131

W. A. Fok, *Über die Ionenbewegung im Plasma*. Unter der Einschränkung, daß jedes Ion beim ersten Zusammenstoß nach seiner Entstehung seine Ladung wieder abgibt, wird die Geschwindigkeitsverteilung der Ionen berechnet, ferner die Dauer, während der ein Ion eine bestimmte Geschwindigkeit hat. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 1049—55. Nov. 1948. Leningrad, Univ., Physik. Inst.)

KIRSCHSTEIN. 131

Ss. E. Frisch und Ju. M. Kagan, *Spektroskopische Untersuchung der Ionenbewegung im Plasma*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1947. E. 1029.) Die Form einiger Linien der Ar-Atome u. der Ionen wird mit einem Interferometer bei Drucken von 0,5 bis 3 mm Hg u. Stromstärken von 60 bis 250 mA im Plasma bestimmt. Die Ionenlinien sind breiter als die Atomlinien; die letzteren ergeben eine „Iontemp.“ von 900 bis 1600° K; Bei Beobachtung der Ionenlinien in Richtung der Linien ermittelt Vff. Temp. von 1300 bis 2600° K; das Maximum liegt bei 1—1,5 mm Hg Druck. Bei Beobachtung senkrecht zur Linienrichtung sind die Linien breiter; es ergeben sich Temp. von 1600—3300° K, die mit abnehmendem Druck monoton ansteigen. Die Ergebnisse werden vom Standpunkt einer Bewegung der Ionen im Plasma diskutiert. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 519—24. Juni 1948. Leningrad, Univ., Physik. Inst.)

WIEDEMANN. 131

N. I. Ionow, *Ionisation der Moleküle KJ, NaJ und CsCl durch Elektronen*. KJ, NaJ u. CsCl wurden in einem Quarztiegel verdampft u. in einer Ionisationskammer durch einen Elektronenstrom von etwa 100  $\mu$ A u. Energien, entsprechend 600 V, ionisiert. Als Elektronenquelle diente ein W-Draht. Der Molekülstrom wurde mit einem Manometer, einem W-Draht von 2300—2400° K, gemessen. Zur Analyse der gebildeten Ionen diente ein Massenspektrometer mit einer 180°-Fokussierung, dessen Auflösungsvermögen rund 1% betrug. Für die Ionen:  $K_2J^+$ ,  $KJ^+$ ,  $K^+$ ,  $J^+$ ,  $Na_2J^+$ ,  $NaJ^+$ ,  $Na^+$ ,  $J^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Cl^+$  sind die Ionisationspotentiale, die Prozesse, durch die sie wahrscheinlich gebildet werden, u. der relative Stromanteil in % in einer Tabelle zu sammengestellt. Zur Eichung diente die Linie  $H_2O^+$  des stets vorhandenen W.-Dampfes. Die Abhängigkeit der Intensität der Linien von der D. des Molekülstroms zeigt, daß die positiven Ionen durch elementare Vorgänge entstehen. Vermutlich liegen daher die Halogensalze auch in der Form  $M_2X_2$  vor. Auch die Abhängigkeit des Ionenstroms von der Energie der Elektronen wurde geprüft; das Maximum liegt bei 40—100 V. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 467—69. 21/1. 1948. Leningrad, Physik. Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

WIEDEMANN. 131

Jerome Rothstein, *Anomalien bei der Einleitung von Kalkathodenentladungen*. Lebensdauerverss. an gesteuerten Impulstatronen mit kalter Kathode zeigten drei Arten von Anomalien des Entladungseinsatzes: Schwankungen der Amplitude (des inneren Spannungsabfalls), Schwankungen (um Zehntel  $\mu$ sec) des Zündzeitverzuges (mehrere  $\mu$ sec) zwischen dem Auslöseimpuls und dem Durchbruch der Hauptentladung, Impulsformverzerrungen, die zumeist gemeinsam auftraten. (Physic. Rev. [2] 73. 1245. 15/5. 1948. Evans Signal Labor.)

LUX. 131

H. W. Berry, *Sekundärelektronenemission durch schnelle neutrale Moleküle und durch Neutralisation von positiven Ionen*. Vf. untersucht die Sekundärelektronenemission einer Ta-Oberfläche unter Beschuß von Ar-, He- u.  $N_2$ -Ionen u. Moll. zwischen 0,5 u. 4 keV. Hierzu wird der Ladungs- u. Impulsaustausch beim Beschuß eines Gases (Druck  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  mm Hg) mit den Ionen des gleichen Gases ausgenutzt. Die stark verlangsamten Ionen werden durch Hilfselektroden entfernt, so daß nur neutrale Atome u. Moll. die Metalloberfläche streifend treffen. (Physic. Rev. [2] 74. 848—49. 1/10. 1948. Syracuse, N. Y., Univ.)

SPEER. 131



**Tetsuya Arizumi und Shin-ichiro Narita**, *Über den Einfluß des Sauerstoffs auf die Oxydkathode*. Messungen des Elektronenemissionsstromes  $J_s$  einer BaO-Kathode als Funktion des O<sub>2</sub>-Druckes  $p$  ( $10^{-7}$  bis  $10^{-3}$  Torr) bei verschied. Temp.  $T$  ergeben eine lineare Änderung von  $J_s$  mit  $p^{-1/2}$  bei geringem  $p$  u. mit  $p^{-1/4}$  bei höherem  $p$ . Die RICHARDSON-Geraden sind linear bei niedrigem, gekrümmt bei hohem  $p$ . Das Verh. kann mit Hilfe der NIXBOERSCHEN Theorie des Halbleiterverh. der Oxydkathode wiedergegeben werden, wenn unter anderen Voraussetzungen  $\rho \cdot D$  (Rauheitsfaktor  $\cdot$  Durchlässigkeitskoeffizient) nahe  $10^{-2}$  angenommen wird. (J. physic. Soc. Japan 3. 356—60. Sept./Dez. 1948. Kobe, Kawanishi Machine Works, Ltd. [Orig.: engl.]

RUDOLPH. 131

**Hazimu Kawamura, Akira Shinohara und Katsuya Takahashi**, *Über die aktiven Zentren der Oxydkathode*. Durch Bedampfen einer (Ba,Sr)O-Schicht mit einer bestimmbar Ba-Menge (von einem Batalum-Getter) u. kurzes Erhitzen der Schicht auf  $940^\circ$  K wird der Emissionsstrom der nichtaktivierten Schicht (bei  $700^\circ$  K)  $i_{30}$  auf  $i_3$  erhöht. Entsprechend der Theorie wächst  $i_3^2 - i_{30}^2$  linear mit der auf diese Weise als Donatoren eingebauten Zahlen von Ba-Atomen. Es ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen Emission  $u$ : Feinkristall. (Ba,Sr)O (a) hat gegenüber (durch Behandlung mit W.-Dampf oder Cl<sub>2</sub>) kernvergrößertem Oxyd (b) ein um  $10^2$  kleineres  $i_{30}$ , aber auch eine diesem Wert entsprechend geringere Anfangsdonatordichte. Die Unterschiede der Austrittsarbeit sind gegenüber den  $i_{30}$ -Unterschieden zu gering (1,15 bzw. 1,36 eV). Bei gleicher Donatordichte wird indessen  $i_{3t}$  für a u. b nahezu gleich. Bei höheren Temp. ( $1200^\circ$  K) ergeben sich  $i_3$ -Abnahmen als Folge des Herausdampfens von Ba aus dem Kristall. Aus der Verdampfungsgeschwindigkeit werden Verdampfungswärme des freien Ba (ca. 2,3 eV für a u. b) u. Bildungswärme für ein Ba durch Dissoziation von BaO (4,4 eV für a, 5,4 eV für b) abgeschätzt. (J. physic. Soc. Japan 3. 301—04. Sept./Dez. 1948. Kawasaki, Kanagawa, Tokyo-Shibauro El. Co. Mazda Res. Labor. [Orig.: engl.]

RUDOLPH. 131

**H. Kehler**, *Über eine Anordnung zur Kathodenzerstäubung und Glümentladung*. Detaillierte Beschreibung und Konstruktionseinzelheiten. Unterdrückung unerwünschter Entladungen durch zweckmäßig dimensionierte Abschirmungen. (Optik 3. 120 bis 123. 1948. Frankfurt-Höchst, Siemens & Halske A.G., Wernerwerk M, Phys.-Techn. Labor.)

PIEFLOW. 311

**Ss. W. Starodubzew**, *Die Elektronenemission dünner B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten bei der Beschießung mit positiven Ionen*. (Vgl. C. 1949. E. 824.) Bei der Beschießung einer durch Aufdampfen stetig verstärkten B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht mit K-Ionen wurde bei der Dicke 2-10<sup>-4</sup> cm ein plötzlicher Anstieg der Stromstärke beobachtet. Als Erklärung wird angegeben, die durch die positive Oberflächenladung aus dem Dielektrikum herausgerissenen Elektronen könnten bei einer gewissen Schichtdicke, die etwa der freien Weglänge der Elektronen in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entspricht, Stoßionisation herbeiführen, so daß die Elektronenemission sprunghaft ansteigt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 765—66. 21/10. 1948.)

KIRSCHSTEIN. 131

**V. A. Bailey**, *Spontane Wellen in Entladungsröhren und in der Sonnenatmosphäre*. Es wurden theor. die ebenen elektromagnet. Wellen untersucht, die in einem stark ionisierten Gas auftreten können, wenn gleichzeitig ein konstantes elektr. Feld  $E_0$  u. ein konstantes magnet. Feld  $H_0$  vorhanden sind. Anwendungen auf Vorgänge in Entladungsröhren u. in der Sonnenatmosphäre. (Nature [London] 161. 599—600. 17/4. 1948.)

v. HARLEM. 131

**J. Thomson**, *Die Dämpfung der totalen Emission*. Der negativen Vorspannung einer Diode ist eine gegenüber der Vorspannung kleine Wechsellspannung überlagert. Unter der Voraussetzung gleicher Austrittsgeschwindigkeit aller Elektronen aus der Kathode kann die Elektronenlaufzeit elementar ermittelt werden, die den Dämpfungsverlauf bestimmt. (Nature [London] 161. 847. 25/5. 1948. Haslemere, Surrey, Admiralty Signal and Radar Establ.)

PIEFLOW. 131

**J. A. Smit und A. J. H. Vendrik**, *Ionisierung von Metaldämpfen in einer Flamme*. Läßt man Tröpfchen von LiCl- und KCl-Lsgg. in einer Flamme verdampfen u. mißt die Intensität der Spektrallinien von Li und K, so ergeben sich immer wesentlich weniger freie Metallatome, als es der ursprünglichen Lösungskonzentration entspricht. Dieser Verlust kann nur durch Ionisierung erklärt werden, u. tatsächlich liefert die SAHA-Gleichung qualitativ befriedigende Übereinstimmung mit der Messung. Theoret. Best. des Temp.- u. Konzentrationsbereichs für bestimmte Lsgg., in denen keine Ionisierung auftritt. (Physica 14. 505—09. Dez. 1948. Utrecht, Phys. Labor. of the Univ.)

PIEFLOW. 131

**Josef Zahradníček**, *Photochemische Wirkungen Maxwellscher Ströme*. MAXWELLSche Ströme durch einen Kondensator (Betriebsdaten:  $10^6$  Volt, einige mA,  $10^2$ — $10^4$

Hertz) bilden ebene Gegenstände, wie z. B. Münzen, Holz, geätztes Glas usf., ab. Die Wiedergabe der Stromverteilung durch den Kondensator erfolgt, soweit die Energie der abbildenden Teilchen  $2 \times 10^{-12}$  Erg, d. h. 1 eV überschreitet, durch eine in den Kondensator eingelegte Photoplatte. Eine Abgrenzung der beobachteten Effekte gegenüber den LICHTENBERG'schen Figuren ist möglich. Das Verf. eignet sich auch für Gegenstände, welche im Röntgenbild oder bei sichtbarem Licht betrachtet, strukturlos bleiben. (Spisy vydávné přírodovědeckou Fak. Masarykovy Univ. [Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk] Nr. 301. 15 Seiten. 1948. Brno, Morava, Masarykova univ., Fysikální ústav.)

STAHL. 132

J. G. Jelatis, *Messung der Dielektrizitätskonstante und des Dipolmomentes von Gasen nach der Frequenzdifferenz-Methode*. Wegen der von verschied. Autoren erhaltenen unterschiedlichen Ergebnisse bei der Messung der DK.  $\epsilon$  nach der Frequenzüberlagerungsmeth. wird diese Meßmeth. einer krit. Betrachtung unterzogen. Vf. kommt hierbei zu dem Ergebnis, daß die Abweichungen voneinander hauptsächlich auf die Vernachlässigung von gewissen Streuungen der verwendeten Stromkreise zurückzuführen sind, u. beschreibt eine App., die solche Fehler weitgehend vermeidet. Hiermit wurden folgende  $(\epsilon - 1) \cdot 10^7$ -Werte für  $0^\circ$  u. 760 mm Hg erhalten: He 692, Ne 1339, Ar 5542 u. O<sub>2</sub> 5325. Ferner wurden mit dieser App. durch Messung der Temp.-Abhängigkeit von  $\epsilon$  folgende Dipolmomente bestimmt: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl (292—359° abs.) 1,98  $\pm$  0,03 u. COS (265—333° abs.) 0,720  $\pm$  0,005. (J. appl. Physics 19. 419—25. April 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technology, Labor. for Insulation Res.)

FUCHS. 132

Eugène Darmais, *Über die Messungen der Dielektrizitätskonstante von Elektrolyt-Lösungen*. Vf. bestimmen den systemat. Fehler, der sich bei einer krit. Betrachtung der bisher angewandten Verf. zur Best. der DK. zeigte. Vor allem wird auf die Arbeit von LATTEY u. DAVIES (Philos. Mag. 12. [1931.] 1111. u. 13. [1932.] 444.) eingegangen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1192—94. 12/4. 1948.)

GEHLEN-KELLER. 132

K. J. Keller, *Über den elektrischen Durchschlag in festen Dielektrika*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Versuchsergebnisse von HIPPEL u. LEE (C. 1942. I. 2496.) über die Temp.-Abhängigkeit der Durchbruchfeldstärke von Mischkristallen von NaCl u. AgCl in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Theorie von FRÖHLICH (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 160 [1937.] 230; C. 1939. II. 3380. u. C. 1942. I. 846.) stehen. (Physica 14. 15—16. Jan. 1948. Arnheim, Holland, Res. Dep. N. V. KEMA.)

W. MAIER. 132

K. J. Keller, *Messung der wahren dielektrischen Festigkeit von Glas*. Es wird gezeigt, daß die üblichen Unters. des dielektr. Durchbruchs von Isolatoren gefälscht werden durch Wärmeeinwirkung. Sie ergeben viel zu niedrige Werte der Durchbruchfeldstärke. Zur Vermeidung der Stromwärme vor dem Durchbruch ist eine Spannungstopp. konstruiert worden, die die Spannungseinv. auf Zeiten von etwa  $10^{-3}$  Sek. beschränkt. Messungen an Thüringer Glas mit dieser App. ergeben unabhängig von Glasdicke u. Elektrodenmaterial eine Durchbruchfeldstärke von 6,2 MV/cm bei Zimmertemperatur. (Physica 14. 475—87. Sept. 1948. Arnheim, Forschungsabt. der KEMA.)

LINDBERG. 132

Heiji Kawai und Masakazu Marutake, *Die Dispersion der Dielektrizitätskonstante von Rochellesalzkristallen bei niederen Frequenzen*. Es wird die DK. von Rochelle-Salz zwischen  $\frac{1}{4}$  u. 1000 Hz. in schwachen Feldern gemessen unter bes. Berücksichtigung von Feuchtigkeitseinflüssen. Oberhalb des CURIE-Punktes wird Dispersion nicht beobachtet, unterhalb desselben werden zwei Dispersionsgebiete gefunden. Das eine, zwischen 10 u. 100 Hz. verhält sich, unabhängig von der Feldstärke, normal, das andere, unterhalb von 10 Hz. ist sehr stark, konnte jedoch quantitativ noch nicht hinreichend erfaßt werden. (J. physic. Soc. Japan 3. 8—12. Jan./Febr. 1948. Tokyo, Inst. of Phys. Res. [Orig.: engl.]

K. L. WOLF. 132

M. G. Gerzenstein, *Dielektrische Verluste in getränktem Papier bei kleinen Feldstärken*. Es wird der Verlustwinkel von imprägniertem Papier für Kondensatoren u. Kabel in Abhängigkeit von der Feldstärke gemessen. Das benutzte Kondensatorpapier hatte eine Dicke von  $10 \mu$  u. war mit gut gereinigtem Mineralöl vom spezif. Widerstand über  $10^{14}$  Ohm·cm bei  $90^\circ$  u. 1 kV/mm Feldstärke getränkt (keine näheren Angaben über Zus. u. Herkunft). Die Kurven für  $\delta\%$ -V steigen für kleine Feldstärken im untersuchten Gebiet ( $55^\circ$ — $88^\circ$ ) erst an (bis etwa 50 V/mm) u. fallen anschließend (bis 1000 V/mm) auf einen für jede Temp. charakterist. Grenzwert, der für  $55^\circ$  0,26 u. für  $88^\circ$  0,61 beträgt u. dem Wert für die übliche Arbeitsspannung der Kondensatoren nahe kommt. Nach 6-monatiger Alterung mit 25 kV/mm tritt ein Anstieg der Verluste auf, wobei die charakterist. Spannungsabhängigkeit derselben grundsätzlich erhalten bleibt. Mit steigender Temp. erhöht sich  $\delta$  nicht nur, sondern es verschiebt sich

außerdem nach kleinen Feldstärken. Bei Imprägnierung mit einer Dipolfl. ergeben sich die gleichen Gesetzmäßigkeiten. Der anfängliche Anstieg des Verlustwinkels wird mit der Zunahme freier Ionen u. der anschließende Wiederabfall durch die Behinderung der verlustbehafteten Ionenschwingungen in den Poren u. Zwischenräumen erklärt. (Электричество [Elektrizität] 1948. Nr. 4. 54—56. April.) SACHSE. 132

P. W. Geld und A. G. Kologrejew, *Die elektrische Leitfähigkeit von festem technischem Calciumcarbid*. Nach dem Erhitzen auf 500° u. höher tritt eine nicht umkehrbare scharfe Herabsetzung des elektr. Widerstandes des festen techn. CaC<sub>2</sub> ein. Infolge verschied. Abkühlungsbedingungen für die einzelnen Teile der CaC<sub>2</sub>-Blöcke zeigt CaC<sub>2</sub> eine deutliche Anisotropie: die äußeren Schichten besitzen einen viel höheren elektr. Widerstand als die inneren. Die beobachtete Erhöhung der Leitfähigkeit ist mit Modifikations-Umwandlungen verbunden, wodurch CaC<sub>2</sub> zum Halbleiter wird. Fl. CaC<sub>2</sub> besitzt eine mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit wachsende Neigung, in einem nicht im Gleichgewicht befindlichen oder durch Zusätze stabilisierten Zustand zu erstarren, für den ein höher spezif. Widerstand charakterist. ist. Die Unterschiede werden nicht durch die chem. Zus. sondern durch die therm. Geschichte der Probe bestimmt. In diesen finden sich veränderliche Mengen allotroper Modifikationen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 600—10. Juni 1948. Uraler Ind.-Inst.) FÖRSTER. 132

Hugh H. Waesche, *Inländische Quellen für piezoelektrischen kristallinen Quarz*. Vf. berichtet über die Bedeutung des piezoelektr. Quarzes während des zweiten Weltkrieges für die amerikan. Armee, ferner über die Verss., die an anderem piezoelektr. kristallinem Material von verschied. Stellen durchgeführt werden, sowohl an natürlichen als auch an künstlichen Kristallen. (Amer. Mineralogist 33. 255—58. März/April 1948. Fort Monmouth, N.J., Signal Corps Engng. Labor.) RÖSING. 133

I. M. Dykman, *Zur Theorie der Photo- und Sekundärelektronenemission aus Halbleiteremittern*. Der Photoeffekt u. die Sekundärelektronenemission an Halbleiterkathoden werden als räumliche Effekte theoret. behandelt. Dabei wird angenommen, daß der Halbleiter ein Ionengitter besitzt, dessen Leitfähigkeit ausreicht, um die emittierten Elektronen nachzuliefern. Die Rechnungen behandeln die innere Kinetik der Emissionsvorgänge, wobei die Abhängigkeit des Emissionsstroms von der Dicke der emittierenden Schicht u. die Wrkg. nichtelast. Stöße der Sekundärelektronen berücksichtigt werden. Es ergibt sich, daß sowohl der Photoeffekt als auch die Sekundäremission nicht nur durch dieselben Gleichungen, sondern auch die gleichen Konstanten wiedergegeben werden können. Dies steht im Einklang mit der Erfahrungstatsache, daß im allg. wirksame Photokathoden auch eine gute Sekundärelektronenemission besitzen. Der spektrale Gang des Photostroms u. seine Abhängigkeit von der Kathodendicke stimmen quantitativ mit den an Sb, Cs-Kathoden beobachteten Werten überein. Die errechnete Abhängigkeit des Photostroms von der Dicke der emittierenden Schicht gilt nur dann, wenn letztere erheblich größer als 10<sup>-7</sup> cm ist (entsprechend der freien Weglänge für elast. Stöße). (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 1426—42. Nov. 1948.) SACHSE. 135

Je. Putzeiko, *Anwendung der Kondensatormethode auf die Untersuchung des inneren Photoeffekts von Sensibilisatoren*. Bei Halbleitern kann der innere Photoeffekt unter Ausschaltung von sek. Erscheinungen nach der Kondensator-Meth. untersucht werden, wobei das Auftreten von Photoelektronen durch die Änderung der Kapazität eines Kondensators registriert wird. Der zu untersuchende Stoff wird als Pulver zwischen isolierende Schichten eines durchsichtigen Materials gebracht u. dann zwischen die Platten eines Kondensators, von denen eine halbdurchlässig sein muß. Belichtet wird intermittierend. Bei einigen organ. Farbstoff-Sensibilisatoren wurde die Photoempfindlichkeit mit monochromat. Licht als Verhältnis der am Kondensator auftretenden Spannung zur einfallenden Lichtenergie bestimmt, die mittels einer Thermosäule gemessen wurde. Als Beispiel ist die Kurve für Pinacyanol (Sensibilisator für das gelbrote Gebiet) wiedergegeben. Sie fällt mit der Absorptionskurve nahezu zusammen. Aus dem Einfl. einer auf einen angelegten Spannung auf den inneren Photoeffekt lassen sich Schlüsse auf dem Leistungsmechanismus in Halbleitern ziehen. Bei Elektronenleitern wird der Photoeffekt verstärkt, wenn die halbdurchlässige Kondensatorplatte (auf der belichteten Seite) negativ ist (ZnO); bei Lückenleitern wird er verstärkt, wenn die halbdurchlässige Platte positiv ist (Phthalocyanin). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 471—74. 21/1. 1948. Opt. Inst.) WIEDEMANN. 135

Yutaka Takagi, Etsuro Sawaguchi und Tersuo Akioki, *Über den Einfluß mechanischer Spannung auf die Dielektrizitätskonstante von Bariumtitanat*. Vf. untersucht den Einfl. eines Druckes auf die DK. von BaTiO<sub>3</sub>-Keramik, im Temperaturbereich

20° bis 170°. Wie theoret. zu erwarten, nimmt mit steigendem Druck (0—750 kg/cm<sup>2</sup>) die DK. ab, besonders stark wird die Spitze der DK. am ferroelektr. CURIE-Punkt erniedrigt. Die Verss. wurden mit 3 kHz u. 70 V/cm durchgeführt. Der paraelektr. CURIE-Punkt wird mit steigendem Druck zu niedrigeren Temp. verschoben. Die dielektr. Sättigung wird durch den Druck verkleinert, die Hysteresisschleifen werden flacher, nach Entlastung werden die alten Kurven wieder erhalten. Transversale Kompression wurde ebenfalls untersucht, hier wurde eine geringfügige Erhöhung der Sättigungspolarisation beobachtet, jedoch ist der Effekt nicht so klar zu erkennen wie im Fall der longitudinalen Kompression, außerdem zerbrach hierbei die Probe häufig. (J. phys. Soc. Japan 3. 270—71. Juli/Aug. 1948. Tokyo, Univ., Sec. Fac. of Eng. [Orig.: engl.] v. HARLEM. 135)

Shizuo Miyake und Ryuzo Ueda, *Über ein Übergangsgebiet der Phasenänderung in Bariumtitanat*. BaTiO<sub>3</sub> zeigt eine Phasenänderung aus dem tetragonalen Gitter in das kub. am CURIE-Punkt (rd. 110°). Eingehendere dilatometr. u. Röntgen-Unters. zeigen nun, daß schon 10° unterhalb des CURIE-Punktes das Umwandlungsgebiet einsetzt. Mit steigender Temp. nimmt das Vol. einer pulverförmigen Probe zunächst linear bis 99° zu, das Vol. bleibt dann fast konstant über 10° u. steigt dann von 110° wieder steil an, in Übereinstimmung mit Messungen von v. HIPPEL u. Mitarbeiter. Messungen mit der Cu-K $\alpha$ -Strahlung der Feinstruktur der DEBYE-Linie der (510)(431)-Reflektion ergaben, daß ab 110° die beiden Hauptspitzen, entsprechend den K $\alpha$ <sub>1</sub> u. K $\alpha$ <sub>2</sub>-Linien der (510)-(431)-Reflektion des kub. Gitters, mit fallender Temp. schwach breiter werden, diese Verbreiterung erreicht ein Max. bei 102°. Bei 98° werden die Linien wieder schärfer, außerdem erscheint außerhalb der beiden Hauptlinien eine weitere Schwärzungsspitze. Bei 86° werden die Hauptlinien wieder scharf u. die kleine Nebenspitze teilt sich in drei Spitzen auf, die den Reflektionen vom tetragonalen Gitter entsprechen. Es wird eine Erklärung hierfür gegeben. Zum Schluß wird noch die Änderung der Gitterkonstanten a mit der Temp. besprochen, diese steigt zunächst etwa parabol. mit der Temp. an u. zeigt dann bei 110° einen scharfen Knick. (J. phys. Soc. Japan 3. 177 bis 179. März/Juni 1948. Kobunji Tokyo, Japan, Kobayashi Inst. of Phys. Res. [Orig.: engl.] v. HARLEM. 135)

W. Je. Laschkarew und K. M. Kossonogowa, *Photoelektromotorische Kräfte in Kupferoxydul*. Es werden die Bedingungen für das Auftreten einer Photo-EMK bei Cu<sub>2</sub>O (vgl. C. 1948. I. 653.) untersucht u. festgestellt, daß das Vorzeichen der Photo-EMK vollständig durch die Bedingungen am Kontaktmetall-Halbleiter bestimmt wird. Die geringste Verletzung der obersten durchsichtigen Metallschicht (Au) durch HNO<sub>3</sub> oder NH<sub>3</sub> führt zu einer starken Verminderung der EMK; wird Schmirgelpulver ganz leicht mit Sämschleider in die oberste Au-Schicht eingedrückt u. dann mit W. abgspült, so zeigt sich ein positiver Effekt bei schwacher u. ein negativer, mit der Zeit verschwindender, bei starker Beleuchtung (Ursache noch ungeklärt). Vff. untersuchen die spektrale Verteilung der EMK bei Proben mit + u. — Photo-EMK. Die Ergebnisse stehen in qualitativem Einklang mit der Theorie. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 927—36. Okt. 1948. Physik. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) AMBERGER. 135

W. Je. Laschkarew, *Die Entstehung der photoelektromotorischen Kräfte in Halbleitern*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird eine ausführliche Theorie der Entstehung der Photo-EMK für Defektelektronen-Halbleiter gegeben u. für schwache Beleuchtungsintensitäten endgültige Formeln gewonnen. Im Rahmen der Theorie wird ein photomagnet. Effekt berechnet u. eine Beziehung zwischen den Konz. der Photoelektronen u. der überschüssigen Defektelektronen gefunden. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 917—26. Okt. 1948.) AMBERGER. 135

W. Je. Laschkarew, *Die „longitudinale“ Photoleitfähigkeit von Halbleitern*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird in linearer Näherung die Photoleitfähigkeit eines Defektelektronen-Halbleiters theoret. für den Fall eines zur Lichtrichtung parallelen oder antiparallelen elektr. Feldes behandelt. Für Vorderrandzellen werden endgültige Formeln angegeben. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 953—61. Nov. 1948.) AMBERGER. 135

W. Je. Laschkarew und K. M. Kossonogowa, *Die „longitudinale“ Photoleitfähigkeit und die photoelektromotorischen Kräfte in Kupferoxydul*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Photoleitfähigkeit von Cu<sub>2</sub>O mit (+) photoelektromotor. Kraft experimentell untersucht u. gezeigt, daß sie in einen durch ein elektr. Feld beeinflussbaren u. einen unbeeinflussbaren Bestandteil zerlegt werden kann. Für den ersteren existiert ein Sättigungsstrom. Es werden die theoret. Vorstellungen der vorst. ref. Arbeit bestätigt u. die Eindringtiefe der Photoelektronen u. ihre Lebensdauer in freiem Zustand abge-

schätzt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 962—69. Nov. 1948.) AMBERGER. 135

Jean Jaffray und Marie-Françoise Beaufort, *Elektrische Leitfähigkeit des Chrom-(III)-oxyds bei wenig erhöhten Temperaturen*. Amorphes u. kryst. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt zwischen Zimmertemp. u. etwa 100° eine mit steigender Temp. mehr oder minder zunehmende Leitfähigkeit in der Größenordnung von Halbleitern. Diese Leitfähigkeit ist offenbar auf adsorbierten W.-Dampf zurückzuführen wie sich aus Verss. mit u. ohne Anschluß von Feuchtigkeit schließen läßt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1345—47. 20/12. 1948.) SCHÜTZ. 135

Ja. I. Frenkel, *Zwischenatomare Kräfte in festen und flüssigen Körpern*. Vf. behandelt die Anziehungs- u. Abstoßungskräfte zwischen den Atomen in metall. u. in dielektr. Körpern u. weist am Beispiel des H<sub>2</sub> u. des He nach, daß die Abstoßungskräfte kinet. Art sind u. von den Atomen im ganzen, nicht nur von den Elektronen, verursacht sind. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 36. 328—37. Nov. 1948.) AMBERGER. 136

E. H. Sondheimer, *Die Theorie der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte in Metallen*. Die mit klass. Berechnungsmethoden aufgestellte Theorie der galvanomagnet. u. thermomagnet. Erscheinungen von SONDHEIMER u. WILSON (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 190. [1947.] 435 wird mit der modernen Metalltheorie ergänzt. Exakte Lsgg. der Gleichungen für den Einfl. eines Magnetfeldes auf die Thermokraft eines Metalls mit zwei sich überlappenden Energiebändern werden für die drei Grenzfälle hoher u. niedriger Temp. u. sehr starker magnet. Felder gegeben, aus denen sich durch Näherungsrechnungen auch eine allgemeine Beschreibung des thermomagnet. Verh. bei allen Temp. u. Magnetfeldern ableiten läßt. Es folgt aus der Theorie, daß die magnet. Thermokraftänderung klein bei niedrigen u. hohen Temp. ist u. bei Zwischentemp. durch ein Maximum gehen muß. Eine Berechnung der Temp.-Abhängigkeit der galvanomagnet. Effekte für den Fall freier Elektronen ergibt, daß der HALL-Koeffizient mit abnehmender Temp. konstant bleibt, die RIGHI-LEDUC-Konstante zunimmt u. die ETTINGSHAUSEN- u. ETTINGSHAUSEN-NERNST-Koeffizienten abnehmen u. bei sehr tiefen Temp. das Vorzeichen wechseln. Für den Fall zweier Energie-Bänder gelten die Voraussagen für freie Elektronen mit Ausnahme von Spezialfällen im allgemeinen auch angenähert. Die Theorie ist ferner imstande, die Abhängigkeit dieser Effekte von der magnet. Feldstärke zu beschreiben. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 193. 484—512. 21/7. 1948. Cambridge, Univ., Trinity Coll.) FAHLENBRACH. 136

J. J. Lander und L. H. Germer, *Über die Brückenerosion elektrischer Kontakte*. I. Mitt. Unter Brückenerosion verstehen die Vff. den Übertritt des Metalls einer Elektrode zur anderen beim plötzlichen Unterbrechen eines Niederspannungsstromes mit reiner Widerstandsleitung. Sie ist eng verknüpft mit der Brückenbildung aus geschmolzenem Metall, die beim Entfernen der beiden Elektroden voneinander eintritt. In der Arbeit werden die grundlegenden theoret. Erkenntnisse u. Gesetzmäßigkeiten behandelt u. experimentelle Messungen über die Vorgänge der Brückenbildung u. über den Metallübertritt beschrieben u. diskutiert. Die Ergebnisse der Messungen der Stromstärke I, der Spannung u. der Maximaltemp. lagen im wesentlichen in den theoret. berechenbaren Grenzen. Danach beträgt der Durchmesser der Kontaktzone zwischen den beiden Elektroden bei der Stromstärke I u. beim F. des Metalls etwa  $1,5 \times 10^{-5} \times I$  cm für Ag, Cu u. Au u. etwa  $7,5 \times 10^{-5} \times I$  cm für Pt u. Pd. Beim Kp. sind die Werte 4 bzw.  $20 \times 10^{-5} \times I$  cm. Durch eine geeignete Vorr. war es möglich, in relativ kurzer Zeit eine so große Anzahl von Unterbrechungen zu erzielen, daß die übergetretene Menge des Metalls mikrographisch u. durch Schattenwurfmikrophotographie geschätzt werden konnte. Es ergab sich dabei, daß pro Unterbrechung ein Metallvol. von etwa  $6 \times 10^{-14}$  I<sup>3</sup> cm<sup>3</sup> von der positiven zur negativen Elektrode überführt wurde. Das sind für Ag, Au u. Cu ungefähr 100% des Vol. der Brücke u. nur 0,5% für Pt u. Pd. Der Betrag an überführtem Metall kann verringert werden durch Erhitzen der negativen Elektrode; dadurch kann sogar das Vorzeichen des Metallübertrittes umgekehrt werden. Es wird versucht, durch theoret. Überlegungen diesen Richtungswechsel zu erklären, sowie die Temperaturverteilung in der Nachbarschaft der Kontaktzone. (J. appl. Physics 19. 910—28. Okt. 1948. Murray Hill, N.J., Bell Telephone Lab.) NIEMITZ. 136

J. J. Lander, *Verwendung einer Elektronenbeugungskamera als Ultraoszilloskop und ihre Eignung für Kontaktionsversuche*. (Vgl. vorst. Ref.) Eine Elektronenbeugungs-App. (50 kV) nach GERMER wurde durch Einbau von Ablenkplatten als Kathodenstrahloszillograph eingerichtet. Fleckbreite  $10 \mu \sim 0,1$  V; Auflösungszeit  $10^{-9}$  Sek. Mit dieser App. wurde die Unters. von Abschaltvorgängen in elektr. Kontakten in

Angriff genommen. Einige Beobachtungen über Kurzzeitbögen ( $\sim 10$  V) bei Öffnung von Au- u. Pt-Kontakten (6 V) werden mitgeteilt u. diskutiert. (J. appl. Physics 19. 1128—29. Dez. 1948.) NIEHRS. 136

Herbert L. Jones, *Eine Elektronentheorie des Halleffektes und der Suszeptibilität*. Im Gegensatz zu der Theorie des freien Elektronengases zur Erklärung der elektr. Leitfähigkeit der Metalle wird eine allg. Übersicht über eine Theorie gegeben, die davon ausgeht, daß die elektr. Leitfähigkeit u. die Wärmeleitung durch die Vermittlung der Valenzelektronen des Atoms zustandekommt. (Oklahoma Engng. Exp. Stat. Publ. 15. Publ. 67. 1—23. März 1948. Engineering Experiment Stat. Stillwater.)

V. HARLEM. 136

F. London, *Über das Problem der Molekulartheorie der Supraleitfähigkeit*. Im Gegensatz zu den Ausführungen von HEISENBERG (vgl. C. 1947. 1548) charakterisiert Vf. die Supraleitfähigkeit nicht als einen Zustand elektron. Gitterordnung im gewöhnlichen Raum, sondern als eine Art von kondensiertem Zustand im Impulsraum; der Impulsvektor soll im gewöhnlichen Raum eine große Reichweite haben. Wahrscheinlich sind die Austauschwechselwirkungen zusammen mit dem COULOMB-Feld der Elektronen für die Kondensation im Impulsraum verantwortlich. Ferromagnetismus u. Supraleitfähigkeit müßten dann als zwei entgegengesetzte Grenzfälle desselben Effektes angesehen werden, je nachdem, ob die mit der Nullpunktenergie konkurrierende Austauschwechselwrg. eine parallele Orientierung der Elektronenspins oder eine Koordinierung des Translationsimpulses bei verschwindendem Gesamtspin hervorruft. (Physic. Rev. [2] 74. 562—73. 1/9. 1948. Durham, N.C. Duke Univ.) GOTTFRIED. 136

M. Désirant und D. Shoenberg, *Der Zwischenzustand von Supraleitern*. 1. Mitt. *Magnetisierung supraleitender Zylinder in transversalen Magnetfeldern*. Spektralreines Sn u. Hg wurden in Kapillaren aus Pyrexglas mit Innenhalbmessern von 17—179  $\mu$  für Sn u. 22—101  $\mu$  für Hg zuerst langsam auf die Temp. des fl. N u. anschließend mit fl. He bis unter den Sprungpunkt abgekühlt. Bei Sn wurde z.T. auch mit gespritzten Drähten von 75  $\mu$  gearbeitet. An diesen Proben wurde im supraleitenden Zustand die Magnetisierungskurve im transversalen (in Einzelfällen auch in longitudinalen) Feld bis etwa 300 Oe u. bei Temp. von 3,49, 3,00 u. 2,13° K für Sn u. 4,05, 3,97, 3,69 u. 2,13° K für Hg gemessen. Diese Kurven wichen mit abnehmenden Halbmesser des Supraleiters immer stärker von der idealen Kurve ab, die für einen unendlichen Zylinder mit größtem Halbmesser zu erwarten war. Dies steht in Einklang mit den Voraussagen der Theorie von LANDAU. Beim Erreichen des Zwischenzustands trat ein starker Abfall der Magnetisierung ein. Gleichzeitig wurde auch das Auftreten eines endlichen Widerstands beobachtet. Auf die Möglichkeit, mit Hilfe der LANDAUSCHEN Theorie die Oberflächenenergie einer Grenzfläche zwischen n. u. supraleitender Phase für die verschied. Meßtemp. abzuschätzen, wurde hingewiesen. Knapp unterhalb des Sprungpunktes wurde das Verh. infolge der durch Verunreinigungen bedingten Streuung desselben uneinheitlich. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 194. 63—79. 28/7. 1948. Cambridge, Univ., Royal. Soc. Mond. Labor.) SACHSE. 137

E. R. Andrew, *Der Zwischenzustand von Supraleitern*. 2. Mitt. *Widerstand zylindrischer Supraleiter in transversalen Magnetfeldern*. (1. vgl. vorst. Ref.) Zwischen 1,5° K u. dem Sprungpunkt wurde der Widerstand dünner Sn- u. Hg-Zylinder mit Halbmessern von  $1,3 \cdot 10^{-3}$  bis  $5 \cdot 10^{-2}$  cm gemessen. Als Ausgangsstoffe dienten: 2 Sn-Proben mit  $< 0,004\%$  Verunreinigung (Fe, Pb, Cu, Bi) bzw. 0,008% (vorwiegend Pb, etwas Cu) u. 2 Hg-Proben (Hilger 10,673 u. 11,023) mit 0,0001% Ag. Aus Sn wurden hergestellt: Drähte durch Ziehen, durch Spritzen durch eine Düse u. durch Füllung von Glaskapillaren. Letztere wurden anfangs mechan. oder durch chem. Ätzen beseitigt, später aber nicht mehr entfernt. Sn-Einkristalle wurden in einem Wadofen ebenfalls in Glaskapillaren gezüchtet. Hg konnte nur in Kapillaren unter Verwendung von Pt-Drähten als Endkontakt unters. werden. Die für das 1. Auftreten eines endlichen Widerstands charakterist. magnet. Feldstärke  $h$  nahm in der von der Theorie von LANDAU vorhergesagten Weise mit abnehmenden Halbmesser zu u. zwar für Sn prakt. unabhängig von der Temp. von 0,54 Hc bei  $5 \cdot 10^{-2}$  cm auf 0,67 Hc bei  $1,3 \cdot 10^{-3}$  cm, sowie für Hg von 0,53 Hc bei  $4 \cdot 10^{-2}$  cm auf 0,60 bei  $5 \cdot 10^{-3}$  cm (Hc = krit. Feld für das Verschwinden der Supraleitung). Die Überschreitung des Wertes 0,5 Hc ist auf das Vorhandensein einer endlichen Grenzflächenenergie zwischen n. u. supraleitender Phase zurückzuführen. Für die Abweichungen gegen frühere Messungen anderer Vff. (MISENER, MANN 1938) werden plausible Erklärungen gegeben. Insbesondere konnte gezeigt werden, daß Widerstand u. magnet. Induktion im Zwischenzustand enger miteinander verknüpft sind als bisher angenommen wurde. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 194. 80—98. 28/7. 1948. Cambridge, Univ., Royal. Soc. Mond. Labor.) SACHSE. 137

E. R. Andrew, *Der Zwischenzustand von Supraleitern*. 3. Mitt. *Theorie des Verhaltens von supraleitenden Zylindern in transversalen Magnetfeldern*. (2. vgl. vorst. Ref.) Wie in den vorausgehenden Arbeiten beschrieben wird, werden ein Schicht- u. ein Fadenmodell herangezogen, wie sie bereits von LANDAU erstmalig vorgeschlagen wurden. Das magnet. Verh. beider Modelle wird theoret. untersucht u. folgende Tatsachen werden qualitativ erklärt: Die verzögerte Ausbildg. des Zwischenzustands, die geringe Abweichung von der Linearität kurz vor u. der sprunghafte Abfall der Magnetisierung beim Einsetzen der Umwandlung u. a. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 194, 98—112 28/7. 1948.) SACHSE. 137

Tokutarō Hirone und Noboru Tsuya, *Über die Theorie der Streuung von Wasserstoff-Atomstrahlen durch ferromagnetische Substanzen*. Vff. zeigen theoret., daß bei einem H-Atomstrahl die magnet. Streuung völlig von der elektr. Streuung überdeckt wird, der Streuungsquerschnitt für elektr. Wechselwrkg. von der Größe  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup> pro Atom ist u. der Streuquerschnitt für einen ferromagnet. Stoff im paramagnet. Zustand rd. 10% größer ist als im unmagnetisierten ferromagnet. Zustand. Wenn das Ergebnis eines Vers. gemäß den Vorschlägen dieser Theorie günstig ausfällt, d. h., wenn die berechnete Differenz der Querschnitte für den ferromagnet. u. paramagnet. Zustand experimentell bestätigt wird, so kann damit das Vorhandensein der ferromagnet. Elementarbereiche auch im unmagnetisierten Zustand bewiesen werden. (J. physic. Soc. Japan 3, 260—64. Juli/Aug. 1948. Sendai, Japan, Tohoku Univ., Res. Inst. for Iron, Steel and other Metals. [Orig.: engl.] v. HARLEM. 137

Noboru Tsuya, *Über die Struktur der magnetischen „90°-Wand“ in ferromagnetischen Kristallen*. Während für die sog. 180°-Wand in ferromagnet. Kristallen bereits eine quantenmechan. Behandlung von BLOCH vorliegt, ist dies für die 90°-Wand noch nicht der Fall. Eine solche Theorie wird jetzt vom Vf. kurz angedeutet. Es ergibt sich eine große Ähnlichkeit mit der BLOCH-Theorie der 180°-Wand. Insbesondere ist auch die Geschwindigkeit einer 90°-Wand-Verschiebung von der gleichen Größenordnung wie die einer 180°-Wand. (J. physic. Soc. Japan 3, 176—77. März/Juni 1948. [Orig.: engl.] v. HARLEM. 137

Tatsuya Katayama, *Über die Verschiebungsgeschwindigkeit der Elementarbereichswände von ferromagnetischen Stoffen*. Vf. gibt eine Theorie für die Verschiebungsgeschwindigkeit der BLOCH-Wände in einem ferromagnet. Stoff. Es ergibt sich, daß nur transversale Gitter-Wellen mit Vektoren der Wellenzahl senkrecht zur Wandoberfläche an der magnet. Wandverschiebung teilnehmen. Die Fortschritungsgeschwindigkeit ist proportional dem Feld H, die Temp. kommt in den Formeln explizit nicht vor. Die Geschwindigkeit ist ferner proportional der Wanddicke. Die Theorie enthält noch viele Vereinfachungen u. Vernachlässigungen, so daß noch nicht alle experimentellen Beobachtungen geklärt werden können. (J. physic. Soc. Japan 3, 202—07. Juli/Aug. 1948. Sendai, Japan, Tohoku Univ., Res. Inst. for Iron, Steel and other Metals. [Orig.: engl.] v. HARLEM. 137

Hiroshi Watanabe, *Ferromagnetismus auf Grund des Modells kollektiver Elektronen*. 1. Mitt. Es wird eine Verbesserung der Theorie des Ferromagnetismus nach dem Modell der kollektiven Elektronen nach STONER gegeben. (J. physic. Soc. Japan 3, 12—18. Jan./Febr. 1948. Sendai, Japan, Tohoku Univ., Res. Inst. for Iron, Steel and other Metals. [Orig.: engl.] v. HARLEM. 137

Noboru Tsuya, *Über die Theorie des Antiferromagnetismus*. Vf. diskutiert das Problem des Antiferromagnetismus auf Grund der Bänder-Theorie von MIYAHARA, wobei angenommen wird, daß die verschied. Typen von Antiferromagnetismus bedingt werden durch die verschied. Typen der Verteilung der Zustandsdichten. So wird es möglich, die Existenz der verschied. Typen von Antiferromagnetismus zu erklären. Ferner gibt die Theorie eine Erklärung, warum die antiferromagnet. Suszeptibilität nicht immer am absol. Nullpunkt zu Null wird. Behandelte Stoffe *CrSb*, *MnO*, *CrO*, *MnS*, *MnSe*, *FeS*. (J. physic. Soc. Japan 3, 161—67. März/Juni 1948. Sendai, Japan, Tohoku Univ., Res. Inst. for Iron, Steel and Other Metals. [Orig.: engl.] v. HARLEM. 137

James Reekie und T. S. Hutchison, *Die Wirkung einer Kaltverarbeitg. auf die magnetischen Eigenschaften reiner Metalle*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1949. II. 21 erschienenen Arbeit. Zusätzlich wird hier eine Erklärung der Ergebnisse durch die Annahme einer Behinderung der freien Leitungselektronen an Stellen beträchtlicher innerer Spannungen durch die Kaltbearbeitung versucht. Die Anwendung der STONERSchen Theorie auf die Suszeptibilität freier Elektronen verschafft ein qualitatives Verständnis für die Tatsache, daß für *Cu* die Kaltbearbeitung zunehmenden Paramagnetismus, für *Al* abnehmenden Paramagnetismus zur Folge hat. (Physic. Rev. [2] 74, 610—20. 1/9. 1948. Toronto, Canada, Univ., Dep. of Physics, u. St. Andrews, Schottland, Univ., Dep. of Physics.) FAHLENBRACH. 137

**Ugo Croatto**, *Ein elektrischer Effekt während der Korrosion von Metallen im Magnetfeld*. Bildet sich beim Angriff eines Metalloids auf ein Metall eine Halbleiterschicht, so tritt in dieser zwischen zwei Punkten, die auf einer Linie liegen, die senkrecht zur Korrosionsrichtung u. senkrecht zu einem Magnetfeld liegt, eine Spannung  $\Delta E$  auf.  $\Delta E = C \cdot H \cdot b/a$  mit  $H =$  magnet. Feldstärke,  $b =$  Entfernung der beiden Punkte,  $a =$  Dicke des Halbleiters in der Korrosionsrichtung. Die Konstante  $C$  kann positive u. negative Werte annehmen u. ist von der Temp. abhängig. Bei der Korrosion von  $Pb$  durch  $S$  bei  $150^\circ$  ergab sich  $C = 1,8 \cdot 10^{-8}$  Volt/Gauß. (Ricerca sci. 18. 626. Mai/Juni 1948. Padua, Ist. di chim. gen.) WIEDEMANN. 137

**S. A. Swiridowa und G. W. Esstulin**, *Magnetische Suszeptibilität von Austenitstahl*. An prismat. Proben von Stahl mit 14,4% Cr, 15% Mn, 2,5% W u. 0,45% C von 3-3 mm Querschnitt u. 27 mm Länge wurde die magnet. Suszeptibilität ballist. bei Feldstärken zwischen 1600 u. 2600 Oe gemessen. Im gehärteten Zustand (von  $1100^\circ$  in W.) besitzt der Stahl nur sehr schwache paramagnet. Suszeptibilität von etwa  $10 \cdot 10^{-6}$ , die auch nach 100std. Anlassen bei  $500-600^\circ$  nur unmerklich ansteigt. Erst nach längerem Anlassen trat eine merkbare Zunahme der Suszeptibilität auf u. zwar um so schneller, je höher die Temp. war. Nach 500 Std. wurde bei  $500^\circ$  etwa der doppelte, bei  $600^\circ$  der 3fache Wert erreicht. Dieser Anstieg ist auf eine unzureichende Stabilität des Cr-Mn-Austenits zwischen  $500$  u.  $800^\circ$  zurückzuführen. Es konnte röntgenograph. gezeigt werden, daß dabei Carbid-Bldg. u. teilweise Phasenumwandlung ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ) eintritt. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 1207-09. Sept. 1948. Moskau, Stalin-Inst. für Stähle.) SACHSE. 137

**O. I. Butler und C. Y. Mang**, *Die Vorherbestimmung der magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer geschichteter Blechpakete bei Hoch- und Audiofrequenzen*. Die Abweichungen, die zwischen den klass. Theorien (HEAVISIDE, THOMPSON, STEINMETZ u. LATOUR) u. den Versuchsergebnissen über das magnet. Verhalten bei hohen Frequenzen bestehen, werden durch Berücksichtigung des Einfl. der Blechdicke sowohl auf die Permeabilität wie auf die Hystereseverluste beseitigt. (J. Instn. electr. Engr., Part II 95. II. 25-37. Febr. 1948. Liverpool, Univ.) FAHLENBRACH. 137

**Charles Guillaud und Roger Bertrand**, *Anfangsmagnetisierung und Koerzitivkraft eines Kobalt-Einkristalls in den leichten und schweren Magnetisierungsachsen*. Mit dem astat. Magnetometer wird zwischen Raumtemp. u.  $-196^\circ$  die Magnetisierung im Bereich kleiner Felder u. bei Raumtemp. die Koerzitivkraft an einem Co-Einkristall in der leichtesten u. schwersten Magnetisierungsrichtung gemessen. Im Bereich der Meßgenauigkeit gilt das RAYLEIGHsche Gesetz:  $J = aH + bH^2$  ( $J =$  Magnetisierung,  $H =$  magnet. Feldstärke). In der leichtesten Magnetisierungsrichtung sind  $a$  u.  $b$  ungefähr gleich 2 u. beide unabhängig von der Temp.  $H_c = 0,55$  Oe. In der schwersten Magnetisierungsrichtung sind  $a$  u.  $b$  stark temperaturabhängig ( $20^\circ$ ;  $a = 0,14$ ;  $b = 0,003$ ;  $-196^\circ$ :  $a = 11$ ,  $b = 0,001$ ). Die Magnetisierung in der schwersten Richtung wird durch Drehprozesse gedeutet. Die berechnete Anisotropieenergie nimmt mit abnehmender Temp. stark zu, die errechneten Werte sind wesentlich größer als die bisher vorliegenden Literaturangaben. Die Magnetisierung bei kleinen Feldstärken in der leichtesten Richtung wird einer Bestätigung von  $180^\circ$ -Wandverschiebungen zugeschrieben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 47-48. 5/7. 1948.) FAHLENBRACH. 137

**C. A. Whitmer, R. T. Weidner, J. S. Hsiang und P. R. Weiss**, *Magnetische Resonanzabsorption in den Chromalaunen*. Ausführl. Wiedergabe der C. 1949. I. 860 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 74. 1478-84. 15/11. 1948. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 137

**David Halliday und John Wheatley**, *Paramagnetische Resonanzabsorption in wäßrigen Lösungen von Mangansulfat*. Resonanzabsorption wurde beobachtet für wss.  $MnSO_4$ -Lsgg. verschied. Konzentration. Bei zunehmender Konz. nimmt die Halbwertsbreite der Absorptionskurve ebenfalls zu. Der Wert des magnet. Feldes für maximale Absorption nimmt mit zunehmender Konz. der  $Mn^{++}$ -Ionen in wss. Lsg. ab. (Physic. Rev. [2] 74. 1724. 1/12. 1948. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 137

**I. G. Schaposchnikow**, *Zur thermodynamischen Theorie der Spin-Spin-Relaxation in Paramagneticis*. Die paramagnet. Relaxation in einem idealen Paramagneticum mit reinem Spin-Magnetismus wird thermodynam. behandelt. Es wird für den Fall des parallelen Feldes sowohl die Spin-Gitter- als auch die Spin-Spin-Relaxation ermittelt. Für die magnet. Suszeptibilität wird ein komplexer Ausdruck abgeleitet u. für den Fall hoher u. niedriger Frequenzen diskutiert. In schwachen konstanten Magnetfeldern scheint die Spin-Spin-Relaxation zu überwiegen. Der Vgl. mit dem Experiment sowie der Fall des senkrechten Feldes wird diskutiert. (Журнал Экспериментальной



и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 533—38. Juni 1948. Kasan, Univ.)

WIEDEMANN. 137

J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz und J. W. Tomlinson, *Die elektrische Leitfähigkeit von Silicatschmelzen: Ca, Mn und Al enthaltende Systeme*. Die elektr. Leitfähigkeit der Systeme  $\text{CaO-SiO}_2$  (mol. Fraktion  $\text{CaO}$ : 0,27—0,60),  $\text{MnO-SiO}$  (mol. Fraktion  $\text{MnO}$ : 0,35—0,77) u.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (mol. Fraktion  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0,01—0,08) wurde in einem Temp.-Gebiet von 1000—1800° bestimmt. In den Systemen  $\text{CaO-SiO}_2$  u.  $\text{MnO-SiO}_2$  wächst die Leitfähigkeit regulär mit dem Anstieg des Metalloxydes; im System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  geht die Leitfähigkeit durch ein Maximum bei einer Konz. von etwa 0,05 mol. Fraktion  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Systeme gehorchen im fl. Zustand gut dem RASCH-HINDRICHSEN-Gesetz. Die Aktivitätsenergie schwankt für die verschied. Systeme in dem ungefähren Gebiet von 10—35 kcal. Die Leitfähigkeit ist in allen Systemen primär ion., u. wahrscheinlich hauptsächlich kationisch. Ein Halbleitfähigkeits-Vorgang kann auch bei hohen MnO-Gehh. im  $\text{MnO-SiO}_2$ -Syst. wirksam sein. In den Systemen  $\text{CaO-SiO}_2$  u.  $\text{MnO-SiO}_2$  ist der Dissoziationsgrad in Ionen wesentlich; im  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Syst. ist er klein u. eine komplexe Verb. tritt auf. Es ist unwahrscheinlich, daß irgendwelche Verb. in der Schmelze als molekulare Einheiten entsprechend den üblichen Formeln existieren. Es ist wahrscheinlich, daß die Komplexbldg. in der Schmelze in einem Konz.-Gebiet, das den Ionenpaaren  $\text{Ca}^{++}\text{SiO}_4^{--}$  u.  $(\text{Mn}^{++})_2\text{SiO}_4^{--}$  entspricht, vergrößert wird. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temp. ist in der Nähe der Schmelzpunkte entsprechend den Phasendiagrammen verwickelt. Eine Leitfähigkeits-Hysterese besteht bei steigender u. abfallender Temperatur. Die Leitfähigkeit in den Systemen  $\text{CaO-SiO}_2$  u.  $\text{MnO-SiO}_2$  schwankt mit der Zus. etwa parallel mit ihrer Dünflüssigkeit. Es wird ein Schema für den Leitfähigkeitsvorgang beschrieben. (Discuss. Faraday Soc. 4. 265—281. 1948. London, Imp. Coll. of Sci.)

HOCHSTEIN. 138

Ja. I. Lichter und Ss. E. Chaikin, *Über den Einfluß schneller Temperatur- und Druckänderungen auf den elektrischen Widerstand eines Elektrolyten*. In einer 0,005 n Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  werden durch Ultraschall der Frequenz 285 KHz rasche Temp.- u. Druckänderungen erzeugt. An die Ag-Elektroden von 0,2 mm Durchmesser im Abstand von ca. 1 mm wird eine Wechsellspannung gleicher Frequenz, aber mit um  $\varphi$  verschobener Phase angelegt. Der sogenannte Detektor-Effekt hängt von  $\cos \varphi$  ab, ferner vom Druck- u. Temp.-Koeff. der elektr. Leitfähigkeit des Elektrolyten. Die Temp. schwankt zwischen 5,5 u. 60°. Wird für den Temp.-Koeff. der stat. bestimmte Wert  $\beta = 2,16 \cdot 10^{-2}$  Grad bei 20° eingesetzt, so ergibt sich für den Druck-Koeff.  $\gamma = 1,07 \cdot 10^{-4}/\text{at}$ . Dispersion tritt nicht auf. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 651—58. Juli 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

WIEDEMANN. 138

Donald Hubbard und Gerald F. Rynders, *Einfluß von Glüh- und anderer Wärmebehandlung auf die  $p_{\text{H}}$ -Empfindlichkeit der Glaselektrode*. Bei Glaselektroden ist die  $p_{\text{H}}$ -Empfindlichkeit nicht von der Wärmebehandlung an sich abhängig, sondern von den hygroskop. Eigg. der Oberfläche. Ein entscheidender Einfl. kommt dabei Kieselgel zu. (J. Res. nat. Bur. Standards 40. 105—12. Febr. 1948. Washington, U. S. Dep. of Commerce, Nat. Bur. of Stands.)

MICHELSSEN. 139

R. P. Mitra und K. S. Rajagopalan, *Titrationen von Hydrogenglimmern*. Fein gepulverte Glimmer, z. B. Muskovit, wurden mit verd. HCl gewaschen u. die gebildeten Hydrosole mit Alkalilauge titriert. Die Kurven der potentiometr. Titrationen zeigten je drei Einbuchtungen, die ebenso wie die ihnen entsprechenden  $p_{\text{H}}$ -Werte, etwas von dem Kation der verwandten Lauge abhingen. Die Lsg., die immer einen niederen  $p_{\text{H}}$ -Wert hatte, als das in ihr gelöste Sol, enthielt etwa soviel Säure, wie der 1. Einbuchtung entsprach. Der Säurewert bei der 2. Einbuchtung entsprach den beim Waschen des Glimmers mit HCl herausgelösten Kationen, während bei der 3. Einbuchtung allein Frage kommenden  $\text{H}^+$  abgesättigt sind. (Nature [London] 162. 104—05. 17/7. 1948. Delhi, Univ., Chem. Labor.)

WERNER H. ALBRECHT. 139

R. P. Mitter und K. S. Rajagopalan, *Über den vermutlich dreibasischen Säurecharakter des Hydrogenglimmers*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit verd. HCl wurde aus feingemahlenem Muskovit der Anteil an K herausgelöst u. der an die Verb. angelagerte H mit NaOH u. KOH (potentiometr. Titration) neutralisiert. Die erste Abweichung in der Titrationkurve erfolgte nahe bei  $p_{\text{H}}$  7,0, die beiden anderen bei 9,0 u. 10,5. Es wird aus diesem Verh. auf einen dreibas. Charakter des Muskovits geschlossen. (J. Indian chem. Soc. 25. 591—92. Dez. 1948.)

K. SEIDEL. 139

W. I. Arabadshi, *Über die Kontaktspannung zwischen Wasser und Eis*. Vf. hält, im Gegensatz zu SIMPSON u. WILSON, als einen Hauptgrund für die Ausbldg. der Gwitterelektrizität die Kontaktspannung zwischen Eis u. W., für die Vf. mittels ein-

facher Elektrometeranordnung  $0,17 \pm 0,025$  V findet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 811—12. 11/5. 1948.) AMBERGER. 140

Vasilescu Karpen, *Die elektromotorische Kraft der Sauerstoff-Konzentrationskette und die Thermodynamik*. Vf. mißt die elektromotor. Kraft einer Konz.-Kette, bei welcher zwei Pt-Drahtelektroden von O<sub>2</sub> bzw. Luft umspült werden. Die gemessenen Werte für dest. H<sub>2</sub>O, 1 u. 5% (Vol.) Säure sind ca. 6,3mal größer als die nach der Formel  $E = RT/4 \cdot \ln(p_1/p_2)$  berechneten Werte. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 767—68. 18/10. 1948.) HELMS. 140

Helmut Jedlicka, *Zur Oxydation der Alkalimetalle im galvanischen Element*. Die Oxydation der Alkalimetalle gelingt im galvan. Element mit K- oder Na-Amalgam-elektrode, die die Metalle in kleiner Konz. enthält. Als Elektrolyt dient Alkalilauge, als Gegenelektrode ein Metalloxyd oder Kohle. Bei konstanter Amalgam- u. Laugenkonz. wird eine konstante Spannung geliefert, die je nach der Gegenelektrode u. Stromentnahme ungefähr 1 bis 2 V beträgt. Der Ah-Nutzeffekt im Element CuO/NaOH/Na-Amalgam ergibt bezogen auf den Na-Verbrauch 80% des theoret. Wertes. Aus einem kg Na werden damit 930 Ah elektr. Energie erhalten. (Angew. Chem., Ausg. A. 60. 282—83. Okt. 1948. Schwenningen/Neckar.) NIEMITZ. 140

R. Ch. Burstein und M. D. Ssurowa, *Einfluß des an Eisen adsorbierten Sauerstoffs auf die Kontaktdifferenz der Potentiale*. An einer Fe-Anode, auf deren Oberfläche genau bestimmte O<sub>2</sub>-Mengen adsorbiert waren, wurde die Austrittsarbeit bei 100—270° gemessen. Sie wird bei 100° am meisten verkleinert bei  $2 \cdot 10^{15}$  Moll./cm<sup>2</sup>, bei 270° bei  $7 \cdot 10^{15}$ ; bei zunehmender Adsorption wird, wahrscheinlich wegen der Bldg. einer Oxydschicht, die Austrittsarbeit immer größer u. übersteigt schließlich den Wert bei reinem Eisen. Das Maximum auf den Kurven Kontaktpotentialdifferenz-adsorbierte O<sub>2</sub>-Menge wird mit steigender Temp. nach größeren O<sub>2</sub>-Mengen verschoben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 75—78. 1/7. 1948.) KIRSCHSTEIN. 140

Giuseppe Bianchi, *Untersuchungen über Entladungserscheinungen an den Elektroden bei sehr hohen Stromdichten*. (Vgl. C. 1950. I. 843.) Die eine Elektrode besteht aus einem Pt-Zylindermantel, die andere aus einer isoliert eingeführten koaxialen Spitze, der gegenüber der Elektrolyt von unten durch eine kleine Öffnung mit 2,4 m/sec einströmt. Vf. trägt die Stromdichte i der 1 mm langen Spitze als Funktion einer (Gleich)Spannung von 0—60 V auf. 1) Spitze aus Pt-Draht von d = 0,02 bis 0,35 mm; Elektrolyt InH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Zimmertemperatur. Es ergeben sich scharfe Maxima: (Spitze als Anode)  $i_{\max} = 664 \text{ A/cm}^2$  bei 26 V für d = 0,02 mm; (als Kathode)  $i_{\max} = 507 \text{ A/cm}^2$  bei 23,5 V für d = 0,02 mm;  $i_{\max} \approx 100 \text{ A/cm}^2$  bei  $\sim 38$  V für d = 0,35 mm; dazwischenliegende Werte von  $i_{\max}$  als Funktion von d hyperbol. abnehmend. 2) Spitze aus verschied. Metallen mit d = 0,35 mm (als Kathode); die Lage des Maximums bei  $\sim 38$  V bleibt annähernd erhalten;  $i_{\max}$  nimmt in der Reihenfolge Sn ( $\sim 150 \text{ A/cm}^2$ ), Pb, Zn, Cu, Fe, Pt ab. 3) bei Wechselstrom (42 p/sec) u. d<sub>pt</sub> = 0,02 mm ergaben 10 V<sub>eff</sub> einen elektr. Bogen zwischen Spitze u. Elektrolyt, während bei Gleichstrom auch bei 60 V kein Bogen auftrat. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 5. 423—27. Dez. 1948. Mailand, Polytechn. Labor. für Elektrochemie.) AMBERGER. 141

M. N. Polukarow, *Ultramikroskopische Untersuchung der Elektrolyse wässriger Kupfersulfatlösungen*. Vf. untersucht die Elektrolyse von 0,01—1,0 n CuSO<sub>4</sub> ohne u. mit geringen Zusätzen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SeO<sub>2</sub> u. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In allen Fällen bildete sich rasch nach Beginn der Elektrolyse eine scharfumrissene Schicht koll. Teilchen im Abstand 0,01 bis 0,015 mm von der Kathodenoberfläche, die sich während des ganzen Versuches als sehr stabil erwies. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1249—58. Juli 1948. Molotow-Univ., Labor. für physikal. u. Kolloidchemie.) AMBERGER. 141

D. M. Tschishikow und B. S. Usstinski, *Elektrochemisches Lösen von Metallsulfiden*. Verss. über ein anod. Lösen der Sulfide von Cu, Ni u. Co in einem sauren Elektrolyten ergaben, daß bei der Stromdichte 100—300 A/m<sup>2</sup> ein Übergang der Metalle in die Lsg. stattfindet (mittlere Stromausbeute 65%) S bleibt in elementarer Form im Anodenschlamm, wodurch eine Spannungserhöhung im Bade bedingt wird. Die Badspannung wächst bei einer 12std. Lsg.-Dauer im Mittel auf das Doppelte. Beim elektrochem. Lösen von Cu<sub>2</sub>S scheiden sich an der Kathode Cu u. H<sub>2</sub> ab. Wenn man dem Elektrolyten CuSO<sub>4</sub> von außen zusetzt, so scheidet sich auf der Kathode nur Cu in Form eines dichten, fein krist. Nd. bei einer Stromdichte von 100 A/m<sup>2</sup> ab. Beim elektrochem. Lösen von Ni- u. Co-Sulfid scheidet sich auf der Kathode nur H<sub>2</sub> ab. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 229—34. Febr. Metallurg. Baikow-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HOSHTEIN. 141

Ja. A. Fialkow und K. Ja. Kaganskaja, *Physikochemische Untersuchung von Systemen, die Jodchlorid oder -bromid und Metallhalogenide enthalten*. 4. Mitt. *Elektrolyse und Ionenüberführung in Nitrobenzollösung*. (3. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. [1946.] 1961.) In den Systemen  $KCl-JCl-C_6H_5NO_2$  u.  $AlCl_3-JCl-C_6H_5NO_2$  wurden die Überführungszahlen der Ionen u. das Verh. bei der Elektrolyse untersucht. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Komplexe von  $KCl$  bzw.  $AlCl_3$  mit  $JCl$  nachstehende Struktur aufweisen:  $K[JCl_2]$  bzw.  $J[AlCl_4]$ . Die Zus. des 1. Komplexes entspricht den Literaturangaben, die Formel für den 2. Komplex wird neu vorgeschlagen. Beide Komplexe können nicht als Polyhalogenide angesehen werden, sondern als Halogenosalze. Im 1. Komplex tritt  $JCl$  als „Halogenanhydrid“ auf, im 2. Komplex das weniger polare  $AlCl_3$ . (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 289—98. Febr. 1948. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)  
V. WILPERT. 141

St. G. Christov, *Über die Quantenmechanik der elektrochemischen Polarisation der Metalle*. Die bei der Abscheidung bzw. Auflsg. eines Ions auftretende Überspannung  $\eta$  wird quantenmechan. behandelt, für den resultierenden Kathodenstrom in Abhängigkeit von  $\eta$  wird eine Beziehung abgeleitet. Für kleines  $\eta$  gilt als Grenzfall  $i = \text{const } \eta$ , für große Polarisation bei tiefen Temp. eine logarithm. Abhängigkeit. (C. R. Acad. bulgare Sci., Sci. mat. natur. 1. Nr. 1. 43—46. Jan./März 1948. Sofia, Univ., Physikal.-chem. Inst.)  
WIEDERMANN. 142

A. Frumkin und J. Bagotskaja, *Die Potentiale fallender Tropfen*. (Vgl. BAGOTSKAJA u. FRUMKIN, C. 1948. I. 17.) Die Theorie von FRUMKIN u. LEVICH (vgl. Acta physicochim. URSS 21. [1946.] 193), die einen Zusammenhang zwischen der Ladung eines in einem viskosen Medium fallenden Hg-Tropfens u. der Fallgeschwindigkeit gibt, wurde durch Messungen der Potentialdifferenzen zwischen mehreren Stellen einer Fl.-Säule aus  $O_2$ -freier  $KBr$ -Lsg. in 1—2% W. enthaltendem Glycerin mittels  $Ag-AgBr$ -Elektroden bestätigt. Die Hg-Tropfen hatten einen Durchmesser von 0,60—0,65 mm. Die Tropfzeit betrug 0,4 Sek., die Fallgeschwindigkeit 1,0—1,2 cm/Sek. Bei einer Viskosität des Elektrolyten von 13 Poise u. einer elektr. Leitfähigkeit von  $4 \cdot 10^{-6}$  wurde zwischen dem oberen u. dem unteren Rande des Hg-Tropfens eine Potentialdifferenz von 0,4 V gemessen. Infolge der tangentialen Bewegung der Oberfläche des fallenden Hg-Tropfens verschieben sich die Ladungen der elektr. Doppelschicht von dem unteren zum oberen Ende des Tropfens u. rufen dadurch eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Tropfenenden hervor. Der absol. Wert des Potentials von fallenden Tropfen nimmt mit wachsender Ladungsdichte zunächst zu, erreicht ein Maximum u. nimmt dann wieder ab. Die Relaxationszeit der elektr. Doppelschicht beträgt in Glycerinlsgg. weniger als  $2 \cdot 10^{-3}$  Sekunden. In wss. Lsgg. ist sie höchstens von der Größenordnung  $10^{-5}$  Sek. oder noch geringer. (J. physic. Colloid Chem. 52. 1—11. Jan. 1948. Moskau, Univ., Academy of Sciences, Inst. of Physical Chemistry.)  
FORCSE. 142

E. Hála, *Quecksilber-Tropfenelektrode in nichtleitenden Medien*. 1. Mitt. *In wasserfreier Essigsäure*. In wasserfreier Essigsäure geben in diesem Mittel lösl. Depolarisatoren polarograph. Wellen, wenn durch Zugabe von Elektrolyten für genügende Leitfähigkeit u. für Entfernung des  $O$  gesorgt wird. Das polarograph. Spektrum ist auf den Bereich von 1,1 V beschränkt. Bei negativeren Potentialen kommt es zu einem steilen Anstieg der polarograph. Kurve, der vermutlich durch  $H$  verursacht ist. Die Gleichung von ILKOVIČ ist mit genügender Genauigkeit auch in wasserfreier Essigsäure gültig, womit die grundlegende Voraussetzung für die quantitative Best. von Depolarisatoren in diesem Medium gegeben ist. Für  $Cd$ -u.  $Tl$ -Ionen wurden die „Diffusionsstromkonstante“ u. die „Diffusionskonstante“ bei 20° in 0,2n  $LiClO_4$  in Eisessig bestimmt. (Chem. Obzor 23. 145—49. 30/10. 1948. Prag.)  
STEINER. 142

G. Ramarao, *Passivität von Mg*.  $Mg$  wird in Luft bei Bestrahlung mit UV-Licht passiv. Verss. mit chem. Trockenmitteln zeigen, daß der mitgeführte Wasserdampf hierfür verantwortlich ist. Wird durch  $P_2O_5$  als Trockenmittel die Ionisierung des Gasstromes erhöht, so verstärkt sich auch die Passivierung. Ionisierter  $H_2$ -Strom beseitigt die Passivität. Die Experimente stützen die Oxyd-Theorie der Passivität. (J. Indian chem. Soc. 25. 243—44. Mai 1948. Heiderabad, Deccan, Osmania Techn. Coll.)  
BRAUER. 143

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

T. S. McRoberts und J. H. Schulman, *Die Bedeutung der Hydroxylgruppe für die Gelbildung von Aluminiumseifen in Kohlenwasserstoffen*. Die durch Einw. von Fettsäuren auf  $Al$ -Alkoholat erhältlichen  $Al$ -Seifen zeigen bei Ausschluß von  $W$ . — im Gegensatz zu in wss. Lsg. durch Einsetzen von Alkaliseifen mit  $Al$ -salzen hergestellten — hohe Lös-

lichkeit in KW-stoffen u. keine Gelbildung. Verfolgt man die Viscosität solcher Seifen (Stearat, Palmitat, Laurat, Capronat, Decanat) in Abhängigkeit vom Geh. an zugesetztem W., so zeigen alle Al-Seifen bei 1 Mol. W. pro Atom Al ein scharfes Maximum. Spreitungssvss. mit Monofilmen ergeben einen Wert von  $19 \text{ \AA}^2$  pro Fettsäure-Mol. u. bestätigen, daß die Al-Verbb. als Di-seifen vorliegen. Die von ROBINSON u. PEAK vorgeschlagene tetraedr. Struktur der Alkoholate wird besprochen u. der Zusammenhalt eines Al-Seifengels in KW-stoffen auf ein Gleichgewicht zwischen OH-Bindungen u. VAN DER WAALSschen Kräften zurückgeführt. (Nature [London] 162. 101—02. 17/7. 1948. Cambridge, Univ.) HENTSCHEL. 160

J. Leicester, *Die Gelatinierung von konzentrierter Schwefelsäure und Oleum*. Durch Zugabe äquivalenter Mengen Borsäure u. Phosphorsäure zu konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Oleum lassen sich schwach opalisierende bis trübe Gele von sog. Borphosphat in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten. Die Erstarrungszeit der Gele nimmt mit steigendem Mol.-Verhältnis  $\text{BPO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  u. steigender Temp. ( $25^\circ$  u.  $100^\circ$ ) ab. Anstelle von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Oleum kann man auch wasserhaltige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (bis zu etwa 82%) verwenden, wobei mit steigendem W.-Geh. die Erstarrungszeiten abnehmen. Beim Verdünnen der Gele mit W. erhält man zunächst einen weißen, zähen Nd. u. weiter eine klare Lsg. der 3 Säuren. Auch das isomorphe  $\text{BAsO}_4$  läßt sich als Gel in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten, doch sind hier höhere Konz. ( $> 1:40$ ) erforderlich. (J. Soc. chem. Ind. 67. 433—34. Dez. 1948. London.) HENTSCHEL. 160

G. Ss. Wodwischenski, *Über den Mechanismus der elektrolytischen Fällung des Nickels*. 5. Mitt. *Entstehungsbedingungen kolloider Lösungen basischer Salze im Elektrolyseprozeß*. (4. vgl. Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. [1947.] 1255.) Die Bld. koll. Lsgg. bas. Salze im Elektrolyseprozeß ist das Resultat der Alkalisierung des kationennahen Raumes. Sie ist das Spiegelbild der potentiometr. Titrationskurve. Vf. zeigt, für welche Fälle der potentiometr. Titration eine ähnliche Kurve erhalten werden kann. Hat sich in einer Salzlsg. das Hydrolysegleichgewicht eingestellt:  $\text{Me}^{n+} + \text{A}^{n-} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Me}(\text{OH})_n + \text{H}_n^+ \text{A}^{n-}$ , so kann durch Zufügen einer Lauge die Entstehungsmöglichkeit für zwei Rkk. geschaffen werden. (1)  $\text{Me}^{n+} + \text{A}^{n-} + n \text{NaOH} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_n + \text{Na}_n^+ \text{A}^{n-}$  (2)  $\text{H}_n^+ \text{A}^{n-} + n \text{NaOH} \rightarrow n \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_n^+ \text{A}^{n-}$ . Entsprechend den Bedingungen (Änderung der freien Energie, Anfangskonz., Reaktionsgeschwindigkeitskonstante u. a.) kann eine dieser Rkk. vorherrschend werden. Ein Zusatz von Lauge wird dann hauptsächlich zu deren Verwirklichung verbraucht werden. Gilt das für die Rk. (1), so wird die zugefügte Lauge keine wesentliche Änderung der Wasserstoffionenkonz. bis zum Ausfällen des Nd. aus der Lsg. hervorrufen. Herrscht die 2. Rk. vor, so werden die ersten, sogar geringen Zusätze von Lauge eine starke Änderung der H-Jonenkonz. hervorrufen. Dem ersten Fall wird eine potentiometr. Titrationskurve entsprechen, deren anfängliches Gebiet parallel zur Konz.-Achse (Koordinaten  $p_{\text{H}}/\text{Konz.}$ ) verläuft. Im 2. Fall wird dieses geradlinige Kurvengebiet fehlen. Um diesen oder jenen Verlauf der Rk. festzustellen, benutzt Vf. die Änderung der freien Energie. Es werden viele konkrete Beispiele für Neutralisationsrkk. unter Benutzung von Standardwerten der freien Energie angeführt. U. a. das Hydrolysegleichgewicht:  $\text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{HCl}$ . Beim Zufügen von NaOH können hier 2 Rkk. stattfinden:  $\text{FeCl}_3 + 3 \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{NaCl}$  und  $\text{FeCl}_3 + 3 \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{NaClHCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ . Die Änderung der freien Energie gibt im 1. Fall 51405 cal., im 2. Fall — 19105 cal. Ein Vergleich zeigt, daß die 1. Rk. vorherrschen wird; die Änderung der freien Energie ist hier 3mal so groß wie bei der 2. Rk. Die potentiometr. Titrationskurve verläuft in ihrem Anfangsgebiet parallel zur Konz.-Achse. Dieser Teil der Kurve entspricht der Bldg. kolloidaler Hydroxydlösung. Es folgen Beispiele u. Kurvenmaterial. Im Einklang mit den theoret. Betrachtungen können sich bas. Ni-Salze im Elektrolyseprozeß nicht bilden. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1095—98. Nov. 1948. Kasan, Chem. Technol. Kirow-Inst., Lehrstuhl für anorg. Chem.) STENBERG. 161

Suzanne Veil, *Über die Doppelfällung von Manganosalzen durch Alkalichromate*. Bringt man auf eine mit  $\text{MnSO}_4$  imprägnierte Gelatine einen Tropfen  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , so erhält man period. Fällungen von  $\text{MnCr}_2\text{O}_7$  u.  $\text{Cr}_2(\text{MnO}_3)_3$  innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen des  $\text{MnSO}_4$  in dem Gel. Ist das Gel arm an  $\text{MnSO}_4$ , dann fällt nur  $\text{MnCr}_2\text{O}_7$ , in rubinroten Ringen aus, die das allgemeine Gesetz der Verteilung befolgen. Ist dagegen das Gel reich an  $\text{MnSO}_4$ , dann fällt nur  $\text{Cr}_2(\text{MnO}_3)_3$  aus: Die breiten schwarzen diffusen Ringe, die den Bichromatringen sehr unähnlich sind, sind mikroskop. leicht auflösbar. Die Verteilung der Ringe folgt nicht mehr dem allg. Verteilungsgesetz. Bei gemeinsamen Auftreten beider Fällungen werden die Manganitringe von den Bichromatringen um-

säumt, deren eigene Verteilung dadurch beeinflußt wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 336—37. 26/1. 1948.)  
GOTTFRIED. 161

Susanne Veil, *Über die an die alkalische Fällung von Bleisalzen geknüpften Periodizitäten*. Die beim Aufbringen eines Tropfens  $Pb$ -Acetat-Lsg. auf mit NaOH imprägnierte Gelatine entstehenden Ringbildungen zeigen deutlich Verteilungsanomalien. Es lassen sich drei gesonderte Ringpartien unterscheiden, in denen der Abstand zwischen den einzelnen Ringen teils groß, teils sehr klein ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich bei diesen Anomalien um Übergänge zwischen verschied. chem. Verbb. handelt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 125—26. 12/7. 1948.)  
GOTTFRIED. 161

Suzanne Veil, *Liesegang-Interferenzen und individuelle Verteilung der Reaktions- teilnehmer*. In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. auch C. 1947. E. 335.) über das Auftreten von zwei Ringsystemen beim Aufbringen eines Tropfens  $AgNO_3$ -Lsg. auf mit  $K_2Cr_2O_7$  bzw.  $K_2CrO_4$ -imprägnierte Gelatine wurde gefunden, daß, wenn man die Ordnungszahlen der Interferenzringe gegen die Quadratwurzel der Abstände graph. aufträgt, eine ausgeprägte Diskontinuität auftritt, wobei die zunächst geradlinige Kurve gegenüber der Abszisse einen konkaven Verlauf nimmt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1603—05. 19/5. 1948.)  
GOTTFRIED. 161

Suzanne Veil, *Über die chemische Saugwirkung von  $K_2Cr_2O_7$  bei der Liesegang-Fällung, seine Prüfung durch Randwirkung und seine Rolle bei der Entstehung der Ringe*. Bei der Fällung von  $Ag_2CrO_4$  in Gelatine werden durch die Saugwirkung von  $K_2Cr_2O_7$  Interferenzringe gebildet. Nach einer Reihe von Ringen tritt Randverzerrung auf, die von der Quadratwurzel der Abstände zwischen den Ringen abhängt. Im Bilde tritt sie 0,5 cm von der Peripherie des  $AgNO_3$ -Tropfens u. 0,6 cm vom Gel-Rand auf. Vf. erklärt den rhythm. Ablauf der Fällung durch das Gegeneinander von Diffusion u. Saugwirkung. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1359—61. 20/12. 1948.)  
NEUHAUS. 161

Per Söltz, *Über Konsistenz und Konsistenzbestimmung*. Zusammenfassender Vortrag über die physikal. Grundlagen u. die Systematik der Konsistenz u. die zur Konsistenzbest. benutzten Geräte. (Kem. Maanedst. nord. Handelsbl. kem. Ind. 29. 37—45. 1948.)  
R. K. MÜLLER. 162

Heinrich Thiele und Hans Lück, *Richtwirkung verschiedener Ionen auf anisotrope Kolloide*. Die früher beobachtete Ausrichtung anisodiametr. Teilchen (vgl. C. 1949. I. 274, 769, 1217) durch verschied. Ionen wird eingehend untersucht u. zwar an  $V_2O_5$ - u.  $Fe(OH)_3$ -Solen. Dazu werden ausgedehnte Reihenverss. mit rund 150 Salzen aus allen Gruppen des Period. Syst. vorgenommen. Die Wertigkeit der richtenden Ionen ist dabei nicht bestimmend, dagegen ist die Äquivalentleitfähigkeit u. damit die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen auf die gerichtete Koagulation der Gele (Ionotropie) von Einfluß. Vf. mißt u. berechnet die Diffusionspotentiale der ionogenen Stoffe, woraus sich eine Beziehung zwischen der Aufladung des Gelrandes, hervorgerufen durch die verschied. Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen, u. dem Vorzeichen der Doppelbrechung ergibt: Durch eine elektrostat. Anziehung oder Abstoßung der schneller wandernden Ionen oder durch eine Aufladung des Gelrandes durch Membranpotentiale werden die kolloiden Stäbchen radial oder tangential ausgerichtet u. dann durch Koagulation in der eingenommenen Lage fixiert. Die hier untersuchten Solo werden radial ausgerichtet, wobei aber auch noch zweifellos andere Faktoren, wie Ladung, Hydratation u. Polarisierbarkeit der richtenden Ionen mitsprechen. (Z. Naturforsch. 3b. 393—402. Nov./Dez. 1948. Köln, Univ., Hyg. Inst., Chem. Abt.)  
JÄGER. 162

O. Scarpa, *Die Thixotropie der Amalgame*. (Vgl. C. 1948. E. 1022.) Die anscheinend homogenen Amalgame, die Flüssigkeiten ähnlich sind, jedoch eine Konz. besitzen, welche höher ist als die der Sättigung, dürfen nicht als übersättigte Lsgg. des im Hg amalgamierten Metalls angesehen werden. Sie stellen vielmehr Suspensionen von mikroskop. oder ultramikroskop. Kristallen des amalgamierten Metalls oder auch kristalline feste Lsgg. oder auch Kristallite intermetall. Zus. in einer Halbflüssigkeit dar; letztere wird dabei als ges. Lsg. aufgefaßt, die bei der Beobachtungstemp. mit den gegenwärtigen festen Phasen im Gleichgewicht ist. Wenn man die Amalgame zerbricht, lassen sich anscheinend homogene u. sehr dünnflüssige Systeme erzeugen, die zusammengesetzt sind aus den Suspensionen der winzigen Kristalle, die aus der Zerstückelung der festen Krusten in der eben erwähnten Fl. stammen. Diese Systeme haben anscheinend tixotrop. Eig., die sich nur substanziell von den typ. tixotrop. Systemen unterscheiden. Vf. bezeichnet sie daher als pseudotixotropisch. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 372—79. April 1948.)  
FALKENHAGEN. 163

L. M. Schtifman, *Elektrokapillar-Kurven des Quecksilbers in Gegenwart polyvalenter Kationen*. Vf. bestimmte die Elektrokapillarkurven von Hg in Lsg. von La-, Al- u. Th-Salzen, um Aufschluß über den Einfl. polyvalenter Ionen auf die Struktur der elektr. Doppelschicht an der Oberfläche der Hg-Elektrode zu erhalten. Die Kurven für AlCl<sub>3</sub> in Konz. von 0,005—0,1 Äquivalent/Liter u. ThCl<sub>4</sub> von 0,005—0,1 Äquivalent/Liter sind wiedergegeben. Sie lassen keine spezif. Adsorption der polyvalenten Kationen an der Hg-Oberfläche erkennen. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung kann auf die Wrkng. des Cl-Anions oder den Elektrolytgeh. überhaupt zurückgeführt werden. Dagegen lassen die in Lsg. von 1,lnKCl, 1,0nKCl + 0,lnAlCl<sub>3</sub>, 1,0nKJ + 0,lnKCl u. 1,0nKJ + 0,lnAlCl<sub>3</sub> aufgenommenen Elektrokapillarkurven ebenso die entsprechenden mit Th-Salzen, erkennen, daß die oberflächenakt. J-Anionen an einzelnen Stellen der Doppelschicht in der Nähe der polyvalenten Kationen bei negativer Ladung der Hg-Oberfläche adsorbiert bleiben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 63. 709—12. 21/12. 1948. Moskau, Lomonosow-Univ., Elektrochem. Labor.) WIEDEMANN. 165

Andrew Gemant, *Messung der Diffusion in Flüssigkeiten mit radioaktiven Spurenelementen*. Es wird eine neue Meth. zur Messung der Diffusionskoeffizienten in Fl. mit radioaktiven Spuren angegeben. Die Versuchsanordnung u. die mathemat. Auswertung werden beschrieben u. die experimentell zu erwartenden Kurven für völlig ruhende u. für gut gerührte Fl. gezeichnet. *Uranylnitrat*lsgg. in W. u. *Dioxan* wurden untersucht. Aus den Diffusionskonstanten wurden mit Hilfe der STOKESSCHEN Beziehung die Molekülradien abgeschätzt. (J. appl. Physics 19. 1160—63. Dez. 1948. Detroit, Mich., Edison Comp., Res. Dep.) E. REUBER. 171

G. M. Pantschenkow, *Zur Berechnung der absoluten Zähigkeit von Flüssigkeiten*. Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität  $\eta$  von Flüssigkeiten kann durch die Beziehung  $\eta = \alpha r^2 M^{-5} \rho^{4/3} T^{1/2} e^{\epsilon/RT} / (1 - e^{-\epsilon/RT})^2$  ausgedrückt werden, wo  $\alpha$  = Konstante, M = Mol.-Gew.,  $\rho$  = Dichte, r = Radius der Moll.,  $\epsilon$  = Bindungsenergie der Flüssigkeitsmoll., ermittelt aus der latenten Verdampfungswärme. Die Beziehung ist bis zu Drucken von 12000 at anwendbar, auch auf Mischungen. Um die absol.  $\eta$ -Werte richtig zu erhalten, muß ein Faktor fs eingeführt werden, der sich aus der Verringerung der Entropie bei der Bldg. der Bindungen ergibt. Er berechnet sich für CCl<sub>4</sub> zu 0,034 u. für Bzl. zu 0,032. Mit diesem Faktor wird bei diesen Beispielen das absol.  $\eta$  in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erhalten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 63. 701—03. 21/12. 1948.) WIEDEMANN. 172

E. L. Lederer, *Zur Ermittlung von Korrekturen bei der Viskosimetrie*. Die Viscositäts-Temp.-Formel von WALTHER u. die Definitionsgleichungen u. Zahlenwerte für die Polhöhen von UBBELOHDE führen zur Aufstellung einer Formel, mit der man jene Korrekturen berechnen kann, die man einem bei einer Standardtemp. ermittelten Viscositätswert hinzufügen oder abziehen muß, um den wirklichen Wert für die Standardtemp. 0°, 20°, 50° u. 500° u. bis zu 1000 Centistokes geeignete Nachschlagetabellen die rasch die erwähnte Korrektur pro Grad Temp. zwischen Standard- u. MeßTemp. aufzusuchen gestattet, mitgeteilt. Ferner wird die Konstruktion eines für prakt. Zwecke geeigneten Nomogrammes beschrieben. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 14. 372—77. Dez. 1948.) HENTSCHEL. 172

Henry R. Jacobs, *Eine neue Behandlungsmethode viskosimetrischer Daten*. Vf. zeigt, daß zwischen den mittels Kapillarröhrenviskosimeter erhaltenen Viscositätsdaten eine interessante Beziehung derart besteht, daß die Extrapolation von jeweils 2 bei verschied. Drucken erhaltenen Daten, durch eine gerade Linie verbunden, für verschied. Fl. zu einem gemeinsamen Punkt führt, dessen Lage abhängig ist von den gewählten Drucken. Diese Beziehung besteht aber nur für sich bei der Messung im Kapillarröhrenviskosimeter n. verhaltende Fl., so daß die Meth. geeignet ist zur Prüfung, ob sich eine Fl. n. verhält. Außerdem erlaubt die Meth., bei n. Fl. aus prakt. einer Messung die ganze Viscositätslinie zu erhalten. (Science [New York] 108. 562 bis 563. 19/11. 1948.) NIEMITZ. 172

Hans Schedling, *Mikroskopische Größenbestimmung von Selenkugeln, deren Radius zwischen  $3 \cdot 10^{-5}$  cm und  $35 \cdot 10^{-5}$  cm liegt*. (Vgl. C. 1950. II. 975.) Es wird die Verfälschung der Durchmesser kleiner Se-Kugeln der Größenordnung  $10^{-5}$  cm durch die mkr. Abb. untersucht u. eine Meth. zur Best. der Größe der Verfälschung u. des wahren Durchmessers beschrieben. Hierbei werden 2 Se-Kugeln von nahezu gleichem Durchmesser mittels der Nadel des Mikromanipulators bis zur Berührung zusammengeschoben, in dieser Stellung im UV photographiert u. die mikrophotograph. Aufnahmen ausgemessen. An Hand der Ausmessung einer Reihe von Se-Kugeln wird die Größe der von 4 Beobachtern gemessenen Verfälschung bestimmt u. untersucht, wieweit eine

Abhängigkeit der Verfälschung vom Durchmesser der Kugeln feststellbar ist. (Acta physica austriaca 2. 13—22. 1948. Wien.) HENTSCHEL. 175

M. M. Dubinin und D. P. Timofejew, *Adsorbierbarkeit und physikalisch-chemische Eigenschaften von dampfförmigen Substanzen*. 2. Mitt. *Gesetzmäßigkeiten im Lichte der Potentialtheorie der Adsorption*. (1. vgl. C. 1948. II. 1387; vgl. auch C. 1947. 983.) An akt. Kohlen verschied. Porengröße werden Dämpfe einiger organ. Substanzen adsorbiert. Der Affinitätskoeff. w der charakterist. Kurven nach der Theorie von POLANYI (Trans. Faraday Soc. 28. [1932.] 316) läßt sich annähernd durch das Verhältnis der Mol.-Vol./V der adsorbierten Stoffe in fl. Form oder der Summenzahlen der äußeren Elektronen der die Dampfmoil. bildenden Atome ausdrücken. Von der Natur des adsorbierten Stoffes unabhängig ist die Gleichung  $a = (w_0/V) - k(T/V^2) \log(p_0/p)$ , die für die Adsorptionsisothermen innerhalb eines breiten Bereichs gilt. Allgemein wird festgestellt, daß die Adsorbierbarkeit nur durch eine Funktion mehrerer physikal. Größen wiedergegeben werden kann u. daß sie auch von der Struktur des Adsorptionsmittels abhängt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 133—43. Febr. 1948.) R. K. MÜLLER. 176

T. D. Smith und R. Bell, *Beziehungen zwischen den Isothermen nach Brunauer, Emmett und Teller und nach Harkins-Jura*. Die von LIVINGSTON (C. 1948. I. 1180) aufgezeigte Beziehung zwischen den Adsorptionsisothermen nach BET u. HARKINS-JURA gilt für den bes. Fall, daß die in der Gleichung der erstgenannten Autoren auftretende Konstante n unendlich groß wird, prakt. gilt dies auch noch für  $n > 5$ . Wie Verss. an hochporösen Aktivkohlen ergeben, ist für  $n < 3$  der Verlauf der  $\log p - 1/v^2$ -Kurven nicht mehr linear. Wenn der mittlere Porendurchmesser unter einer best. Grenze liegt, ist die Gleichung nach HARKINS-JURA nicht mehr anwendbar. (Nature [London] 162. 109—10. 17/7. 1948. Newcastle upon-Tyne, King's-College.) HENTSCHEL. 176

I. W. Petrijanow, P. W. Lissowski und G. L. Natansson, *Gerät zur Messung von Größe und Ladung der Teilchen in Nebeln mittels einer photographischen Oszillationsmethode*. Beschreibung der App. von FUCHS u. PETRIANOW (vgl. C. 1934. I. 2566) zur gleichzeitigen Ausmessung von mehreren Teilchen mit zickzackförmiger Bahn im Schwerfeld u. in einem horizontalen, period. seine Richtung ändernden, dem Betrage nach konstanten elektr. Feld. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1219 bis 1223. Okt. 1948. Physikal.-Chem. Karpow-Inst.) AMBERGER. 180

Domina Eberle Spencer und Selma Malkiel, *Photometrische Untersuchung an Staub*. Die Unters. über die Durchlässigkeit  $\tau$  einer neutralgrauen dünnen Staubschicht in Abhängigkeit von der Zeit t (in Tagen) u. dem Auffangwinkel lassen sich in folgender empir. Gleichung zusammenfassen:  $\tau = \delta + (1 - \delta)e^{0,00740t}$ . Dabei bedeutet  $\delta$  eine mit dem Auffangwinkel  $\Theta$  veränderliche Konstante. Die Ergebnisse werden für die Voraussage über den Einfl. des Staubes auf die Leistung verschied. Beleuchtungskörper unter Benutzung von Leuchtstoff- u. Glühlampen angewandt. (J. Franklin Inst. 245. 339—402. Mai 1948.) HENTSCHEL. 180

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

Linus Pauling und Fred J. Ewing, *Das Verhältnis der Valenzelektronen zu den Atomen in Metallen und intermetallischen Verbindungen*. Die Diskussion zahlreicher der Literatur entnommener Daten führt bzgl. der Zahl N der Valenzelektronen (bestimmt auf Grund eines neuen von der Größe der magnet. Momente ausgehenden Syst. der metall. Valenzen) von Metallen u. bes. von Metallegierungen ( $\gamma$ -Legierungen wie der Ag, Ag<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>, Au<sub>5</sub>Hg<sub>8</sub>, Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>, Ag<sub>31</sub>Sn<sub>8</sub> u. a.,  $\beta$ -Mn-Strukturen wie  $\beta$ -Mn, Ag<sub>3</sub>Al, Cu<sub>5</sub>Si, CoZn<sub>2</sub> u. a.,  $\alpha$ -Mn-Strukturen wie  $\alpha$ -Mn, Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>) zu dem Ergebnis, daß N gut mit der Elektronenzahl, die aus der vollen Auffüllung des BRILLOUIN-Polyeders dieser Strukturen berechnet wurde, übereinstimmt. Ferner wird die Größe des HUME-ROTHERY-Verhältnisses ( $= N/\text{Zahl } N'$  der Atome pro Einheit, wobei z. B.  $N' = 6$  für Cu<sub>5</sub>Sn) im Zusammenhang mit der Struktur (röntgenograph. Daten) diskutiert. 23 Literaturangaben. (Rev. mod. Physics 20. 112—22. Jan. 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) FUCHS. 182

Sven v. Berger, *Röntgenuntersuchungen der Spinellphase im System ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Das Syst. ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde nach der von STRAUMANIS angegebenen asymm. RÖNTGEN-Meth. in Abhängigkeit von Temp. u. mol. Zus. untersucht. Für die Kantenlänge der Elementarzelle des ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ergab sich  $8,405 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , bei dem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichsten Grenzwert der stabilen festen Lsg. ist sie bei Reaktionstemp.  $1000^\circ$   $8,392 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $1200^\circ$   $8,383 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $1400^\circ$   $8,355 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . Entsprechend ist das Grenzmolverhältnis bei diesen Temp. für ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:1,60; 1:1,82; 1:3,08. Der Vergleich von experimenteller u. Röntgen-D. in den Homogenitätsgebieten zeigt, daß die elektr. Neutralität

in dem kub. Gitter durch Hohlraumldg. im Metallatomgitter bei zunehmendem Verhältnis Fe/Zn aufrecht erhalten wird. Aus den Intensitätsbestimmungen ergibt sich  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  als von „normaler“ Spinellstruktur mit 8  $\text{Zn}^{2+}$  i [8f], 16  $\text{Fe}^{3+}$  i [16c] u. 32  $\text{O}^{2-}$  i [32b]. (J. Arvid Hedvall-Festschrift 1948. 31–42. 18/1. Göteborg, Inst. für silikathem. Forschung, Chalmers Techn. Hochschule.) HELMS. 195

**I. I. Kornilow**, *Klassifizierung der Löslichkeit der Elemente in Eisen*. 3. Mitt. *Beschränkte feste Lösungen des Eisens*. (Vgl. auch C. 1950. II. 1915.) Mit Fe bilden alle 11 Elemente (Be, Al, Si, P, Ti, Nb, Mo, Ta, W, Re, U), deren Atomdurchmesser um 8–15% von dem des Fe verschied. sind, beschränkte feste Lösungen. Vf. teilt diese in je 3 Gruppen ein: I. Gruppe Dreieckdiagramm mit geschlossener Spitze (bzw. bei quatern. Lsgg. Tetraeder mit geschlossenem Spitzenraum); II. Gruppe offene Dreieckseite (offene Tetraederkante); III. Gruppe offene Dreieckspitzen (offene Tetraederspitzen). Bei den tern. Lsgg. gehören zu I: Fe–Be–Al, Fe–Be–Si, Fe–Al–Si, Fe–Al–Ti u. andere, Gesamtzahl 78; zu II: Fe–Cr–Al, Fe–Cr–Si, Fe–Cr–Ti, Fe–V–Al u. andere, Gesamtzahl 20; zu III: Fe–Cr–Mo, Fe–V–Mo u. andere, Gesamtzahl 6. Bei den quatern. Lsgg. gehören zu I: Fe–Be–Al–Si, Fe–Be–Al–Ti, Fe–Al–Si–Ti u. andere, Gesamtzahl 286; zu II: Fe–Cr–Al–Si, Fe–Cr–Al–Ti, Fe–V–Al–Ti u. andere, Gesamtzahl 156; zu III: Fe–Cr–V–Al, Fe–Cr–V–Si, Fe–Cr–V–Ti u. andere, Gesamtzahl 13. Als Grenzelemente, deren Atomdurchmesser um mehr als 15% von dem des Fe abweicht, gehören C u. B zu den mit Fe beschränkte feste Lsgg. bildenden Elementen. Es werden typ. Diagramme der einzelnen Gruppen gezeigt. Die Bedeutung der mitgeteilten Systematik für die Chemie der Fe-Legierungen u. die Theorie der Legierungen im allg. wird erläutert. (Известия Академии Наук СССР Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 369–76. Juli/Aug. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. K. MÜLLER. 197

**G. W. Esstulin**, *Anwendung der elektrischen Widerstandsmessung bei der Untersuchung austenitischer Legierungen*. Von verschied. Cr–Ni-Stählen wurde die Änderung des spezif. elektr. Widerstandes infolge Änderung des Austenitgeh. festgestellt. Bei den einzelnen Stahlproben mit verschied. C-Geh. wurde die Änderung des spezif. elektr. Widerstandes in Abhängigkeit von der Alterungsdauer bei verschied. Temp. nach erfolgter Härtung bestimmt. Die Messung des elektr. Widerstandes unterrichtet über die Gefügeumwandlung in austenit. Stählen. (Заводская Лаборатория [Betriebslab.] 14. 1439–44. Dez. 1948. Zentr. Wiss. Forschungsinst. für Eisenmetallurgie.) VOLLENBRUCK. 197

**Angela H. A. Penny**, *Eine theoretische Bestimmung der elastischen Konstanten von Eis*. In Anlehnung an das von BARNES (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 125. [1929.] 670) gegebene Modell des Eises wurde ein vereinfachtes Modell des Eiskristalls zugrunde gelegt. Durch Anwendung der Symmetrioperationen dieses Modells auf die dynam. Matrix u. unter der weiteren Annahme, daß die Tetraeder der O-Atome, die das Gitter aufbauen, regulär sind, wurde nach einer weiteren Symmetrietransformation auf eine kleinere Zelle des Kristalls die Anzahl unabhängiger Konstanten auf zwei reduziert. Die elast. Konstanten ergaben sich dann aus diesen zwei Atomkonstanten. Die Atomkonstanten wurden aus zwei der experimentell bestimmten elast. Konstanten von polykristallinen (quasiamorphen) Eis berechnet. Hieraus konnten die elast. Konstanten von Eiskristallen zu  $C_{11} = 15,2$  (in  $10^{10}$  Dyn/cm<sup>2</sup>);  $C_{12} = 8,0$ ;  $C_{13} = 7,0$ ;  $C_{33} = 16,2$  u.  $C_{44} = 3,2$ . bestimmt werden. (Proc. Cambridge philos. Soc. 44. 423–39. Juli 1948. Edinburgh, Univ.) GOTTFRIED. 200

**B. M. Axilrod und J. J. Lamb**, *Dehnungseigenschaften von gewalztem Silberchlorid*. An einer aus einem Einkristall durch Walzen gewonnenen AgCl-Platte wurden bei 25° u. bei 93° Dehnungsverss. gemacht. Durch Tempern bei 200° wurde die Dehnungskraft bei 25° um etwa 75% u. die Dehnung auf etwa das Doppelte des ungedehnten Materials erhöht. Ein Einfl. auf die Durchlässigkeit im Ultrarot bei geringer Beanspruchung konnte nicht festgestellt werden. (J. appl. Physics 19. 213–16. Febr. 1948. Washington, Nat. Bur. of Stand.) WERNER H. ALBRECHT. 200

## B. Anorganische Chemie.

**H. J. Barber und W. R. Wragg**, *Eine bequeme Darstellungsweise von wasserfreiem Hydrazin*. Wasserfreies Phthallydrazid (I) bildet mit Hydrazin ein Salz, das beim Erhitzen im Vakuum wasserfreies  $\text{N}_2\text{H}_4$  abspaltet.

Versuche: 25 cm<sup>3</sup> wss.  $\text{N}_2\text{H}_4$  (50 Vol.-%) wurden zu einer Suspension von 14,7 g Phthalimid in 178 cm<sup>3</sup> kochendem A. gegeben u. 6 Std. gekocht. Nach Abkühlen auf 0° wurde filtriert u. mit A. gewaschen. Trocknen bei 25° u. 25 Torr über KOH; 17,5 g



$N_2H_4$ -Salz des I,  $N_2H_4 \cdot C_8H_8O_2N_2$  oder 48,6 g I wurden bei  $90^\circ$  in  $292 \text{ cm}^3$  wss.  $N_2H_4$  (16 Vol.-%) gelöst, filtriert u. in  $800 \text{ cm}^3$  A. eingerührt. Dann wie oben; 43 g  $N_2H_4$ -Salz des I, F.  $340-44^\circ$ . — 0,2 g des Salzes werden 30 Min. mit  $25 \text{ cm}^3$  konz. HCl gerührt. Es wird durch eine Glasröhre filtriert u. mit  $5 \text{ cm}^3$  konz. HCl u. dann mit  $20 \text{ cm}^3$  W. gewaschen. In den Filtraten wird  $N_2H_4$  nach der Jodatmeth. von KOLTHOFF (J. Amer. chem. Soc. 46. [1924.] 2009) bestimmt. — Die Dest.-App. bestand aus einem badgeheizten Dest.-Schliffkolben, der mit einer U-förmigen Vorlage verbunden war, die während des Evakuierens entfernt werden konnte. 9,7 g  $N_2H_4$ -Salz des I wurden im Kolben mit Glaswolle bedeckt u. bei 0,01 Torr langsam bei  $180^\circ$  erhitzt. In der mit Aceton- $CO_2$ -Schnee gekühlten Vorlage sammelten sich 1,47 g  $N_2H_4$  von 99,5% Reinheit, F.  $1,4^\circ$ . (J. chem. Soc. [London] 1948. 1458. Sept. Dagenham, Essex, May & Baker Ltd.) LEHMSTEDT. 243

Julian R. Goldsmith, *Isomorphie-Erscheinungen bei den Meliliten*. Experimentelle Bestimmungen haben gezeigt, daß  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  teilweise feste Lösungsreihen mit  $Ca_2Al_2SiO_7$  (künstlicher Gehlenit) bildet. Eine Substitution von Al für Ca ist vorhanden, was bisher bei Silicaten unbekannt war u. als unwahrscheinlich galt wegen der beträchtlichen Größenunterschiede der beiden Ionen. Der Na-Geh. der Melilithe wurde ebenfalls untersucht, u. man fand, daß 15% des hypothet. Moleküls  $Na_2Si_2O_7$ , in die feste Lsg. mit dem Gehlenit gelangen kann. Es gibt keine feste Lsg. dieses Na-Gliedes mit Äkermanit ( $Ca_2MgSi_2O_7$ ). Daher enthalten die künstlichen Melilithe weniger als 15%  $Na_2Si_2O_7$ , der absol. Geh. nimmt ab mit dem Anwachsen des Äkermanit-Geh. der Mischkristalle. Die Tatsache, daß einige veröffentlichte Analysen von natürlichen Meliliten einen größeren Na-Geh. (über 5,44%  $Na_2O$ ) zeigen, als man infolge des bestimmten Maximums von 15%  $Na_2Si_2O_7$  (3,85%  $Na_2O$ ) berechnet hat, zeigt an, daß eine noch sorgfältigere Unters. von natürlichen Meliliten ratsam wäre. (Amer. Mineralogist 33. 197. März/April 1948. Chicago, Ill., Univ. of Chicago.)

RÖSING. 261

J. Zawadzki und J. Gottlieb, *Über die Zersetzung des Aliths*. Nach Unterss. mit sehr reinem  $3CaOSiO_2$  folgern Vff., daß  $3CaOSiO_2$  bei  $1900^\circ$  keiner Zers. ausgesetzt ist, daß es sich aber wohl andeas unterhalb oder in der Nähe des F. verhält. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur. Sér. A 1940/46. 32—34. Jan./Dez. 1948. Warschau, Polytechn., Dep. Inorg. Technol.) PISTOR. 261

Phanindra Nath Mukherjee und H. N. Das-Gupta, *Verflüchtigung des Phosphors in Form von Halogeniden*. (Vorläufige Mitt.) Ca-Phosphat in Form von Knochenasche mit 32,8%  $P_2O_5$ , Holzkohle mit 80% C u. Quarzpulver mit 99%  $SiO_2$  wurden fein gemahlen getrocknet u., in verschied. Verhältnis gemischt, in einem Quarzrohr durch Durchleiten von trockenem  $Cl_2$  oder HCl bei  $950^\circ$  behandelt. Die entwickelten Dämpfe, von denen sich nur ein Teil als teigige Masse ( $PCl_5 + POCl_3$ ) in den Vorlagen, deren letzte durch ein  $CaCl_2$ -Rohr geschützt war, abschied, wurden in W. oder mit  $HNO_3$  angesäuertem W. adsorbiert. Bei 2std. Dauer stieg ohne Quarzpulver die  $P_2O_5$ -Verflüchtigung mit zunehmendem C-Geh. bis maximal 14% (HCl) bzw. 17% ( $Cl_2$ ) aus einer Mischung von je 5 g Ca-Phosphat u. Holzkohle u. wurde durch Zugabe von Holzkohle wesentlich gesteigert bis auf 46,5% (HCl) bzw. 52% ( $Cl_2$ ) aus je 3,6 g Ca-Phosphat u. Holzkohle u. 2,8 g Holzkohle, bei Verlängerung der Rk.-Dauer auf 3 Std. erhöhte sich die Ausbeute aus der letzten Mischung auf 52% bzw. 59%. (J. Indian chem. Soc., ind. News Edit. 11. 47—50. 1948. Calcutta, Univ., Coll. of Sci. & Technol., Dep. Appl. Chem.)

METZENER. 264

F. Halla, L. Egartner und R. Weil, *Metallabscheidung unter Mitwirkung von Mischkristallbildung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 384 referierten Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 155—62. 1948. Wien, TH, Inst. für physikal. Chem.) HERR. 270

I. W. Borisewitsch, *Tensimetrie des künstlichen Hydrargyllits*. Die 3std. Entwässerung von künstlichem Hydrargyllit erfolgte im Mikrotensimeter. Die bei  $190^\circ$  beginnende u. bei  $210^\circ$  beendete Entwässerung bis zu einem Gewichtsverlust von 29% führte zum Monohydrat, das bei weiterem Erwärmen weiter entwässert u. bei  $460^\circ$  die letzten 5% W. verlor. Wurde die Erwärmung bei  $190^\circ$  unterbrochen u. die W.-Dämpfe abgepumpt, dann entwichen bei 1,5 mm Hg weitere 19,8% W., begleitet von einer spontanen Erhöhung der Temp. um  $8-10^\circ$ . Die W.-Abscheidung in 2 Stufen bei  $190-210^\circ$  zeigt die verschied. Bindungsfestigkeit im Mineralgitter an. Die Wärmefreisetzung ist wahrscheinlich durch den Gitterumbau beim Übergang des Gibbsite in Böhmite bedingt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 60. 861—63. 11/5. 1948. Inst. für geol. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG. 294

Barun Chandra Halder und Sukumar Banerjee, *Colorimetrische Studien an dem Eisen(III)-Thiosulfat-Komplex*. Die colorimetr. Unters. des bei Rk. von  $FeCl_3$ -Lsg.

mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. entstehenden tiefvioletten Komplexes führte zu der Formel  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ . Mit der Meth. der kontinuierlichen Änderungen von Job (Ann. Chimie [10] 9. [1928.] 113) wurde die Beständigkeitskonstante des Komplexes bei 24–26° zu  $k = 2,22 \cdot 10^{-3}$  bestimmt. (Proc. nat. Inst. Sci. India 14. 1–12. Jan. 1948. Calcutta, Coll. of Sci.)

WOLFGANG WALTER. 354

**Abani K. Bhattacharya**, *Untersuchungen über die Bildung von Eisen(III)-arsenit und Eisen(II)-arsenat*. 1. Mitt. *Qualitative Untersuchungen über die Reaktion zwischen Eisen(III)-chlorid und Natriumarsenit*. Vf. untersucht die Rk. in wss. neutralisierter u. aurer Lösung. Auf Grund der Verss. kommt Vf. zu dem Schluf, daß die Rk. zwischen  $\text{FeCl}_3$  u.  $\text{NaAsO}_2$  über mehrere Stufen verläuft. Die Gesamttrk. in wss. Phase soll nach  $6\text{FeCl}_3 + 18\text{NaAsO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{AsO}_2)_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 + 13\text{HAsO}_2 + 18\text{NaCl}$  verlaufen, während  $\text{FeCl}_3$  in neutralisierter  $\text{NaAsO}_2$ -Lsg. wahrscheinlich nach  $7\text{FeCl}_3 + 6\text{NaAsO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{AsO}_2)_3 + \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 + 6\text{NaCl} + 3\text{FeCl}_2 + 9\text{HCl} + \text{H}_3\text{AsO}_4$  reagiert. Als wesentliche Faktoren für die Bldg. von  $\text{Fe}(\text{AsO}_2)_3$  sieht Vf. die Redox-Rk. zwischen den Reaktionspartnern, die H-Ionen-Konz., die hydrolyt. Spaltung u. die Adsorptionseffekte an. (J. Indian chem. Soc. 25. 47–50. Jan. 1948. Agra, Agra Coll., Chem. Labor.)

PLUST. 354

**Priyadarajan Rây und Rabindra Kumar Dutt**, *Komplexverbindungen von Biguanidin mit 3-wertigen Metallen*. 13. Mitt. *Ampholytische innermetallische Kobaltkomplexe mit Naphthylbiguanidin-o-Sulfosäure und Phenylbiguanidin-p-Sulfosäure und deren Salze*. (12. vgl. RÂY u. MAJUMDAR, C. 1946. II. 340.) Von den 2 möglichen Stereoisomeren des oktaedr. ampholyt. Co-Komplexes mit o-Naphthylbiguanidin-o-sulfosäure bzw. Phenylbiguanidin-p-sulfosäure konnten Vf. nur eine Form isolieren. — *Cobalt(III)-naphthylbiguanidin-o-sulfosäure* (I),  $\text{Co}(\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{NapBig})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NapBigH} = 1$  Mol. Naphthylbiguanidin,  $\text{PhBigH} = 1$  Mol. Phenylbiguanidin.) braune Kristalle, wenig lösl. in W. u. verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , leicht lösl. in Ätzalkali. Darst.: Zur Lsg. von  $\text{NapBigSO}_3\text{H}$  in überschüssigem warmem konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$   $\text{CoCl}_2$ -Lsg. hinzugeben, danach  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; Mischung filtrieren, durch die heiße Mischung 24 Stdn. Luft leiten; nach dem Austreiben des  $\text{NH}_3$  fällt I aus. — *Kalium-Salz* von I,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{SO}_3\cdot\text{NapBig})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , braune Kristalle, sehr leicht lösl. in W., alkal. Rk. gegen Lackmus. Darst.: aus eingeeengter Lsg. von  $\text{Co}(\text{SO}_3\text{HNapBig}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in mäßig konz.  $\text{KOH}$  Ausfällung des K-Salzes von I mit A. in der Kälte; Umfällung mit A. — *Natrium-Salz* von I,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{SO}_3\text{NapBig})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Eigg. ähnlich u. Darst. analog dem K-Salz. — *Kalium-cobaltiphenylbiguanidin-p-sulfonat*,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{SO}_3\text{PhBig})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , leicht lösl. braunes Pulver; Darst. analog dem K-Salz von I. — *Natrium-cobaltiphenylbiguanidin-p-sulfonat*,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{SO}_3\text{PhBig})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Eigg. u. Darst. analog dem Na-Salz von I. (J. Indian chem. Soc. 25. 589–90. Dez. 1948. Calcutta, Univ., Coll. of Science, Inorgan. Chem. Labor.)

ERIKA HAAS. 355

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**D. P. Sserdjutschenko**, *Über zwei Ferrochlorite. Ferroamesit* aus Süd-Timan ist nach  $N_g$  entwickelt u. zeigt grades Auslöschcn; deutlicher Pleochroismus: dunkelgrün (nach  $N_g$  u.  $N_m$ ) hell grünlichgelb (nach  $N_p$ ); Konstanten  $N_g = N_m = 1,640 \pm 0,002$ ;  $N_p = 1,632 \pm 0,002$ ;  $2V = + (3-4^\circ)$ . Zus.:  $(\text{OH})_8(\text{Fe(II)}, \text{Mg})_4(\text{Al}, \text{Fe(III)})_4\text{Si}_2\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Der *Ferrostrigovilit* ist schwach pleochroit.:  $N_g$  grün,  $N_p$  grünlichgelb, Entw. nach  $N_g$ , grades Auslöschcn;  $N_g = N_m = 1,666 \pm 0,002$ ,  $N_p = 1,656 \pm 0,002$ ;  $2V = -(5-7^\circ)$ . Aus der Schwerfraktion (0,25–0,01 mm) wurden durch Kochen mit 2%ig.  $\text{HCl}$  u. Bearbeitung mit 5%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. 30,7 Gew.-% Chlorit erhalten. Die chem. Zus. ergab die Formel:  $2(\text{Fe(II)}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe(III)})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Für die isomorphe Strigovitreihe ergibt sich die allg. Strukturformel:  $[\text{R}^{++}, \text{R}^{+++2/3}]_{3,45} [(\text{OH})_{8-2p}\text{Op}] [(\text{Si}_{3-1}\text{Al}_{0-3})\text{O}_{10}]$ . (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 60. 433–36. 21/4. 1948.)

v. WILPERT. 372

**Aurelio Serra**, *Bemerkungen über die chromogenen Prinzipien der gefärbten Mineralien*. (Vgl. C. 1947. E. 658.) Bei Fluorinen hängt die violette u. grüne Färbung vom Geh. an Mn oder  $\text{Fe}^{2+}$  ab. Die spektroskop. Unters. von teilweise blaugefärbtem Steinsalz zeigt von chromogenen Bestandteilen neben Fe u. Mn vor allem Cu; auch die mikrochem. u. elektrolyt. Prüfung bestätigt, daß vermutlich  $\text{Cu}^{2+}$  die Ursache der Blaufärbung ist. (Ricerca sci. 18. 1059–60. Aug./Sept. 1948. Sassari, Univ., Ist. Min.)

R. K. MÜLLER. 378

**W. Siegl**, *Glastuff in der oberbayrischen Molasse und seine Beziehung zur Bleicherde*. Die Entstehung der bayr. Bleicherden wird meist als eine Zers. von Gneis- u. Granitgesteinen unter gleichzeitiger Kaolinisierung u. Bldg. von Mg- u. Al-Kolloiden angesehen. Die westlich des Nördlinger Ries vorkommenden Bleicherden verdanken nach

Prüfung der Analysen, ihrer Umrechnung auf Trockensubstanz u. nach Vergleich mit andern ähnlichen Prodd. ihre Entstehung wahrscheinlich rhyolith. Aschenmaterial, dessen Förderung in zeitliche Verbindung mit dem benachbarten Vulkanismus des Rieses gebracht wird. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mh., Abt. A 1945—1948. 77—82. ausgegeb. 1948. Leoben.) ZEDLITZ. 378

A. F. Frederickson, *Einige Mechanismen für die Fixierung von Uran in gewissen Sedimenten*. Der relativ hohe U-Geh. gewisser Sedimente wird durch die Adsorption von  $UO_2^{2+}$ -Ionen, nicht durch die Ggw. von Uranmineralien verursacht. Es besteht bei verschied. Sedimenten ein enger Zusammenhang zwischen U-Geh. u. der Fähigkeit zum Basenaustausch. Die Anreicherung von U in Gesteinen, die organ. C enthalten, wird auf den Einbau von  $UO_2^{2+}$  zwischen die Schichten des Graphitgitters zurückgeführt. (Science [New York] 108. 184—85. 20/8. 1948. St. Louis, Washington Univ., Dep. of Geology.) G. HERRMANN. 378

H. Hirschi, *Radioaktivität und ihre Erscheinungen am Mittagfluhgranit, eine randliche Intrusion im Aaremassiv bei Guttannen*. Vf. hat aus der Randzone des Mittagfluhgranits systemat. eine große Anzahl von Gesteinsproben gesammelt u. durch zahlreiche, genaue elektrometr. Messungen ihre radioaktiven Effekte ermittelt. Diese Gesteine sind die radioaktivsten, die bisher in der Schweiz gefunden wurden. In den sauren Eruptivgesteinen treten Elemente auf (z. B. Be, Li, B u. a.), die durch energiereiche, radioaktive Strahlen leicht zu Kernstrahlungen angeregt werden können. Bes. in den kalireichen Gesteinen wird durch radioaktive Vorgänge laufend latent aufgespeicherte Strahlungsenergie freigemacht. Die hohe Ionenkonz. an der Oberfläche stark radioaktiver Gesteine eröffnet wichtige u. interessante Ausblicke für die Meteorologie, Klimatologie, Therapie u. für die Biologie der Pflanzen. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 28. 509—17. 1948. Erlen.) RÖSING. 378

H. M. E. Schürmann, *Massengesteine aus Ägypten*. 12. Mitt. *Die Radioaktivität einiger Gesteinsproben*. (11. vgl. SCHÜRMAN, Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Abh., Abt. A 79. [1945.] 273.) Die Radioaktivitätsbest. wurden in 2 Ionisierungskammern in Ausgleichschaltung durchgeführt. Eine Trennung zwischen Ra- u. U-Strahlen war experimentell nicht möglich, jedoch ließ sich der Ra-Geh. mit Hilfe eines Umrechnungsfaktors annähernd ermitteln. In einer nach dem Gesteinsalter geordneten Tabelle wird das Ergebnis für etwa 50 Proben bekanntgegeben. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Abh., Abt. A 79. Nr. 3. 471—76. 1948. Haag, Holland.) ZEDLITZ. 378

Joachim Schroeter, *Frühe Beiträge zur Erforschung der alpinen Kluftmineralien*. Historischer Überblick bes. über alle schweizer. Kluftmineralien. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 28. 215—21. 1948. Zürich.) RÖSING. 380

Ja. Ja. Jarshemski, *Cölestin in den Kambriumablagerungen im Angar-Gebiet*. An der über der salzföhrnden liegenden Kambriumschicht im südöstlichen Randgebiet der Sibir. Plattform untersuchte Vf. die Reihenfolge in der Ausscheidung der wichtigsten Halogenkomponenten zu verschied. Zeitpunkten der Salzanreicherung. Aus der mineralog. Zus. der Sedimente in der Phase der Entsalzung bzw. Versalzung der Lagunen geht hervor, daß die Entstehung der Kambriumschicht über der salzföhrnden Schicht im Angar-Gebiet mit jener Phase zusammenfällt, die durch die allmähliche Änderung der Bedingungen für die Anreicherung von Halogenablagerungen bei allmählicher Salzverarmung gekennzeichnet ist. Das Auftreten von Cölestin (I) ist an die Dolomitgesteine gebunden. I ist demnach ein wichtiger paleograph. Indikator für das Eindringen von Meereswasser in die Lagunen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 60. 281—84. 11/4. 1948. Allunions-Forschungsinst. für Halurgie.) LEVTAJ. 380

A. M. Kusnetzow und N. A. Ignatjew, *Über linsenförmige Gipsbildungen im Dolomit des unteren Rotliegenden von Lewschino*. Die Gipslinsen finden sich im hellen u. dunklen Dolomit, außerdem Fasergips-Adern zwischen den Linsen. Gesamtgipsgeh. im hellen Dolomit 33. im dunklen 22%. Die Bldg. der Gipslinsen im Dolomit erfolgte wahrscheinlich bei der Diffusion von  $MgSO_4$  in das abgesetzte disperse  $CaCO_3$ . (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 63. 433—36. 1/12. 1948. Molotow, Gorki-Univ.) v. WILPERT. 380

A. O. Rosenzvit, *Magnetitskarne der Stadt Jakutsk*. Vf. bespricht die im Gebiet der Stadt Jakutsk vorkommenden Trappen u. die sie begleitenden Magnetitskarne unter Berücksichtigung der dort beobachteten magnet. Anomalien. Auf Grund der geophysikal. Daten ist anzunehmen, daß in der Tiefe Intrusivgrundgesteine, vermutlich der Trappenformation vorhanden sind, die mit den Diabasporphyren u. den Skarnen verbunden sind. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1948. 123—24. März/April.) R. RICHTER. 380

Oscar D'Agostino, *Manganmineralien in Latium*. Beschreibung eines neuen Mn-Erzlagers mit 25—35% Mn u. 4,5% As in der Gegend von Civitavecchia. Zur Entfernung des As wird Red. bei 900° im Leuchtgasstrom u. nachfolgende Oxydation im CO<sub>2</sub>-Strom empfohlen. (Ist. super. Sanita, Rend. 11. 1367—85. 1948. Ann. Chim. applicata 38. 722. Dez. 1948. Rom, Hauptgesundheitsinstitut, Physikal. Labor.)

MARSSON. 380

Albert Carozzi, *Das Studium der Meeresströmungen bei der Kalksedimentation*. Ausgehend von früheren Unters. definiert Vf. zwei Indizien von tekton. Empfindlichkeit für die Kalksedimentation, die deutlich voneinander verschieden sind. 1. Die Indizien, die mit der Klastizität übereinstimmen sowohl hinsichtlich lokaltekton. als auch regionaltekton. Ursachen. 2. Die Indizien, die mit den Geschwindigkeitskurven übereinstimmen. Im Zusammenhang hiermit erwähnt Vf. die Definition der Indizien für die regionaltekton. Intensität. (Arch. des Sci. 1 (153). 496—98. 1948. Genf, Univ., Labor. de Géologie.)

RÖSING. 382

Albert Carozzi, *Die Beziehungen zwischen der Tektonik und der Sedimentation von epikontinentalem Kalk*. Vf. erläutert, wie man gewisse Beziehungen zwischen der Tektonik u. der Sedimentation von epikontinentalem Kalk erkennen kann, wobei man jeweils die Tektonik aus der Art der Sedimentation (u. umgekehrt) ableiten kann. (Arch. des Sci. 1 (153). 498—99. 1948.)

RÖSING. 382

E. Wenk, *Ostalpinen und penninisches Krystallin*. Vf. vergleicht die Kristallinseries des Oberostalpin (Silvretta, Scarl u. Oetzal) mit denen des unterostalpinen Tasna-Kristallin im Unterengadin u. dem mittel- bis unterpennin. Gneisgebieten im zentralen Tessin. Im einzelnen werden die verschied. dort vorkommenden kristallinen Gesteinsarten, ihr Alter, ihre Beanspruchung u. ihre Zugehörigkeit zu anderen Massiven besprochen. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 28. 761—71. 1948. Basel.)

RÖSING. 385

W. Huber, *Petrographisch-mineralogische Untersuchungen im südöstlichen Aarmassiv*. Das südöstliche Aarmassiv besteht aus annähernd parallelen Zonen, mit Gesteinen von vorwiegend magmat. Herkunft. Bes. die südlichen Gesteine haben eine lokal stark wechselnde Verschieferung u. Mylonitisierung von im wesentlichen alpinem Alter. Das wichtigste Ereignis scheint die Intrusion granit. Magmen im Karbon zu sein. Vf. schlägt daher folgende, auf genet. u. zeitlichen Argumenten basierende Einteilung der Gesteine des südöstlichen Aarmassives vor: A. Prägranit. Gesteine, innerhalb oder randlich, der letzten Intrusionen, gleichgültig ob Paragesteine oder Eruptivgesteine. Die gleichen Gesteine als Schollen auftretend. 1. Mehr oder weniger metamorphe prägranit. Gesteine sedimentärer Herkunft, sowie Mischgesteine. Hierzu gehören bankartige Einlagerungen u. einzelne Schollen in den Eruptivgesteinen wie: einzelne Quarzite, Biotitplagioklashornfelse u. Serizit-Chlorit-Muskowit-Gneise. Sie bilden jetzt exogene Schollen im zentralen Aargranit, ferner die, den Givusyenit teils flankierenden Gneis- u. Schieferzonen mit ihren Einlagerungen (Amphibolite, Labradoramphibolite, Hornblendebiotit-Plagioklasgneise, Biotitgneise, Muskowit-Biotit-Granatgneise u. -Schiefer), ferner die Kalksilikatgesteine (die Kalksilikatlinse vom Chrüzlipaß, das Kalksilikatgestein nördlich der Ault-Stremflücke, die knollenartigen Kalksilikateinschlüsse im Givusyenit am Nordgrat des Hälisstockes, am Hälisgrat, in der Val Giuv sowie am Roten Wichel u. in den Giuvstöckli) u. schließlich die Paragneise am Südrand des Aarmassives. 2. Prägranit. Gesteine magmat. Herkunft. Hierher gehören Givusyenit, Syenitschollen u. die südliche syenit. Schollenzone, die Gesteine der Eruptivgesteinsschollenzonen (wie quarzdiorit. bis diorit. Schollen) im südlichen Aargranit u. in den südlichen Granitgneisen. Ferner werden hierzu die Russein- u. Punteglasgesteine gerechnet. B. Granit. Hauptgesteine. 1. Die heute als südliche Granitgneise vorliegenden Gesteine. 2. Südlicher Aargranit. 3. Zentraler Aargranit. C. Mechan. eingeklemmte postgranit. Sedimentschuppen u. -keile. Hierher gehören fragliche spätkarbon. Sedimente, sowie Dolomitvork. etwas unsicheren Alters. Zum Schluß geht Vf. kurz auf die alpinen Mineralzerrklüfte ein u. gibt 19 Mineralfundorte für das Ault-Stremgebiet u. 82 für das Giuvgebiet an. Alle Gesteine (auch Ganggesteine) sind genau beschrieben. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 28. 555—642. 1948.)

RÖSING. 385

E. Wm. Heinrich, *Pegmatite vom Eight-Mile-Park-Gebiet, Colorado*. Kurzer geolog. Überblick über das Gebiet des Eight-Mile-Parks, westlich von Cannon City in Fremont County, Colorado; ferner einige Erklärungen über die Pegmatite, ihr Auftreten, ihre Mineralzus., ihre Umwandlungen u. die auftretenden Mineralien (35 Mineralspezies, z. B. *Fremontit* u. *Beyerit*). (Amer. Mineralogist 33. 198. März/April 1948. Ann Arbor, Mich., Univ.)

RÖSING. 385

E. Wm. Heinrich, *Pegmatite von Eight Mile Park, Fremont County, Colorado*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1949. I. 1225.) Ausführliche Beschreibung der in den Pegmatiten

auftretenden Mineralien u. deren Paragenese. Chem. Analysen werden gegeben von einem *Triplit* u. einem *Columbit*. Der *Triplit* hat die Zus.:  $P_2O_5 = 44,35$  (%),  $Al_2O_3 = 33,59$ ,  $Li_2O = 3,21$ ,  $Na_2O = 11,23$ ,  $K_2O = 0,14$ ,  $H_2O = 4,78$ ,  $F = 5,63$   $\Sigma 102,93 - 6 = F_2 = 2,37$   $\Sigma 100,56$  u. die Formel  $(Na \cdot Si)AlPO_4(ON, F)$ . Für *Columbit* ist  $Nb_2O_5 = 56,48$  (%)  $Ta_2O_5 = 22,12$ ,  $WO_3 = 0,45$ ,  $SnO_2 = 0,11$ ,  $FeO = 8,07$ ,  $MnO = 12,45 - 99,68$ . (Amer. Mineralogist 33. 550—587. Sept./Okt. 1948. Ann Arbor, Michigan, Univ., Dep. of Mineral.)

GOTTFRIED. 385

A. A. Beuss, *Die vertikale Zonalität der Pegmatite am Beispiel des Pegmatitfeldes von Aksu-Puschtiru (Turkestanengebirge)*. Aus der mineralog. u. chem. Unters. der vertikalen Zonalität einer Pegmatit (I)-Ader vom Oberlauf des Aksu-Puschtiru geht hervor, daß die oberen Horizonte an leicht schmelzbaren u. flüchtigen Komponenten angereichert wurden, wodurch viele Verdrängungsprozesse im apikalen Teil der Ader möglich wurden. Die tiefen Horizonte sind an Alkalien u. flüchtigen Bestandteilen verarmt, die in die apikalen Bereiche getragen wurden. Die Anreicherung der oberen Horizonte an flüchtigen u. leichtschmelzbaren Komponenten erfolgte während der Erstarrung der in die Spalten eingedrungenen I-Schmelze. Es gibt keine Anhaltspunkte für das wiederholte Aufstoigen der flüchtigen Substanzen nach der I-Erstarrung. Die für das I-Feld von Turkestan anormale Lagerung der Albit-Lepidolith-Ader innerhalb der Intrusion kann durch die spezif. geolog. Bedingungen erklärt werden, welche die Migration der leichtschmelzbaren u. flüchtigen Bestandteile der I-Schmelze in das Einschlußgestein verhinderten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 60. 1235—38. 1/6. 1948.)

LEBTAG. 385

Alejandro Freyre V., *Die radioaktiven Mineralien im Pegmatit von Pampacolca*. Zwischen archaischen u. mesozoischen Formationen eingebettet findet sich in Pampacolca (Prov. Castilla, Dept. Arequipa) Tellurgold (Sylvanit) u. Seltene Erden führender Pegmatit. Die Begleitgesteine sind epidot- u. plagioklas- (daneben quartz-, granat- u. chlorit-)haltiger Gneis (Paragneis), sowie Natron-Kalk-Feldspat (z.T. verwittert), Zirkon, Apatit, Magnetit, Epidot, Hornblende, Augit u. Glimmer enthaltender Granit (Grano-Diorit). Der Pegmatit enthält, außer Quarz, in den radioaktive Lsgg. infiltriert sind: Muskovit, Biotit, Fergusonit u. (im Feldspat) Uraninit u. Monazit; ferner Fluor-Apatit, Zirkon, Magnetit, Pyrit, Chalkopyrit, Arsenopyrit u. bes. Ilmenit. Eine Pegmatit-Analyse ergab 4,98 (%)  $P_2O_5$ ; 2,80  $CeO_2$ ; 0,03  $U_2O_8$ ; 1,69 CaO; 63,69  $SiO_2$ . Eine andere Probe enthielt 0,04  $U_2O_8$ . Neben radioaktivem Fergusonit sind nur schwach radioaktiv (0,02 bis 0,03  $U_2O_8$ ) Columbo-Tantalite mit 4,97 bzw. 10,36 Nb- u. Ta-Oxyden. (Bol. Soc. quim. Perú 14. 1—7. März 1948.)

MARSSON. 385

G. D. Afanassjew, *Über das Strontium in den Mineralien der Pegmatit- und Hydrothermal-Derivate der Kaledonischen Intrusionen des West-Kaukasus*. Analysen ergeben daß in den Mineralien der Pegmatit-Hydrothermalphase des Uruschten-Komplexes bedeutende Mengen SrO (0,15—28,8%) enthalten sind. Damit ist die Rolle des Sr im Pegmatit-Pneumatolith-Hydrothermalprozeß bei Gesteinsassoziationen nachgewiesen, wenn auch die Geochemie des Sr noch nicht völlig geklärt ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 62. 677—79. 11/10. 1948. Geolog. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

V. WILPERT. 385

M. N. Schkabara, *Zur Mineralogie der Ergußgesteine im Ashar-Gebiet (Kaukasus)*. Das in der Nähe von Ashar vorkommende mächtige Porphyritflöz des mittleren Jura enthält aus der Natrolithgruppe vorwiegend *Skolezit* (I). Stark vertreten sind *Lauromontit* (II), *Heulandit* (III), *Desmin*, weniger *Thomsonit*, *Natrolith*, *Chabasit* (IV), *Analcim*, *Arduinit*, *Ptylomit* u. *Brewsterit*. Von den mit Zeolithen assoziierten Mineralien sind stark verbreitet: *Calcit*, *Quarz*, *Chlorit*, seltener *Apophyllit*, *Prehnit* u. *Datolith*. Im Gegensatz zu anderen Kaukasusfundorten ist I nicht mit Natrolith assoziiert. I ist opt. negativ.  $N_g = 1,520$ ,  $N_p = 1,5133$ ,  $CN_p = 18^\circ$ . I kommt meistens einzeln vor. Die Behauptung vom I-Auftreten nur als Zwillingverwachsung ist damit widerlegt. Nach Kombination u. Aussehen entspricht III den Exemplaren von Montecchio Maggiore, unterscheidet sich jedoch opt. von diesen. III ist 2achsig, positiv.  $N_g = 1,439$ ,  $N_p = 1,482$ . Ashar-III unterscheidet sich vom italien. III ( $N_g = 1,505$ ,  $N_p = 1,498$ ) durch den Mehrgeh. von  $1 H_2O$ . Für III sind die Formeln  $CaAl_2Si_6O_{18} \cdot 5H_2O$  u.  $CaAl_2Si_6O_{18} \cdot 6H_2O$  anzunehmen. Bei beiden Typen wechselt außerdem der Geh. an Si u. Al, wird Ca durch Na, K u. Ba ersetzt u. wechselt der W.-Geh. von 4—7 Molekülen. In den Gebieten mit mehreren Mineralbildg.-Phasen bei wechselnder Temp. u. wechselnder Zus. der Lsgg. kann sich die ursprüngliche III-Zus. stark von der Zus. der untersuchten Probe unterscheiden. II bildet häufig Zwillingkristalle, ist opt. negativ, 2achsig.  $N_g = 1,522$  u. 1,513,  $N_p = 1,513$  u. 1,505.  $N_g \wedge C = 20-40^\circ$ . Bei größerem Brechindex nimmt  $N_g \wedge C$  ab. Die IV-Einzelkristalle sind opt. positiv.  $N_g = 1,488$ .

Der zachsige positive Desmin mit  $N_g = 1,505$  u.  $N_p = 1,4888$  entspricht opt. III, kristallograph. dem Desmin bei Tbilissi. Der rosafarbene *Leonhardtit* ist zachsig, positiv.  $N_g = 1,417$ ,  $N_m = 1,512$ ,  $N_p = 1,506$ . (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 63. 729—32. 21/12. 1948.) LEBTAG. 385

A. D. Kalenow, *Über einige Besonderheiten der Differentiation der mesozoischen Intrusionen im Nordwestteil von Zentralasien*. Auf Grund neuer Befunde korrigiert Vf. seine frühere These (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] 58. [1947.] 843), wonach für die verschied. mesozoischen Intrusionstypen die Mineralisation eine der letzten Auswirkungen der Magmatätigkeit darstellt. Da tertiäre oder jüngere Granite im Nordostgebiet Zentralasiens bisher nicht nachgewiesen wurden, gehören die mineralisierten Quarzadern u. Gneisen kreuzenden Granit- u. Diabasporphyrstöcke u. -gänge zu den letzten Etappen desselben mesozoischen Magmacycelus. Ihre Struktur u. räumliche Lagerung beweisen ihre genet. Verwandtschaft zu den früheren mesozoischen Intrusionen u. ihren Derivaten. Für die Reihenfolge der Kristallisation der Granitintrusionen u. ihrer Derivate gilt: Intrusive u. Stöcke des feinkörnigen Zweiglimmergranits oder des Granitporphyrs-Pegmatitkörper-Gneiskörper-mineralisierte Quarzadern-Stöcke u. Gesteinsgänge von Granitporphyr-aplit. Granit u. diabas. Porphyrit. Dieses anderweitig bekannte Verhältnis der Erz- u. Intrusivderivate war im untersuchten Gebiet bisher unbekannt. Die Ggw. der post-mineralisierten Intrusivgänge wurde bisher nur für die leukokraten Intrusionen festgestellt. Die pegmatoiden u. leukokraten Granitintrusionen des nordöstlichen Zentralasiens gehören möglicherweise zu verschied. Phasen des mesozoischen Zyklus u. besitzen eine verschied. Differentiation. Die n. Differentiation ist gestört. Auf dem Wege der 1. Anteile des Granitmagmas u. seiner Derivate dringen die aus großen Tiefen stammenden Anteile des sauren u. bas. Magmas ein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 63. 195—96. 11/11. 1948. Inst. für geol. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG. 385

Eduard Wenk, *Beziehungen zwischen normativem und modalem Anorthitgehalt in Eruptivgesteinen und kristallinen Schieferen*. An einigen Beispielen werden die Beziehungen zwischen Gesteinschemismus u. Plagioklaszus. in Eruptivgesteinen u. kristallinen Schieferen geprüft, vor allem die Beziehungen zwischen dem normativen u. modalen Anorthitgehalt. Untersuchungsmethoden u. Ergebnisse sind eingehend erläutert. (Schweiz mineralog. petrogr. Mitt. 28. 380—93. 1948. Basel.) RÖSING. 385

Marcel Gysin, *Über das Vorhandensein einer granophyrischen Arkose in dem Gebirgsmassiv des Sachhorns (Loetschental)*. Das vom Vf. bei Marviglücke gefundene Gestein ist eine serizit. Arkose u. nicht eine Art Ultramylonit. Wahrscheinlich haben die granophyr. Aplitite des großen Hockenhorns während einer kontinentalen Periode des Perms oder noch früher das Material geliefert, aus dem sich die untersuchte Arkose zusammensetzt. (Arch. des Sci. 1 (153). 510—11. 1948. Genf, Univ., Labor. de Minéralogie.) RÖSING. 385

I. D. Zarowski, *Zur Frage der genetischen Beziehungen zwischen den Graniten des östlichen Asow-Küstengebietes*. Unter den *Xenolithen* des Kalmius-Massivs wurden 2 relativ reine Typen festgestellt: 1. Grauer Biotitgranit; 2. Rosa gefärbter porphyrtiger Granit mit geringem Biotit-Gehalt. Die früher als anol. bezeichneten Granite hängen nicht mit der Syenitformation zusammen. Es ergibt sich die Reihenfolge: 1. Graue feinkörnige Biotitgranite, die mitunter übergehen in 2. Rosagefärbte mittelkörnige Granite. 3. Granit-Syenitkomplex des Kalmius. Jeder dieser Typen ist ein Teil einer magmat. Serie. Der Kalmius-Intrusion gingen mindestens 2 Intrusionszyklen voraus. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 62. 397—400. 21/9. 1948. Inst. für geol. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG. 385

W. I. Lutschitzki, *Die Rapakiwi-Granite und basischen Gesteine in der Ukraine*. Die Unters. ergab, daß die *Rapakiwi* (I)- u. I-ähnlichen Gesteine der Ukraine nach ihrem Alter den bas. Gesteinen sehr nahe stehen. Sie sind beide jünger als das untere Carbon. Das bas. Magma, das die Natriumfluormetasomatose einleitete, hängt engstens mit dem I-Magma zusammen. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Frage nach dem Alter der Granitoide der I-Gruppe in Karelien u. Fennoskandia erneut geprüft werden muß. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 60. 273—75. 11/4. 1948.) LEBTAG. 385

B. M. Kupletski und A. A. Tschumakow, *Über die Entstehung der Alkaligranite der Kolahalbinsel*. Nachdem sich die metasomat. Deutung der Genesis aller Alkaligranite (I) auf Kola nicht bestätigen ließ, konnte durch neuere Unters. ihre magmat. Natur festgestellt werden. Es handelt sich um 2 einander folgende Intrusionen von I, die ihrerseits akt. metasomat. auf die Nebengesteine einwirkten. Die 1. Granit-Gneis-Intrusion

ist von mineralog. einheitlicher Zus.: Quarz (bis 35%), alkal. Hornblende der Arfvedsonitreihe (15—20%), Mikroklin, Albit (bis 35%). Die I der 2. Intrusion sind grobkörniger, metasomat. weniger akt. gegenüber den Nebengesteinen, weisen bestimmte petrogenet. Reihen auf: Granodiorit, I, Granosyenit, Quarzsyenit, Alkalisyenit. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N.S.] 59. 727—30. 1/2. 1948. Wiss. Kirow-Forschungsstelle auf Kola der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

V. WILPERT. 385

B. M. Kupletski, *Die Melilith-Gesteine im Alkali-Komplex des Enoer Bezirks auf der Halbinsel Kola*. Das Eno-Kowdorsee-Massiv besteht aus ultrabas. Alkali-Gesteinen, an die Forsterit/Apatit/Magnetit-, Calcit/Magnetit- u. Phlogopit/Apatit-Vorkommen gebunden sind. Außer einer durch zahlreiche Analysen belegten Charakteristik der reichen Melilith-Gesteine werden Hinweise auf ihren engen genet. Zusammenhang mit Ijolith-Gesteinen gegeben. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1948. Nr. 3. 99—120. Mai/Juni.) PINKOW. 385

A. N. Ssolowkin, *Über die sogenannten „Quarzporphyre“ des kleinen Kaukasus (AserbSSR)*. Eingehende Unters. haben Vf. zu der Überzeugung gebracht, daß die bisher als „Quarzporphyre“ bezeichneten Gesteine des kleinen Kaukasus keinesfalls als einheitlicher stratigraph. Horizont anzusehen sind, der verschiedenaltige Schichten trennt, da sie ganz verschied. geolog. Gebilde darstellen, die auch petrograph. nicht einheitlich sind. An Stelle von „Quarzporphyr“ effusiven Ursprungs sind zu unterscheiden: wirklich effusive Quarzporphyrite oder „Plagioporphyre“, die verschied. stratigraph. Lagen einnehmen; Randfazien der Intrusionen: Granite u. Granodioritporphyre aus der oberen Kreide; auf der Grundmasse früher gebildete „Quarzporphyre“, ausgeschiedene krist.-körnige Abarten der Kreide-Intrusionen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N.S.] 60. 1373—75. 11/6. 1948.)

LEUTWEIN. 385

Jesús Mir Amorós und Juan Manuel López de Azcona, *Über den Blei- und Mangan-gehalt des Sylvins und des Steinsalzes des Kalisalzlagers von Llobregat*. In den meisten untersuchten Proben ist der Pb-Geh. von der Größenordnung 1—4 mg/kg, in einer Sylvinprobe beträgt er 50 mg/kg, in einer Probe 0. Auf einen möglichen Ra-Geh. wird im Vgl. mit dem Ra-Geh. deutscher Tiefenwässer hingewiesen. Der Mn-Geh. ist in 2 Steinsalzproben 20 mg/kg, in den übrigen Proben  $\leq 10$  mg/kg. Die angewandte spektrograph. Technik wird erläutert. (Mem. Real Acad. Ci. Artes Barcelona 29. 443—51. Aug. 1948.)

R. K. MÜLLER. 385

Je. Ss. Itkina, *Das Kupfer in den Sedimentgesteinen der Steinkohlenablagerungen der Ural-Wolga-Erdölgebiete*. Vf. untersucht den Cu-Geh. im Ton-, Kalk-, u. Sandstein der Steinkohlenablagerungen nach einzelnen Horizonten u. Distrikten des Wolga-Ural-Gebietes zum Zwecke der Auffindung der Gesetzmäßigkeiten über die Anreicherung des Cu-Geh. u. des Zusammenhanges mit der Erdführung dieser Gesteinsschichten. Die Unters. ergaben, daß die bituminösen Gesteine aus sämtlichen Horizonten der Steinkohlenablagerungen, Cu enthalten; im bitumenfreien Kalkstein wurde dagegen kein Cu gefunden. Der Cu-Geh. der Lehme u. Sandsteine liegt über dem der Kalksteine. Auch ist der Cu-Geh. nach Distrikten verschied. hoch u. entspricht der Höhe der mittleren Mächtigkeit der Ablagerungen dieser Distrikte. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N.S.] 62. 357—60. 21/9. 1948. Erdöl-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

V. FÜNER. 385

R. C. Misra, *Vorkommen einer vulkanischen Bombe in den agglomeratischen Schiefer von Kashmir*. Eine vulkan. Bombe aus felsit. Andesit wurde in den Agglomeraten der Kashmirschiefer gefunden. Dadurch konnte entschieden werden, daß diese Schichten nicht glacialen sondern vulkan. Ursprungs sind. (Nature [London] 161. 895—96. 5/6. 1948.)

SCHÜLLER. 386

Robert Michel, *Petrographischer Charakter der miozänen Laven aus der Umgebung von Clermont-Ferrand*. Mineralbest. u. Analyse eines Labrador-Tephrit-Andesits. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 227. 78—79. 5/7. 1948.)

ENSSLIN. 386

Enrico Abbolito, *Petrographische Studie über die Kohlen von Sulcis (Sardinien)*. Die untersuchten Kohlen gehören 2 verschied. petrograph. Typen an. Es werden verschied. Möglichkeiten ihres Ursprungs erörtert. (Periodico Mineralog. 17. 1—58. 1948. Rom, Univ., Inst. f. Mineral. u. Petrogr.)

R. K. MÜLLER. 390

K. K. Wotinzew, *Beobachtungen über die Regeneration biogener Elemente bei der Zersetzung toten Materials von Epischura baicalensis Sars*. Vf. untersuchte die Mineralisation toten Zooplanktons aus dem Baikalsee, das zu 90—98% von *E. baicalensis* gebildet wird. Die Probenentnahme (März 1948) erfolgte in 0—25 m Tiefe. Der mittlere Geh. betrug 1600 Exemplare *E. baicalensis* (Trockengew. 80 mg)/Liter, die nach 2 Tagen fast vollständig abgestorben waren u. dann in Flußwasser (Angara) der Zus. Cl<sup>-</sup> 1,7,

$\text{SO}_4^{--}$  4,8,  $\text{Ca}^{++}$  15,6,  $\text{Mg}^{++}$  3,6,  $\text{HCO}_3^-$ —76 mg/Liter gebracht wurden. Während 50 Tagen ( $15^\circ$ ) erfolgte laufend eine Unters. der Zus. des Wassers. Die Zersetzung des Planktons setzte nach dem Absterben rasch ein. Die  $\text{NH}_3$ -Bldg. aus dem N-haltigen Material war nach 20—25 Tagen beendet, worauf der Nitrifikationsprozeß ( $\text{NO}_3^-$ -Bldg.) intensiv ablief. Nach 50 Tagen waren 90% des Plankton-N umgewandelt. Der Nitritgeh. erreichte am 30. Tag ein Maximum u. fiel anschließend nahezu auf Null ab. Die Mineralisation der organ. P-Verbb. zu  $\text{PO}_4^{--}$  war während der ersten 15—20 Tage sehr intensiv u. nach 45 Tagen nahezu abgeschlossen (88,9%). Die für  $\text{NH}_3$ - u.  $\text{PO}_4^{--}$ -Bldg. berechneten Konstanten (0,078 u. 0,072) stimmten mit den von SKOPINZEV (Микробиология [Mikrobiology] 7. [1938.] Nr. 6.) u. SKOPINZEV u. BRUCK (C. 1941. II. 594) für die Planktonzersetzung erhaltenen überein. Unter Berücksichtigung der Fallgeschwindigkeit des toten Zooplanktons, der W.-Temp. (ca.  $3,4-3,6^\circ$  bei 250—300 m u. tiefer), sowie bei Annahme eines monomol. Rk.-Verlaufs u. eines Temp.-Koeff. von  $Q_{10} = 2,2$  erfolgt 90%ig. Mineralisation (bei  $5^\circ$ ) nach 110 Tagen. Andererseits läßt der hohe  $\text{O}_2$ -Geh. ( $\geq 77\%$  Sättigung) des Seewassers in 1500 m Tiefe möglicherweise eine ähnlich schnelle Zersetzung des Planktons wie in den oberen Wasserschichten zu. Die Biomasse des Zooplanktons des Baikalsees erreicht in einer Wasserschicht von 250—0 m bis zu 800 kg/ha. *E. baicalensis* enthält nach WINOGRADOW (Abhandl. Biogeochem. Labor. Akad. Wiss. UdSSR 5. [1939.] 10,32% N u. 1,8% P (ber. auf Trockengewicht); W.-Geh. nach Unters. des Vf. 88—93%. In *E. baicalensis* finden sich 27% N u. 12,5% P des Gesamtgeh. des Baikalseew. an N u. P. Durch das Absinken des toten Planktons u. die überaus langsam erfolgende Durchmischung der tieferen Schichten mit den höheren erfolgt allmählich in größeren Tiefen eine Anreicherung u. in den oberen eine Verarmung an biogenen Elementen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 741—44. 21/12. 1948.) K. MATER. 390

N. M. Strachow, *Die Verteilung des Eisens in den Sedimenten limnischer und mariner Gewässer und die sie kontrollierenden Faktoren*. Vf. macht den Vers., aus der Zus. rezenter u. fossiler Sedimente, von Fe-Erzen u. aus dem Fe-Geh. von Fluß- u. Meerwasser den Mechanismus aufzuklären, durch den die Verteilung des Fe in limn. u. marinen Gewässern reguliert wird. Zunächst werden die Formen untersucht, in denen Fe im W. der Flüsse transportiert wird. In mehreren Tabellen sind Fe-Geh. u. Rk. des W. zahlreicher Flüsse zusammengestellt. Im Flußwasser liegt Fe als koaguliertes lösliches Fe vor oder es ist durch Auswaschung der oberflächlichen lockeren Schicht der Sedimente (vorwiegend im Oberlauf der Flüsse) in das Flußwasser gelangt. Der Anteil an gelöstem Fe ist im Flußwasser meist untergeordnet. In einigen Flüssen (z. B. Wolga) sinkt der Fe-Geh. von der Quelle zur Mündung, in anderen (z. B. Ob) steigt er an. In der Regel ist der Geh. an lösl. Fe im W. der großen Flüsse (Unterauf) gering (0,5 bis 0,2 mg/Liter). Anschließend werden Unters. über die Verteilung der Fe-Konz. in Sedimenten limn. u. mariner Gewässer geführt. In einem weiteren Abschnitt geht Vf. auf die Eigentümlichkeiten der Bldg. sedimentärer Fe-Lagerstätten u. auf die Geochemie des Fe ein. Dabei wird festgestellt, daß die Bldg. sedimentärer Fe-Lagerstätten keinerlei Abhängigkeit vom Klima erkennen läßt. Sie wird vielmehr von den Eigenarten der litholog. u. chem. Zus. der Areale bestimmt, aus denen die Gewässer ihr Sedimentmaterial erhalten. Das Gesamtbild der Verteilung des Fe in Sedimenten wird prakt. vom Absatz des mechan. transportierten Fe bestimmt, das entweder durch Flüsse in die Becken hineingebracht oder durch Meeresabrasion freigemacht wird u. dann in anderer Form u. Konz. zur Ablagerung kommt. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1948. Nr. 4. 3—50. Juli/Aug.) PINKOW. 393

W. W. Brannock, Philip F. Fix, Vincent P. Gianella und Donald E. White, *Vorläufige geochemische Ergebnisse von Steamboat Springs, Nevada*. Einige km nördlich Virginia City, Nev., sind etwa 50 heiße Springquellen bekannt, die in einem geolog. u. besonders lagerstättenkundlich interessanten, ungefähr 1500—1700 m hoch gelegenen Gebiet tätig sind. Das fast kochend zutage geförderte W. sowie seine Sinterabsätze wurden chem. u. spektroskop. untersucht; die Ergebnisse sind in mehreren Tabellen wiedergegeben. Neben den alluvialen Sintern findet man quartäre *Bimssteine*, tertiäre *Basalte* u. *Andesite*, *Granodiorite* u. jurass. metamorphe Gesteine. *Hg* u. *Pb* werden in der Nähe der Quellen abgebaut. Das stark salzhaltige W. ist oft mit meteor. durchmischt, das in unbekannter Tiefe zugeführt wird. An Gasen enthält das Quellwasser  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$  u. Spuren von  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  u. *Ar*; in den heißen Dämpfen wurde *Hg* spektroskop. nachgewiesen. *Sulfide* von *Hg*, *Sb* u. *Fe* sind in geringer Tiefe gefunden worden, die z. T. auch im Sintermaterial ausgeschieden wurden. Kieselsäurehaltiger Schlamm enthielt *Au*, *Sb*, *Ag*, *Hg*, *Cu* u. *As*. Die Quellen mit den höchsten Temp. waren mehr alkal., die andern sauer. Die starke Zers. der in der Nähe anstehenden Gesteine wird auf die



Bldg. von  $H_2SO_4$  zurückgeführt, die sich aus dem  $H_2S$  durch Oxydation an der Tages-Oberfläche bildet. Eine ganz andere Art der Zers. im anstehenden Gestein wird unter dem W.-Spiegel beobachtet, wo das W. etwa neutral bis alkal. ist. (Trans. Amer. geophysic. Union 29. 211—26. April 1948.) ZEDLITZ. 393

## D. Organische Chemie.

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

J. Roig, *Bericht über die von Schüler aus Hechingen durchgeführten Arbeiten*. Photometr. Unterss. über Emissionsbanden von Hydriden. Emissionsspektren organ. Moleküle. Energietransport in organ. Molekülen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 45. 31—34. Jan.-Febr.-März 1948.) ZIMMER. D 118

Edgar A. Steck und Galen W. Ewing, *Absorptionsspektren heterocyclischer Verbindungen*. 2. Mitt. *Aminoderivate von Pyridin, Chinolin und Isochinolin*. (1. vgl. EWING u. STROCK, C. 1948. I. 312.) Die UV-Absorptionsspektren von 190—460  $m\mu$  aller isomeren Aminoderivv. von Pyridin u. Chinolin u. von 3 Aminoisochinolininen wurden gemessen u. abgebildet. In der Diskussion zeigen Vff., daß man in Übereinstimmung mit anderen physikal. u. chem. Methoden zu einer Imino-Struktur nur bei solchen Aminopyridinen, -chinolininen u. -isochinolininen gelangt, die den Substituenten in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung zum Ring-N stehen haben. Die anderen Isomeren haben Aminogruppen mit arom. Charakter ähnlich den Naphthylaminen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3397—3406. Okt. 1948. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.) A. REUTER. D 118

Edgar A. Steck, Frederick C. Nachod, Galen W. Ewing und Nancy H. Gorman, *Absorptionsspektren heterocyclischer Verbindungen*. 3. Mitt. *Einige Benzimidazol-derivate*. (2. vgl. vorst. Ref.) Folgende Benzimidazol (abgekürzt: BIA)-Derivv. werden hergestellt: 2-Dimethylaminomethyl-BIA, F. 152,5—153°; 2-Diäthylaminomethyl-BIA, F. 166,5—167°; 2-Dipropylaminomethyl-BIA, F. 180,5—181°; 2-Diisopropylaminomethyl-BIA, F. 178—178,5°; 5(6)-Chlor-2-chloromethyl-BIA, F. 133,5—134°; 5(6)-Chlor-2-piperidinmethyl-BIA, F. > 250°; 2-Amino-5(6)-chlor-BIA, F. 164,5 bis 165°. Die UV-Spektren der Verbb. in A., 0,01n.HCl u. 0,01n.NaOH von 210 bis 290  $m\mu$  wurden gemessen u. abgebildet. Im Gegensatz zu einigen früheren Literaturangaben werden alle reinen Verbb. farblos gefunden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3406—10. Okt. 1948. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.) A. REUTER. D 118

Edgar A. Steck, Galen W. Ewing und Frederick C. Nachod, *Absorptionsspektren heterocyclischer Verbindungen*. 4. Mitt. *Einige Bz-Halo-4-aminochinolin-derivate*. (3. vgl. vorst. Ref.) In Tabellen u. Abb. werden die UV-Spektren von 200—380  $m\mu$  wiedergegeben von 35 substituierten Chinolininen, darunter 15 der 16 möglichen Halogenderivv. von *bz-Halogen-3-methyl-4-(4'-diäthylamino-1'-methylbutylamino)-chinolin*. Ferner wurde der Einfl. der Methyl- oder Propylgruppe in 3-Stellung u. der Methylgruppe in 2-Stellung auf die Spektren untersucht. Die 4-Diäthylamino-1-methylbutylamino-Seitenkette wurde durch 8 andere Seitenketten ersetzt. Ferner wurde der Einfl. des  $pH$ -Wertes der Lsgg. auf die Spektren dieser Stoffe, die als Anti-Malaria-mittel Interesse haben, untersucht. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3410—16. Okt. 1948. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.) A. REUTER. D 118

Claude Cherrier und Jacques Metzger, *Refraktometrische Untersuchung von an der  $CH_3$ -Gruppe substituierten Acetophenonen*. (Vgl. C. 1949. E. 1192.) Gemessen wurden bei 25° D, n<sub>D</sub>, n<sub>D</sub>, n<sub>E</sub>, n<sub>F</sub> u. n<sub>G</sub> für Acetophenon, Propiophenon, Äthyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Dimethyläthyl-, Methyläthylallyl-, Äthylallyl-, Diäthylallyl- u. Äthylallylacetophenon. Berechnet wurden Mol.-Refr. u. die mol. u. spezif. Exaltationen. Die Vers.-Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Bei den alkylierten Acetophenonen nimmt unter dem Einfl. der Hyperkonjugation auf die Ketogruppe die spezif. Exaltation in der Reihenfolge Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- u. tert.-Butyl ab. Anders bei den allyl-substituierten Acetophenonen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 797—99. 8/3. 1948.) GOTTFRIED. D 119

B. C. Kar und S. K. Roy, *Untersuchungen über zirkularen Dichroismus und Rotationsdispersion*. 4. Mitt. *Messung von Absorption, zirkularem Dichroismus und Rotationsdispersion von Natriumvanadyl-d-tartrat*. (2. vgl. J. Indian chem. Soc. 24. [1947.] 117.) Absorption, zirkulärer Dichroismus u. Rotationsdispersion von *Na-Vanadyl-d-tartrat* wurde nach einer früher beschriebenen Meth. gemessen. Alle Erscheinungen ließen sich durch die früher veröffentlichte empir. Gleichung von KAR (J. Indian chem. Soc. 24. [1947.] 461) darstellen u. stimmten mit dieser besser überein als mit den Gleichungen verschied. anderer Autoren. (J. Indian chem. Soc. 25. 397 bis 402. Aug. 1948. Dacca, Univ., Dep. of Phys.-Chem.) LINDBERG. D 119

Charles Dhéré und Ladislav Laszt, *Photochemie*. — *Halochromie und Halofluorie*. Bei einer Wiederholung ihrer früheren spektrochem. Unterss. (vgl. C. 1947. 593) über die Rk.-Prodd. zahlreicher Sterine mit Methylsulfat stellten Vff. fest, daß es sich in der Hauptsache um Halochromie-Rkk. handelt. Hierbei handelt es sich stets um Bldg. einer färbenden Substanz, welche Fluoreszenzeiggn. besitzen kann, wobei die Fluoreszenzintensität beträchtlich schwanken kann. Bes. tritt bei Corticosteron, Oestron, Ergosterin u. a. eine intensive Fluoreszenz bereits in prakt. farblosen Lsgg. auf. Für dieses Phänomen schlagen Vff. den Namen „Halofluorie“ vor. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 809—10. 8/3. 1948.)

GOTTFRIED. D 119

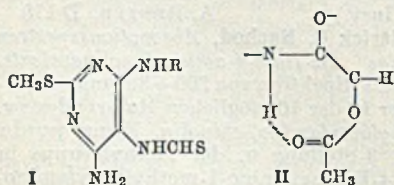
H. W. Thompson und R. B. Temple, *Ultrarotspektren fluorierter Kohlenwasserstoffe*. 2. Mitt. *Methylfluoroform (1.1.1-Trifluoräthan)*. (1. vgl. Trans. Faraday Soc. 41. [1945.] 236.) Das Ultrarotabsorptionsspekt. von Methylfluoroform wird zwischen 2  $\mu$  u. 20  $\mu$  mit Einzel- u. Doppelstrahlspektrographen aufgenommen. Die Verb. wird durch Behandlung der entsprechenden Chlorverb. mit HF in Ggw. von Antimonfluorid dargestellt. Vff. vergleichen die Resultate mit den RAMANSpektren u. ordnen die Schwingungsfrequenzen den betreffenden Normalschwingungen zu. Die Entropie, freie Energie u. spez. Wärme werden unter Zugrundelegung der spekt. ermittelten Frequenzwerte statist. berechnet u. mit den calorimetr. Werten verglichen. Vff. schließen daraus, daß eine Potentialschwelle von 3250 cal vorhanden ist, die die freie Drehung der Endgruppen gegeneinander hemmt. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1428—32. Sept. Oxford, Phys. Chem. Labor.)

A. REUTER. D 120

H. W. Thompson und R. B. Temple, *Ultrarotspektren fluorierter Kohlenwasserstoffe*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Das Ultrarotabsorptionsspekt. von C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>, C<sub>7</sub>F<sub>14</sub>, CF<sub>3</sub>·(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>·[CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·CF<sub>2</sub>·CF<sub>3</sub>, Benzotrifluorid, m-Fluorbenzotrifluorid, p-Fluorbenzotrifluorid, 2,5-Difluorbenzotrifluorid, m-Fluortoluol, p-Fluortoluol, o-Fluortoluol u. 2,4-Difluortoluol wird mit Spektrometer wie vorst. beschrieben zwischen 2 u. 20  $\mu$  aufgenommen. Die Bedeutung einzelner Banden in Termen der Mol.-Schwingungsfrequenzen wird diskutiert. Die Messungen schaffen nützliche Daten für die Analyse dieser Verbindungen. Abb. der Spektren u. Frequenzlagen s. Original. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1432—36. Sept.)

A. REUTER. D 120

I. A. Brownlie, G. B. B. M. Sutherland und A. R. Todd, *Ultrarotspektroskopische Messungen an substituierten Pyrimidinen*. 1. Mitt. *Die Anwesenheit von Wasserstoffbindungen in 4-Triacetyl-d-xylosidaminopyrimidin*. Bei Verss. zur Synth. von Adenosin-Derivv. war aufgefallen, daß die Verb. I mit R = Glykosid ausschließlich 9-Glykosidadenin bildet, während mit R = Triacetyl-glykosid eine Mischung von acetyliertem 9-Glykosidadenin u. 6-Glykosidaminopurin entsteht. Als Ursache wird beim acetylierten Glykosidamin eine H-Bindung wie in II angenommen, die von Vff. durch die Ultra-



rotspektren von 8 Pyrimidinderivv. nachgewiesen wird. Wenn auf Grund der chem. Konst. keine H-Bindung entstehen kann, tritt die C=O-Bande bei 1750 cm<sup>-1</sup> allein auf. Ist dagegen die H-Bindung möglich, erscheint außerdem noch die verschobene C=O-Bande bei 1710—1725 cm<sup>-1</sup>. (J. chem. Soc. [London] 1948. 2265—69. Dez. Cambridge, Univ., Chem.-Labor.)

A. REUTER. D 120

P. Bruylants, A. van Dormael und J. Nys, *Beziehungen zwischen der ebenen Struktur der Polymethinfarbstoffe und ihrer Absorption*. Vff. untersuchen den Einfl. ster. Hinderungseffekte auf die nach PAULING (The Nature of the chemical Bond, New York 1940) zu erwartende ebene Orientierung der an den mesomeren Strukturen beteiligten Atome verschied. *Polymethinfarbstoffe*. Je nach Art der verschied. Ladungsträger innerhalb eines nicht völlig ebenen Syst. kann entschieden werden, welcher Mol.-Anteil die Hauptresonanzkette bildet u. damit die Absorption verursacht, u. welcher Anteil sich außerhalb der Mol.-Ebene befindet u. damit keinen wesentlichen Beitrag an der Mesomerie bedingt. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique 5. 703—15. 1948. Mortsels-Anvers, S. A. Photo-Produits Gevaert.)

WISSEROTH. D 123

James L. Chen, Jeanne D. Medler und Robert A. Harte, *Die Bildung fluoreszierender Substanzen aus Aminosäuren*. Phenylalanin (I), Tyrosin (II), Tryptophan (III), N-Acetyltyrosin u. Ephedrin liefern beim Verdünnen der mit einer Lsg. von Paraformaldehyd in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzten Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit W. bei Zimmertemp. eine blaue Fluoreszenz, die calorimetr. ausgewertet werden kann (vgl. auch TAUBER, C. 1948. E. 273. Die Intensitäten verhalten sich in der Reihenfolge I, II, III wie 100:4:1. Bei I besitzt das BEERSche Gesetz in einem Konz.-Bereich zwischen 2 u. 8  $\gamma$  Gültigkeit.

bleiben die Lsgg. von II vor dem Verdünnen mit W. 10 Min. stehen, so tritt keine Fluoreszenz auf. Die Fluoreszenz wird durch Zugabe von Br, Pikrinsäure, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oder NaNO<sub>2</sub> gelöst. Cystein (nicht Cystin oder Methionin) inhibiert die Bldg. fluoreszierender Verbindungen. — Aus den Rk.-Mischungen von I u. II konnten Prodd. isoliert werden, die mit Ninhydrin nach VAN SLYKE eine ihrem Gesamt-N-Geh. äquivalente Menge CO<sub>2</sub> liefern. Es wird angenommen, daß sich Kondensationsprodd. vom Typ des Triformalglycinesters gebildet haben. (J. Amer. chem. Soc. **70**. 3145—46. Sept. 1948. Yonkers, N. Y., Arlington, Chem. Co.) GOLD. D 125

Evelyn G. Bloom, Fred L. Mohler, Jonathan H. Lengel und C. Edward Wise, *Metastabile Übergänge in Massenspektren von 56 Kohlenwasserstoffen*. Vff. beobachten die Ionisationen sämtlicher *Methanologen* bis einschließlich C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, sowie der ungesätt. Verbb. *Äthylen, Propylen, der Butene, Pentene, Butadiene u. Butine*. Diese Verbb. zeigen mit Ausnahme von *Methan 1—11 metastabile Übergänge*. Vff. geben für die 56 beobachteten Verbb. insgesamt 362 Übergänge an. Die Unterss. werden in einem Spektrometer vorgenommen, worin die durch einen Elektronenstrahl bei 50 oder 70 Volt entstandenen Ionen durch ein kleines angelegtes Feld die Ionisationskammer verlassen, beschleunigt u. durch ein homogenes magnet. Feld um 180° gebeugt werden. Beim Aufnehmen des Spektr. wird das magnet. Feld konstant gehalten, während die Beschleunigungsspannung verstärkt wird. Das kleine Austrittspotential beträgt etwa 1% von letzterer. Den so beobachteten Übergängen liegt ein Massenverlust von 2, 15, 16, 26, 27, 28, 29, 30, 42 u. 44 Einheiten, entsprechend den Mol.-Teilen H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> u. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> zugrunde. Vff. geben weiter an, daß eine innermol. Umlagerung u. Isomerisation bei manchen Verbb. mit den durch die Ionisation verursachten Übergängen einhergeht. (Ausführliche Tabellen u. Vers.-Ergebnisse.) (J. Res. nat. Bur. Standards **40**. 437—42. Juni 1948.) ZIMMER. D 131

R. D. Vold und M. J. Heldman, *Elektrische Leitfähigkeit von kristallinen und flüssig-kristallinen Seife-Wasser-Systemen*. Leitfähigkeits-App. u. -Zellen werden beschrieben. Untersucht wurden wasserfreies *Na-Palmitat (I)* u. *Na-Stearat (II)*-W.-Systeme mit 0 bis 12,8% Wasser. Die wss. Systeme wurden hergestellt durch Erhitzen von Seifenpulver (bei 105° getrocknet) mit der entsprechenden Menge W. in verschlossenem Glasrohr auf etwa 300°. Nach Öffnen u. bes. Behandlung wurde wiederum verschlossen, auf 300° erhitzt u. auf 50 bis 60° abgekühlt innerhalb 1 Stunde. Widerstandsmessungen wurden durchgeführt in Abhängigkeit von der Zeit mit II-W.-Systemen innerhalb 0 u. 69% W. u. Temp. von 20 bis 300°. Es wird dargelegt, daß keine der wasserfreien Phasen mehr als 3 oder 4% W. enthalten kann ohne einen Übergang in eine andere Phase. Es wird geschlossen, daß eher eine Vielfältigkeit der festen Phasen als ein Gleichgewicht zwischen einer einzelnen koagulierten Phase u. einer isotropen Lsg. anzunehmen ist für die Erklärung der beobachteten Eigentümlichkeiten des Syst. unterhalb T<sub>c</sub>. Die Leitfähigkeiten der reinen Seifen sind denen der gewöhnlichen Salze sehr ähnlich. (J. phys. Colloid Chem. **52**. 148—66. Jan. 1948. Los Angeles, Calif., Univ. of Southern Calif., Dep. of Chem.) BOYE. D 138

A. W. Ralston und D. N. Eggenberger, *Das elektrische Verhalten von Dodecylammoniumchlorid in Gemischen von Wasser mit organischen Flüssigkeiten*. Die Äquivalentleitfähigkeit von Dodecylammoniumchlorid in wss. Lsgg. von Aceton, Acetonitril, Methanol u. Äthanol wird bestimmt. Bei Zugabe von Aceton, Acetonitril u. Methanol wird der krit. Punkt erhöht (d. h. die Konz., bei der er auftritt). Geringe Zugabe von Äthanol senkt die krit. Konz., jedoch bringen größere Mengen eine Erhöhung hervor. Die Zugabe dieser Lösungsmittel zu wss. Lsgg. von Dodecylammoniumchlorid bei Konz. unterhalb des krit. Punktes senkt die krit. Leitfähigkeit. Zugaben zu Konz. oberhalb des krit. Punktes erhöhen die Äquivalentleitfähigkeit; maximale Werte werden erreicht. Diese Ergebnisse beweisen den Übergang von Dodecylammoniumchlorid von einem koll. zu einem gewöhnlichen Elektrolyten. Zahlreiche Kurven im Original. (J. phys. Colloid Chem. **52**. 1494—1503. Dez. 1948. Res. Labor., Armour and Co., Chicago, Ill.) TIEDEMAN. D 138

Oscar E. Lanford und James R. Quinan, *Eine spektrophotometrische Studie der Reaktion von Ferri-Ion und Citronensäure*. Vff. variieren das Verhältnis Fe<sup>3+</sup> zu Citrat, die Gesamtkonz. beider in den Lsgg. u. den p<sub>H</sub>-Wert der Lsgg. u. messen jeweils die Extinktion bei 8 Wellenlängen zwischen 325 u. 465 mμ. Es ergibt sich, daß im Fe<sup>3+</sup>-Citrat-Komplex die Partner nur im mol. Verhältnis 1:1 vorliegen. Die Gleich-

gewichtskonstante  $K_c = \frac{[\text{Fe H Citr.}^*] [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_3 \text{ Citr.}]}$  wird zu  $0,274 \pm 10\%$  berechnet. (J.

Amer. chem. Soc. **70**. 2900—03. Sept. 1948. Albany, N. Y., N. Y. State Coll. for Teachers, Dep. of chem.) A. REUTER. D 139

Richard J. Bruhlman und Frank H. Verhoek, *Basenstärken von Aminen, gemessen als Stabilität ihrer Komplexe mit Silberionen*. Zur Klärung der Frage, ob die als Stabilität ihrer Ag-Ionenkomplexe gemessene Basenstärke von Aminen mit der durch die Stabilität ihrer Ammoniumionen bestimmten vergleichbar ist, messen Vff. die Gleichgew.-Konstanten der beiden Assoziationsstufen der Gesamt-Rk.:  $\text{Ag}^+ + 2\text{A} \rightleftharpoons \text{AgA}_2^+$  (A = Amin) mittels  $p_{\text{H}}$ -Messungen an Lsgg. von Aminen, Ag-Ion, saurem u. neutralem Salz nach der Meth. von BJERRUM unter Heranziehung von ausgewählten prim. u. sek. Aminen u. Pyridinen; ferner die Temp.-Koeff. der Gleichgewichtskonstanten. Ähnliche Konstanten werden für Cu-Ion u. 2 Pyridine bestimmt. Trägt man den  $\log k_1$  der 1. Assoziationskonstanten gegen den  $pK_{\text{AH}}$ -Wert des Gleichgewichts  $\text{H}^+ + \text{A} \rightleftharpoons \text{AH}^+$  auf, so erhält man 2 Gerade, eine für Pyridine u. prim. aliph. Amine u. eine für sek. Amine. Nach Literaturdaten liegen die Werte für tert. aliph. Amine auf einer 3. Kurve. Ein sehr ähnliches Bild erhält man, wenn man den  $\log K$  der Gleichgewichtskonstanten der Gesamt-Rk. (s. oben) gegen  $pK_{\text{AH}}$  aufträgt, wobei zu berücksichtigen ist, daß  $\log K$  ca.  $2 \cdot \log k_1$  ist. Die Neigung der erwähnten Kurven beträgt ca.  $\frac{1}{4}$ . Sie ergeben einen viel kleineren Bereich der Basenstärke bei Messung gegen Ag-Ion als gegen H-Ion. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1401—04. April 1948. Columbus, O., Ohio State Univ., Chem. Labor.)  
FREIWALD. D 139

Albert Smola, *Die Basizität der organischen Amine und ihre Salzbildung mit schwachen Säuren*. Übersicht über Alkalität, Dissoziation usw. aliph. arom. u. cycl. Amine, bzw. Salze u. deren therm. Zersetzung. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 2. 38—40. Mai 1948.)  
HAUSCHILD. D 139

Kensuke Shimura, *Hydratation von Aminosäuren*. Aus den Mol.-Vol. der Aminosäuren im sauren, neutralen u. alk. Gebiet errechnet Vff. die Elektrostriktion für  $-\text{COO}^-$   $-\text{NH}_3^+$  bei 7 Aminosäuren, woraus sich nach der Theorie von WEBB die freie Energie der Hydratation bestimmen ließe, was einer weiteren Veröffentlichung vorbehalten sein soll. Die Elektrostriktion für  $-\text{COO}^-$  liegt zwischen 2,09 (Glykokoll) u. 3,95 (dl-Valin) für  $-\text{NH}_3^+$  zwischen 5,18 (dl-Valin) u. 8,20 (Glykokoll). (Science [Japan] 18. 84—85. Febr. 1948. Tokyo. [Orig.: japan.])  
SCHULER. D 139

I. M. Kolthoff und Warren F. Johnson, *Aktivität von Laurat-Ion in Lösungen von K-Laurat in Abwesenheit und Gegenwart von neutralen Salzen*. Die Anordnung der zur Messung der EMK. benutzten Kette war:  $\text{Ag} | \text{Ag-Laurat (II)} | \text{K-Laurat (I)} | \text{KNO}_3 \text{ (IV)} | \text{KCl, gesätt.} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ . Das durch Neutralisieren von Laurinsäure (III) mit alkoh. KOH erhaltene I wurde zweimal aus A. kristallisiert. II wurde erhalten durch 95%ig. Neutralisation von in A. gelöster III u. tropfenweise Zugabe von auf 50° erwärmter alkoh. Lsg. von  $\text{AgClO}_4$ . II wurde heiß filtriert, mehrmals mit warmem A. gewaschen u. bei 35° im Vakuum getrocknet. Beim Arbeiten mit Ag-Salzen wurde vor Licht geschützt. Die Bereitung der Ag-Elektroden nach 2 Verff. sowie die Herst. der EMK.-Ketten werden beschrieben. Die Konz. von I lagen zwischen 0,001 u. 0,1 molar. Unters.-Temp. war  $30 \pm 0,1^\circ$ . Die Einw. von IV wurde mit 0,1- u. 0,5-mol. Lsgg. untersucht. Die Kurven der Abhängigkeit der EKM. von  $\log$  Konz. mit u. ohne IV ergaben gerade Linien. Die deutlichen Knickpunkte entsprechen den krit. Konz. mit 0,022 mol. bei 0 Mol. IV u. 0,012 bzw. 0,0055 mol. bei 0,1 bzw. 0,5 Mol. IV/Liter. Die Aktivität des Laurat-Ions ändert sich mit der Konz. von I ähnlich dem Verh. eines Anions in einem univalenten starken Elektrolyten. Oberhalb der krit. Temp. bleibt die Aktivität des Laurat-Ions konstant bis 0,1 molar. Es wird erkannt, daß bei Konz. oberhalb der krit. Konz. keine Micellenbildg. des nichtmicellisierten I stattfindet. (J. phys. Colloid Chem. 52. 22—27. Jan. 1948. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)  
BOYE. D 140

Eiichi Saito, *Kinetische Untersuchungen über  $\alpha$ -bromierte Säuren*. 3. Mitt. *Polarographische Untersuchungen über die  $\alpha$ -Brompropionsäure*. (2. vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. 14. [1947.] 465.) Die Abhängigkeit des Halbwellenpotentials der  $\alpha$ -Brompropionsäure (I) vom  $p_{\text{H}}$ -Wert wird bei 0° u. 25° ermittelt. Bei  $p_{\text{H}} < 7$  stammt die Welle von der Red. des nicht dissoziierten Mol., wobei die anwesenden Anionen nach der Wiederreinigung mit den H-Ionen red. werden. Bei  $p_{\text{H}} > 7$  rührt die Welle nur von der Red. des Anions her. Über die Form der Welle u. die Abhängigkeit des Halbwellenpotentials vom  $p_{\text{H}}$ -Wert gibt eine für die irreversiblen Elektrored. gültige Gleichung Aufschluß. In Ggw. eines Li-Salzes ist I bei allen  $p_{\text{H}}$ -Werten unreduzierbar. (Bull. Soc. chim. France, Mém. 15. 404—08. 1948. Straßburg, Fac. des Sciences, Labor. de Chimie organique.)  
WESLY. D 142

C. W. Beckett, N. K. Freeman und Kenneth S. Pitzer, *Thermodynamische Eigenschaften und Molekülstruktur von Cyclopenten und Cyclohexen*. (Vgl. C. 1948. II. 944.) Unter Benutzung der Daten von Torsions- u. Deformationsschwingungen verwandter Moll. wird das Potential verschied. Konfigurationen von Cyclopenten u. Cyclohexen be-

rechnet. Beim Cyclopenten kann das der Doppelbindung gegenüberliegende C-Atom um etwa 0,3 Å außerhalb der Ebene der vier anderen C-Atome liegen, diese Konfiguration weist gegenüber der ebenen keinen wesentlichen Energieunterschied auf. Dagegen besitzt Cyclohexen zwei der Sessel- u. Wannenform entsprechende tautomere Formen mit einem Energieunterschied von etwa 2,7 kcal. Die RAMAN- u. Ultrarotspektren sind in Übereinstimmung mit den thermodynam. Daten, die Größen  $-(F^0 - H_0^0)/T$  ( $H^0 - B_0^0)/T$ ,  $S^0$  u.  $C_p^0$  werden für den idealen Gaszustand von 200—1500° K berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4227—30. Dez. 1948. Berkeley, Calif., Univ.)

SCHÜTZA. D 146

W. V. Bhagwat und G. V. Bakore, *Gruppen-Parachore nach dem Verfahren von Gilling*. I. Mitt. Vff. bestimmen die Parachor-Werte für die Atomgruppen  $-\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  (=83,4),  $-\text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$  (=95,6),  $-\text{CH}_2 \cdot \text{Br}$  (=108,7),  $-\text{CH}_2 \cdot \text{J}$  (=130,1). Diese Zahlen sind mit den experimentellen Werten besser in Übereinstimmung als die von SUGDEN angegebenen Zahlen, bei welchen von Atom-Parachoren u. Strukturkonstanten ausgegangen wird. Auch die Gruppen-Parachore werden durch die Kettenlänge sowie durch Seitenketten beeinflusst. (J. Indian chem. Soc. 25. 175—78. April 1948. Indore, Holkar Coll., Chem. Dep.)

WERNER SCHULZE. D 148

Fausto W. Lima, *Eine allgemeine Beziehung zwischen den verschiedenen additiv-konstitutiven physikalischen Eigenschaften*. Da in einer homologen Reihe organ. Verb. additiv konstitutive Eigg. F (oder entsprechend G) aus dem Inkrement  $F_{\text{CH}_2}$  der  $\text{CH}_2$ -Gruppe u. spezif. Beiträgen  $F_1$  (für Doppel- oder Dreifachbindung, CO, COOH, Ringe usw.) nach  $F = n \cdot F_{\text{CH}_2} + F_1$  zusammengesetzt werden können, muß aus zwei Eigg. F u. G durch Eliminierung von n eine Gleichung  $F = G \cdot F_{\text{CH}_2}/G_{\text{CH}_2} - G_1 \cdot F_{\text{CH}_2}/G_{\text{CH}_2} + F_1$  erhalten werden, die als  $F = a \cdot G + b$  geschrieben, eine einfache lineare Beziehung zwischen 2 Eigg. gibt. Nachprüfung an den Eigg.-Paaren (Soudovs Viscositätskonstante u. Parachor sowie Mol.-Refr. u. Parachor von Paraffinen, Alkylhalogeniden, Alkoholen u. Fettsäuren ergab sehr gute Gültigkeit dieses Gesetzes. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3141. Sept. 1948. Sao Paulo, Brasilien, Univ., Labor. of Phys.-Chem. and Elektrochem.)

GOTTFRIED. D 148

Archibald C. Docherty und Mowbray Ritchie, *Thermische Diffusion in einigen wässrigen Lösungen*. Es wird ein Trennröhr für Fl. beschrieben, das aus 2 konzent. Glasröhren von 130 cm Länge mit einem mittleren ringförmigen Abstand von 0,68 mm (statt des für wss. Lsgg. bei 60° errechneten Optimums von 0,1 mm) besteht, in welchem die anfänglichen Trenngeschwindigkeiten der wss. Lsgg. von Raffinose, Saccharose (I), Glucose (II), Xylose, Glycerin (III) u. Aceton (IV) in Abhängigkeit von Konz., Temp. u. Länge, bis zu der die Säule gefüllt war, bestimmt wurden. Sie waren für 1,7 g Mol. II/Liter im angewandten Temp.-Bereich bei Längen > 100 cm unabhängig von dieser. Die gelösten Stoffe reicherten sich außer IV am Säulenboden an. In Lsgg. der einzelnen Stoffe ergab sich eine maximale Geschwindigkeit bei mittleren mol. Konz., die bei den Zuckern um so niedriger waren, je größer deren Mol.-Gew. war. Bin. Mischlsgg. von I+II u. I+III lieferten entgegen der Erwartung nur kleine oder gar keine Trennung der Bestandteile. Die Anfangsgeschwindigkeiten wuchsen stark sowohl mit steigender mittlerer Temp. wie mit höherem Temp.-Gradienten. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. A 62. Nr. 31. 297—304. 1948. Edinburgh, Univ., Chem. Dep.)

METZENER. D 149

Nancy Corbin, Mary Alexander und Gustav Egloff, *Lücken in den Angaben physikalischer Konstanten von Kohlenwasserstoffen*. Vff. prüfen 5200 Verb. auf Angaben der D., des F., des Brechungsindex u. des Siedepunktes. Sie unterscheiden zwischen Alkanen, ungesätt. aliph., isocycl., einkernigen arom. u. mehrkernigen arom. Verbindungen. In Form von Tabellen geben sie den prozentualen Anteil der vorhandenen Angaben, der auf die einzelnen Verb.-Typen entfällt, an. Es zeigt sich, daß die Alkane am besten, die isocycl. u. die mehrkernigen arom. Verb. im Hinblick auf die angeführten Eigg. am wenigsten untersucht sind. (J. phys. Colloid Chem. 52. 387—94. Febr. 1948. Chicago, Universal Oil Prod. Co.)

ZIMMER. D 150

G. C. Williams, S. Rosenberg und H. A. Rothenberg, *Physikalische Eigenschaften von Benzol-Methanol-Gemischen*. Es werden angegeben die Werte für D., Lichtbrechung, Kpp., spezif. Wärme, Mischungswärme u. der Enthalpie der sd. Fl. u. des gesätt. Dampfes für das azeotrop. Gemisch. Die Ergebnisse bestätigten die bekannten Eigg. der azeotropen Mischung, zeigten jedoch auch, daß die Maxima u. Minima für die anderen Eigg. andere Werte zeigen. — 5 Schrifttumsangaben. (Ind. Engng. Chem. 40. 1273—76. Juli 1948. Louisville, Ky., Univ.)

ROSENDAHL. D 150

C. M. Fontana und R. J. Herold, *Untersuchungen über den Dampfdruck in dem System Aluminiumbromid-Bromwasserstoff-Paraffinkohlenwasserstoff*. Untersucht wird

die Löslichkeit von  $HBr$  in reinem *n*-Butan u. *n*-Hexan, ferner in diesen beiden KW-Stoffen, wenn sie bis 2,8 Mol%  $Al_2Br_6$  gelöst enthalten. Die Lsgg. gehorchen dem HENRYschen Gesetz im Druckintervall von 0—30 lbs./sq. in. u. von 0—20°. Bei  $\gamma$ . B. 5° beträgt die HENRYsche Konstante bei reinem  $n-C_4H_{10}$  326, bei reinem  $n-C_6H_{14}$  265 (in lbs./sq. in. [Molenbruch  $HBr$ ]<sup>-2</sup>). Bei Auflösung von  $Al_2Cl_6$  steigt die Konstante leicht an d. h. es tritt Löslichkeitsverminderung ein. Im untersuchten Bereich ist daher die Bldg. von  $HAlBr_4$  zu verneinen. Dies ist im Hinblick auf die Verwendung von  $Al_2Br_6$  als Katalysator von Interesse. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2881—83. Sept. 1948. Paulsboro, N. Y., Socny-Vacuum Labor.)

SCHÜTZA. D 150

A. Michels und T. Wassenaar, *Dampfdruck von Methylfluorid*. (Vgl. C. 1942. II. 2673.)  $CH_3F$  wird aus  $KCH_3SO_4$  u.  $NaF$  hergestellt u. sorgfältig gereinigt. Die Drucke werden statt zwischen —110 u. +15° bestimmt. Die Dampfdrucke sind darstellbar durch die Gleichung  $\ln P = -2399,734/T - 1,541142 \ln T + 20,43826$ . Die Abweichungen  $P_{\text{ber}} - P_{\text{exp}}$  betragen bis 210° K maximal einige 0,001 at, bei etwa 260° K wird ein Maximum von ungefähr +0,075 at. durchlaufen, dann fällt die Abweichung stark ab um bei etwa 290° K —0,43 at zu erreichen. (Physica 14. 104—10. April 1948. Amsterdam, Univ.)

SCHÜTZA. D 150

G. Schubert, *Die Bestimmung des Dampfdruckes von Glykol-Wasser-Gemischen im Temperaturbereich 100—150°*. Untersucht wird der Gesamtdampfdruck verschied. Äthylglykol-W.-Gemische. Die Gemische dienen als Kühlfl. für Motoren u. können vielleicht diese Temp. erreichen. Die Meßanordnung erlaubt eine Genauigkeit der Dampfdruckmessung auf  $\pm 0,005$  at. Die Messungen bieten die Möglichkeit, ein Druck-Temp.-Diagramm mit kurvenkonstantem Glykolgeh.  $x$  bzw. ein Druck- $x$ -Diagramm mit Isothermen zu entwerfen. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 337. Dez. 1948. Herrsching bei München.)

SCHÜTZA. D 150

E. R. Hopke und G. W. Sears, *Dampfdruck der Trimethylbenzole bei kleinen Drucken*. Mit einem ROBEUSH-Manometer werden die Dampfdrucke der drei isomeren Trimethylbenzole zwischen 0,01 u. 1 mm Hg gemessen. Die Ergebnisse werden nach  $Mg_{10}P = -(A/T) + B$  dargestellt u. nach der Meth. der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Es ergibt sich für *Mesitylen*  $A = 2667,51$ ,  $B = 9,394$ ; *Pseudocumol*  $A = 2432,42$ ,  $B = 8,437$ ; *Hemellithol*  $A = 2219,69$ ,  $B = 7,508$ ; Die Ergebnisse werden mit anderen Messungen verglichen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3801—03. Nov. 1948. Durham, N. C.)

W. KAUFMANN. D 150

Maurice Lecat, *Azeotrope Gemische von Nitraten*. Vf. ermittelte in systemat. Unters. 122 azeotrope Gemische von Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Isoamylnitrat einerseits u. Säuren, Alkoholen, zweiwertigen Alkoholen, Estern, Halogeniden, KW-Stoffen, Nitroderivv., Oxyden, S-Derivv. u. Urethan andererseits. (Ann. Soc. sci. Bruxelles, Sér. I 62. 128—40. 30/12. 1948. Brüssel-Uccle, Privatlabor.)

V. BOGDANDY. D 150

Jacques Huetz, *Über die Verwirklichung einer Messung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen von Kohlenwasserstoffdämpfen*. ASSMANN hatte früher [1852] eine Meth. zur Messung des Verhältnisses  $\gamma$  der spezif. Wärmen von Gasen angegeben, deren Prinzip darin bestand, daß man in einem U-Rohr eine Fl., im allgemeinen Hg, in Oszillation versetzte; an den beiden Schenkeln befanden sich Behälter, die das zu untersuchende Gas enthielten.  $\gamma$  des Gases war gegeben durch die Formel  $\gamma = K/P[(T_0/T)^2 - 1]$ , wo  $K$  eine App.-Konstante,  $P$  den Druck des Gases u.  $T$  bzw.  $T_0$  die Schwingungsperioden der Fl. waren, wenn die Behälter mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt waren bzw. mit der freien Luft in Verbindung standen. Bei dieser Formel war jedoch nicht die Dämpfung der Schwingungen sowie die adiab. Entspannungen u. Kompressionen des Gases in Rechnung gesetzt. Vf. beschreibt einen neu konstruierten App., der eine Verfeinerung der Messungen nach der obigen Meth. gestattete. Der aus Metall angefertigte App. gestattete Messungen bis zu einem Druck von 10 kg/cm<sup>2</sup> u. einer maximalen Temp. von 350°. Messungen mit Bzl. bei 100° ergaben  $\gamma = 1,07$  bei Atmosphärendruck,  $\gamma$  von Luft war 1,40. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 181—83. 19/7. 1948.)

GOTTFRIED. D 151

Hugh M. Huffman, Margaret Eaton und George D. Oliver, *Die Molwärmen, Umwandlungswärmen, Schmelzwärmen und Entropien von Cyclopenten und Cyclohexen*. Die Molwärmen von Cyclopenten (I) u. Cyclohexen (II) werden von 12—300° K calorimetr. gemessen. Die Tripelpunkte liegen für I bei  $138,63 \pm 0,05^\circ$  K, für II bei  $169,67 \pm 0,05^\circ$  K. Die Schmelzwärmen betragen  $803,9 \pm 0,4$  u.  $787,1 \pm 0,4$  cal/Mol.; Umwandlungspunkte liegen für I bei  $87,07 \pm 0,05$  mit einer Umwandlungswärme von  $114,6 \pm 0,5$ , für II bei  $138,7 \pm 0,2^\circ$  K mit  $1015,9 \pm 1,0$  cal/Mol. Für den fl. Zustand wird für I die Entropien zu  $48,10 \pm 0,10$  für II zu  $51,67 \pm 0,10$  cal/grad bei  $298,16^\circ$  K

K berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2911—14. Sept. 1948. Bartlesville, Okla., Bureau of Mines.) SCHÜTZA. D 156

H. Tschamler, *Über binäre flüssige Mischungen*. 6. Mitt. *Mischungswärmen, Molwärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von 1,2-Dichloräthan mit Benzol und n-Alkylbenzolen*. (5. vgl. C. 1949. I. 1099.) Die Mischungswärme des Syst. *Dichloräthan-Bzl.* ist schwach endothermisch. Die  $\Delta H$ -Kurve des *Toluolsyst.* ist ex-endotherm, u. zwar exotherm nach der KW-stoff-Seite. Sämtliche folgenden  $\Delta H$ -Kurven werden fortlaufend stärker endotherm (*Äthylbenzolsyst.* noch exotherm, *n-Propylbenzolsyst.* durchweg endotherm, aber mit deutlichem Inflexionspunkt usw.). Sämtliche Systeme zeigten Volumdilataionen. Die untersuchten Zustandsdiagramme wiesen Eutektica auf. (Mh. Chem. 79. 499—507. Dez. 1948; S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 499—507. 1948; Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

BASFELD. D 156

H. Tschamler, *Über binäre flüssige Mischungen*. 7. Mitt. *Mischungswärmen, Molwärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von 1,2-Dichloräthan mit Cyclohexan und Methylcyclohexan*. 8. Mitt. *Mischungswärmen, Molwärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von 1,2-Dichloräthan mit Polymethylbenzolen*. 9. Mitt. *Mischungswärme, Molwärme und Volumeffekt im System 1,2-Dichloräthan-Styrol*. (6. vgl. vorst. Ref.) — 7. Die beiden Systeme zeigen hohe endotherme Mischungswärmen. Der Temp.-Koeff. der Mischungswärmen war in beiden Fällen negativ. Beide Systeme zeigten starke Vol.-Dilatation. Eutektica in den Zustandsdiagrammen. Vf. schließt aus den Kurvenästen der Diagramme, daß die krit. Mischungstemp. nicht viel unterhalb der Eutektica liegt. — 8. Die Mischungswärmekurven verlaufen exotherm-endotherm. Auch die Temp.-Abhängigkeit der Mischungswärmen zeigt wechselndes Vorzeichen, u. zwar so, daß bei tieferen Temp. eine Athermie der Systeme erwartet werden muß. Durchweg Vol.-Dilatation, die sich mit der Zahl der  $\text{CH}_3$ -Substituenten vergrößert. Eutektica in den Zustandsdiagrammen. — 9. Die  $\Delta H$ -Kurve zeigt wechselndes Vorzeichen, u. zwar exotherme  $\Delta H$ -Werte im Bereich großer Styrol-Konz. u. endotherme im dichloräthanreichen Gebiet. Verminderung des Mischungsvolumens. (Mh. Chem. 79. 508—20. Dez. 1948; S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 157. 508—20. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

BASFELD. D 156

J. A. A. Ketelaar und B. Jibben, *Das System Schwefel-Anthracen*. Zur Erweiterung der Kenntnisse über die Systeme Schwefel-aromat. KW-stoff bestimmten Vf. das F.-Diagramm des Syst.  $\text{S}_8$ /Anthracen mit der stabilen u. metastabilen Kurve des monoklinen bzw. rhomb. S. In der Nähe der eutekt. Zus. konnte die eutekt. Temp. nicht mit Genauigkeit bestimmt werden, da das innere Gleichgewicht in der fl. S-reichen Phase nur sehr langsam bei tiefen Temp. erreicht wurde. So ergab sich ein Temp.-Bereich, der zu dem pseudo-tern. Syst.  $\alpha$ — $\beta$ -Anthracen an Stelle des bin. eutekt. Punktes des Syst. S (inneres Gleichgewicht) Anthracen gehörte. Wegen der dadurch bedingten Ungenauigkeit können die unter Anwendung der VAN'T HOFFschen Formel für die Schmelzwärmen beider S-Modifikationen gefundenen Werte auch nur größenordnungsmäßig als richtig angesehen werden. — Im Gebiet höheren Anthracengeh. zeichnet sich das Diagramm aus durch einen nicht genau festlegbaren Wendepunkt mit ziemlich geringer Neigung. Aus dieser schließen Vf. auf einen hohen Wert der Umwandlungswärme feste Anthracenphase/fl. Mischung. Da diese gleich der Summe der Schmelz- u. Mischungswärme ist, wird damit eine stark negative Mischungswärme für die fl. Komponenten angezeigt, die zu unvollständiger Mischbarkeit bei tiefen Temp. führt, wo der Einfl. der Mischungsentropie abnimmt. In sofern verhält sich dies Syst. wie diejenigen, die Naphthalin bzw. Chinolin als 2. Komponente enthalten. Bei Temp. über  $235^\circ$  setzte unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entw. u. Dunkeln der Mischung eine chem. Rk. ein. Bei schnellem Erhitzen auf  $275^\circ$  wurde keine Entmischung beobachtet. (Reueuil Trav. chim. Pays-Bas 67. 393—96. Juli-Aug. 1948. Amsterdam, Univ., Labor. f. allgem. u. anorgan. Chemie.)

LINDENBERG. D 156

A. S. Carson, K. Hartley und H. A. Skinner, *Bindungsenergie von C—Cd in Cadmiummethyl und von C—J in Methyljodid*. Gemessen werden die Rkk.:  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  (fl.) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_4 + 48,5 \pm 0,4$  u.  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  (fl.) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aq =  $\text{CdSO}_4$  aq +  $2\text{CH}_4$ . Aus den Rk.-Wärmen ergeben sich die Bldg.-Wärmen von  $(\text{CdCH}_3)_2$  (fl.) zu  $-16,05 \pm 0,4$  bzw.  $-16,3 \pm 0,2$  kcal/Mol. Mit einer Dissoziationsenergie von 102 kcal für  $\text{CH}_3$ -H ergeben sich für die beiden C-Bindungen 66,2 kcal, als mittlere Bindungsenergie pro Bindung, also 33,1 kcal. Aus der Rk.  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{J}_2 = \text{CdJ}_2 + 2\text{CH}_3\text{J} + 75,6 \pm 0,5$  kcal in äther. Lsg. ergeben sich entsprechend für die  $\text{CH}_3\text{J}$ -Bindung  $55,05 \pm 0,4$  kcal. Dieser Wert stimmt mit dem von BUTLER u. POLANYI auf kinet. Wege u. von UBBELOHDE u. MACKLE aus thermochem. Messungen erhaltenen gut überein. (Nature [London] 161. 725—26. 8/5. 1948. Manchester, Univ.)

SCHÜTZA. D 156

R. G. Partington und C. J. Danby, *Die thermische Zersetzung von n-Hexan*. Die therm. Zers. von *n-Hexan* wurde in einem Quarzkolben bei 500–620° unter Beobachtung der Änderung des Gesamtdruckes untersucht. Die nicht inhibierte Rk. ist erster Ordnung, bei Zusatz von NO bleibt eine Rest-Rk. bestehen, deren Geschwindigkeit sich mit der 1,5. Potenz des Hexandruckes ändert. Die Inhibierung durch NO zeigt, daß freie Radikale bei der Rk. eine Rolle spielen. Der Wert der mittleren Kettenlänge der Rk. bei 570° beträgt 1,75. Unter der Annahme, daß die inhibierte Rk. keine Ketten-Rk. mehr ist, können die Wahrscheinlichkeiten für die Bruchstellen beim therm. Zerfall des *n-Hexans* berechnet werden. Die Wahrscheinlichkeiten verhalten sich bei  $C_{1-2}:C_{2-3}:C_{3-4}$  wie 3,9:2,5:1. Beim Bruch der  $C_{2-3}$ -Bindung ist die Wahrscheinlichkeit, daß  $C_2H_6$  u. 1-Buten entstehen, zehnmal größer als die Bldg. von  $C_2H_4$  u.  $C_4H_{10}$ . Die Gesamtanalyse der Prodd. ergab Übereinstimmung mit den gemessenen Geschwindigkeiten der Primär- u. Folgereaktionen. (J. chem. Soc. [London] 1948. 2226–32. Dez. Oxford, Univ.) SCHÜTZA. D 156

Raoul Wildenstein und Paul Laffitte, *Über die Rolle der Radikale  $C_2$  und CH bei der Verbrennung des Methans*. Zur Unters. des Mechanismus der Verbrennung des  $CH_4$  mit bes. Berücksichtigung der Radikale  $C_2$  u. CH wurde die Flamme von  $CH_4$  spektrograph. untersucht. Als Gasquelle wurde ein Naturgas benutzt, dessen Zus. zu 95% einem KW-stoff der Bruttoformel  $C_{4,12}H_{1,06}$  entsprach, während der Rest aus Luft mit einem Überschuß von  $N_2$  bestand. Untersucht wurde der innere sowie der äußere Kegel der Flamme. Trägt man die Intensitäten der CH- u.  $C_2$ -Banden gegen den  $CH_4$ -Geh. graph. auf, so ergibt sich, daß die CH-Banden bei 3872 u. 4315 Å durch ein Maximum gehen bei einem Geh. des Verbrennungsgases von 10,80%. Für die  $C_2$ -Banden bei 4381 u. 4737 Å wurde ein Intensitätsmaximum bei der gleichen Zus. festgestellt. Für die CH-Linien bei 2608, 2811 u. 3064 Å tritt ein Maximum, so weit es sich beobachten läßt, in der Nähe der stöchiometr. Zus. auf. Der Ursprung der CH-Radikale kann durch einen der folgenden Ausdrücke wiedergegeben werden:  $C_2^x + OH \rightarrow CO + CH^x$  u.  $C_2 + OH \rightarrow CO + CH$ . (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1195–97. 12/4. 1948.) GOTTFRIED. D 157

Werner Schaaffs, *Über die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten als Funktion ihrer Struktur*. Eine aus der Zustandsgleichung abgeleitete Formel für die Schallgeschwindigkeit in Fl. wird diskutiert. Die Betrachtung homologer Reihen von C-Verbb. weist bei Extrapolation auf größte Raumerfüllung u. sehr hohe Mol.-Gewichte auf einen Grenzwert der Schallgeschwindigkeit von 1562 m/Sek hin. Unters. an Moll. mit schwereren Komponenten führen zur Einführung des Begriffs des Stoßfaktors, welcher der Konst. der Moll. bes. Rechnung trägt. Während die Raumerfüllung im wesentlichen die Grobstruktur der Schallgeschwindigkeit bestimmt, erfaßt der Stoßfaktor die Feinstruktur. Die Überlegungen werden auf Cl, J u. die Nitrogruppe enthaltende C-Verbb. angewendet; die Feinstruktur der Schallgeschwindigkeit der 9 Isomeren des Heptans wird eingehend behandelt. In die endgültige Formel für die Schallgeschwindigkeit geht natürlich auch deren Temp.-Abhängigkeit ein. Ein einfacher App. zur Messung der Schallgeschwindigkeit nach dem Amplitudengitterverf. wird beschrieben. (Z. Naturforsch. 3a. 396–405. Juli 1948. Berlin-Siemensstadt.) SCHOENECK. D 159

S. Fordham, *Die Viscositäten von Glycerin und seinen Lösungen, sowie von Äthylenglykol*. Die Viscositäten von 95–100%ig. Glycerin wurden bei 40 u. 50°, die Viscositäten  $\eta$  vom reinen Äthylenglykol zwischen 25 u. 50° bestimmt. Die Temp.-Abhängigkeit von  $\eta$  läßt sich für Äthylenglykol durch die Gleichung:  $\log_{10}\eta = -3,7830 + 1494/T$  darstellen. (Research 1. 336. April 1948. Ardeer, Imp. Chem. Industries Ltd., Explosives Div.) M. SCHENK. D 172

J. J. Kipling, *Das Verhalten von Aktivkohlesäulen bei der Adsorption und Desorption von Essigsäure in wäßriger Lösung*. Unters. über die Adsorption von Essigsäure aus hindurchfließender wss. Lsg. an Säulen von akt. Kohle sowie über die anschließende Desorption stehen mit zahlreichen prakt. Problemen im Zusammenhang. Die Erscheinungen des beginnenden Durchbruchs bei der Säule lassen sich mit Ausdrücken für die allg. Adsorption wiedergeben; diese beruhen auf der Voraussetzung, daß die Diffusion des adsorbierten Stoffes zur adsorbierenden Oberfläche im Vgl. mit der Strömungsgeschwindigkeit der zulaufenden Lsg. rasch erfolgt. Theoret. Voraussagen über den Einfl. folgender Faktoren auf die Durchlaufzeit bei einer Säule werden mit den experimentellen Befunden verglichen: a) Länge der Adsorptionssäule, b) Strömungsgeschwindigkeit der durchlaufenden Lsg., c) Anfangskonz. der zulaufenden Lsg. u. d) Teilchengröße der Kohle. Die Verteilung des adsorbierten Stoffes auf der Säule hängt von dem genauen Verlauf der Adsorptionsisotherme ab. Man kann die Verteilung aus der experimentell bestimmten Isotherme unter der Annahme berechnen, daß sich



das Gleichgewicht zwischen Kohle u. Lsg. im Vgl. zur Strömungsgeschwindigkeit der Lsg. rasch einstellt. Nach dieser theoret. Behandlung erhält man mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmende Ergebnisse. Die Überlegungen sind auch anwendbar auf die Verteilung während des Adsorptions- u. Desorptionsvorganges, bei Durchlauf von reinem Lösungsm. u. zwar sowohl bei gleichmäßiger wie ungleichmäßiger anfänglicher Verteilung des adsorbierten Stoffes. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1487—96. Okt. Oxford.) HENTSCHEL. D 176

Arthur L. LeRosen und Alexander May, *Chromatographisches Verhalten einiger Aldehyde*. Vff. untersuchen die Beziehungen zwischen Seitenkettenlänge u. Geschwindigkeit der Bewegung der Zonen beim Entwickeln eines Chromatogramms u. finden, daß mit wachsender Seitenkettenlänge diese Geschwindigkeit zunimmt, während bei den entsprechenden ungesätt. Verb. die Adsorption eine stärkere ist u. somit die Geschwindigkeit abnimmt. Da die Aldehyde eine gut meßbare Geschwindigkeit auf  $\text{SiO}_2$  als Adsorbens beim Entwickeln mit Bzl. haben, wählen Vff. diese für ihre Untersuchungen. (Analytic. Chem. 20. 1090. Nov. 1948. Baton Rouge, La., Louisiana State Univ.) JÄGER. D 177

Arthur L. LeRosen und Charles A. Rivet jr., *Die Verschiebungsgeschwindigkeit einer chromatographischen Zone in Abhängigkeit von der Temperatur*. Für die 3 Systeme *o*-Nitroanilin- $\text{SiO}_2$ -Bzl.; *o*-Nitroanilin- $\text{SiO}_2$ -Chlf. u. Lycopin-Ca(OH<sub>2</sub>)-Bzl. wurde die Kenngröße R für die Front der chromatograph. Zone in Abhängigkeit von der Temp. zwischen 10 u. 60° untersucht. Alle drei Kurven zeigen im Bereich zwischen 20 u. 35° einen annähernd horizontalen Verlauf u. steigen außerhalb dieses Gebietes ziemlich steil an. Jedoch ist für die Angabe des R-Wertes für andere Systeme ein eventueller Temp.-Einfl. zu beachten. (Analytic. Chem. 20. 1093—94. Nov. 1948. Baton Rouge, La., State Univ.) HENTSCHEL. D 177

Fritz Turba und Elisabeth v. Schrader-Beielstein, *Chromatographische Trennung der Azoharnstoffderivate von  $\alpha$ -Aminosäuren an Zinkcarbonat*. Während bei den Azoharnstoffderiv. der Dicarbonsäuren, Aromaten u. Oxyaminosäuren die Trennung der Ester wegen ihrer geringeren Haftfestigkeit aus Chlf. an wasserfreiem Zn CO<sub>3</sub> vorzuziehen ist, können die übrigen aus Azophenylisocyanat u.  $\alpha$ -Aminosäuren quantitativ entstehenden Farbstoffe auch als freie Säuren aus Aceton an dem weniger adsorptionsfähigen ZnCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O getrennt werden. Die Reihenfolge der Farbstoffe der homologen Aminosäuren an der ZnCO<sub>3</sub>-S ist gleich der der 2,4-Dinitrophenylhydrazone der entsprechenden Aldehyde; mit Ausnahme von Valin sinkt die Adsorbierbarkeit mit steigender Länge der Seitenkette; Ggw. einer Oxygruppe erhöht sie stark, desgleichen eine 2. COOH-Gruppe oder ein arom. Ring. (Naturwissenschaften 35. 123. 1948. Dortmund und Bad Ems.) HENTSCHEL. D 177

Harry Wiener, *Beziehung der physikalischen Eigenschaften der isomeren gesättigten Kohlenwasserstoffe zu der molekularen Struktur. Oberflächenspannung, spezifische Dispersion und kritische Lösungstemperatur in Anilin*. Vff. hat einfache empir. Gleichungen aufgestellt, die es gestatten, die Berechnung der physikal. Eigg. der gesätt. KW-stoffe aus ihrer mol. Struktur zu berechnen, z. B. die Oberflächenspannungen der n. KW-stoffe, die Differenz in der Oberflächenspannung zwischen einem KW-stoff mit verzweigter Kette u. seinem n. Isomeren u. die Differenz bei der spezif. Dispersion u. der krit. Lsg.-Temp. zwischen verzweigten u. n. KW-stoffen. Ein Vgl. mit den experimentellen Daten aus der Literatur zeigt, daß die durchschnittlichen Abweichungen der berechneten von den beobachteten Werten von der Größenordnung der experimentellen Unbestimmtheiten bei allen Gasen sind. Für die Nonane werden vorhergesagte Werte dieser drei physikal. Eigg. angegeben. (J. phys. Colloid Chem. 52. 1082—89. Juni 1948. Brooklyn, N. Y., Coll., Dep. of Chem.) LIERMANN. D 182

Gerald R. Lappin und R. K. Summerbell, *Über den aromatischen Charakter des Dioxadiens*. Vff. untersuchen, ob dem Dioxadien (I) ein ähnlich arom. Charakter zugeschrieben werden kann wie dem Furan (II). Bestimmungen der Bindungslängen sowie Messungen des UV-Spektr. von I führten zu der Annahme, daß in I ähnliche Resonanzstrukturen wie in II vorliegen. Im Gegensatz zu II gibt I Additionsprodd. mit Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> u. HCl, verhält sich also wie eine ungesätt. aliph. Verbindung. Die von Vff. beschriebenen Vers. zur Nitrierung von I oder zur Acylierung mit Säureanhydriden bzw. Säurechloriden in Ggw. von Acylierungskatalysatoren, ergaben nur Polymerisationsprodd. neben unverändertem I. Auch beim Kochen mit metall. K zeigte I keine Reaktion. Nach seinem chem. Verh. ist I demnach eher mit einer typ. ungesätt. aliph. Verb., wie Divinyläther, zu vergleichen. Bei I können sich anscheinend die dem II analogen Resonanzstrukturen infolge zu niedriger Resonanzenergie nicht so ausbilden, daß sie sich auf sein chem. Verh. auswirken. (J. org. Chemistry 13. 671—73. Sept. 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) KOTHE. D 182

Gaston Berthier und Bernard Pullman, *Über die gleichzeitige Bindung mehrerer außercyclischen Gruppen mit einem aromatischen Kern*. Nach der Meth. der Mol.-Bahnen (DAUDEL u. PULLMAN, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 222. [1946.] 663) wird die Änderung der Bindung eines Substituenten an einem arom. Kern bei Eintritt eines 2. Substituenten untersucht. Vor allem wird das Verh. der Vinylgruppe geprüft (*Styrol*, *o*-, *m*-, *p*-Divinylbenzol, *p*-u. *p*'-Vinylidiphenyl, Vinyl- u. Divinyl-anthracen). Dabei wird gefunden, daß die Effekte schwach sind, ein Zeichen für die Induktionsschwierigkeit zwischen nicht direkt verbundenen Gruppen. Diagramme u. Tabelle mit energet. Werten, z. B. Resonanz- u. Exzitationsenergien. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 554—58. Mai/Juni 1948. Paris, Inst. du Radium.)

ROTTER. D 182

J. D. H. Donnay und C. P. Fenimore, *Schrittweises Vorgehen bei der Bestimmung einiger organischer Kristallstrukturen*. Wenn eine organ. Verb. eine Mol.-Struktur besitzt u. wenn die Moll. ziemlich starr sind, dann besteht das schrittweise Vorgehen darin, die angenäherte Lage u. die Orientierung dieser Moll. in der Elementarzelle zu finden. Von den hierzu geeigneten Methoden werden angeführt: Abweichungen von dem verallgemeinerten BRÉVIAISSCHEN Gesetz, opt. Daten, Kenntnis der am stärksten reflektierenden Ebenen sowie rein metr. Betrachtungen. Hat man auf diese Art die Moll. lokalisiert, dann kann die Struktur durch FOURIER-Methoden endgültig bestimmt werden. An zwei Beispielen (Dibiphenyläthylen u. Dipentacrythrit) wird die Meth. erläutert. (Amer. Mineralogist 33. 755. Nov./Dez. 1948. Johns Hopkins Univ.)

GOTTFRIED. D 182

Pierre Chatelain, *Über die Diffusion von polarisiertem Licht durch flüssige Kristalle vom nematischen Typ*. Es werden Verss. angestellt über die Streuung von plan-polarisiertem Na-Licht durch orientierte Proben von *p*-Azoxyanisol im krist.-fl. Zustand bei Streuwinkeln von 0—50°. Es wurde gefunden, daß die am intensivsten zerstreute Strahlung in rechten Winkeln zur Schwingungsrichtung des einfallenden Strahls polarisiert ist. Die Änderung der Streuintensität  $\xi$  als Funktion des Streuwinkels  $\vartheta$  kann wiedergegeben werden durch die Gleichung  $\xi = K/(\sin \vartheta)^{1.6}$ ; hieraus folgt, daß die Streuung durch große Teilchen erfolgt. Ein Vgl. der Streuung in Richtung nach vorwärts u. rückwärts ergab, daß die Teilchen ca. 0,2  $\mu$  groß sind. (Acta crystallogr. [London] 1. 315—23. Dez. 1948. Héroult, Faculté des sciences de Montpellier, Labor. de minéralogie.)

GOTTFRIED. D 186

A. Kofler, *Zur Polymorphie organischer Verbindungen*. Die Anwendung mkr. Verff. zur Kennzeichnung organ. Stoffe bringt es mit sich, daß immer mehr Polymorphiefälle bei den verschiedensten Stoffgruppen organ. Verbb. aufgefunden werden. Es werden die Polymorphiefälle untersucht, die bei der gewöhnlichen mkr. Arbeitsweise auftreten, d. h. unter n. Druck u. in einem Temp.-Gebiet von etwa 0° bis zum F. des betreffenden Stoffes. Unter den beobachteten Polymorphiefällen ist Monotropie häufiger als Enantiotropie. Zur Herst. instabiler Formen dienen mehrere Wege: 1. Kristallisieren von Schmelzen in unterkühltem Zustand, 2. Sublimation bei n. Druck u. einer in bezug auf den F. nicht zu hohen Temp., 3. Impfwrk. eines verwandten Stoffes auf die Schmelze des zu prüfenden Stoffes. Zur Kennzeichnung der instabilen Formen dient hauptsächlich der F.; ferner werden Angaben über das kristallmorpholog. Verh. sowie über die jeweiligen kristallopt. Eig. gemacht. In einigen Fällen wird auch die Kristallisationsgeschwindigkeit zur Unterscheidung herangezogen. In der Mehrzahl der Fälle müssen zur Ermittlung des F. mehrere Kunstgriffe angewendet werden. Die instabilen Formen eines Stoffes zeigen untereinander verschied. Beziehungen; so wird eine bestimmte instabile Form von einer weniger instabilen rasch umgewandelt, wogegen die weniger instabilen Formen untereinander geringe Neigung zur Umwandlung zeigen. Häufig liegen die FF. solcher Formen nahe beisammen. Es werden die Darst.-Weisen u. die physikal. Eig. von 17 polymorphen Stoffen angegeben: *Fluorenon*, *Novatophan*, *Acetanilid*, *Acetessigsäureanilid*, *p*-*Amidoacetanilid*, *Acetyldiphenylamin*, *Malonamid*, *Dehydracetsäure*, *Diphensäure*, *Benzotriazol*,  *$\omega$ -Tetrabrom-o-xytol*, *Succinimid*, *1,2,6-Dinitrophenol*, *2,4,6-Tribromphenol*, *Methylharnstoff*, *p*, *p*'-*Dichlordiphenyltrichloräthan*, *p*-*Acetotoluid*. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 15—24. 15.8. 1948.)

WESLEY. D 190

—,  *$\alpha$ -Pyridinsulfonsäure*. 1. Mitt.  *$\alpha$ -Pyridinsulfonsäure* tritt in drei polymorphen Modifikationen auf. Die stabile Form erhält man in Form von rhomb., prismat. Nadeln aus Wasser. Das Achsenverhältnis wurde bestimmt zu a:b:c = 0,624:1:0,519. Die D. beträgt 1,710, die Brechungsindizes (5893 Å, 25°) sind  $\alpha$ : 1,530  $\pm$  0,002,  $\beta$  = 1,650  $\pm$  0,002,  $\gamma$  = 1,76  $\pm$  0,01,  $2V = 83^\circ$ , opt. Achsenebene (100), negative Doppelbrechung. Die Dimensionen der Elementarzelle wurden bestimmt zu a = 9,73, b = 15,60, c = 8,10 Å. — Die Verb. schm. bei 243—250° ohne Sublimation u. sehr

geringer Zersetzung. Die Schmelze unterkühlt leicht; aus der unterkühlten Schmelze scheiden sich zunächst einige Kerne der kreideartigen, zweiten Form ab; innerhalb einiger Sek. erstarrt jedoch die ganze Fl. zur Form der dritten Modifikation. Erhitzt man die dritte Form vorsichtig bis dicht unterhalb des F., dann wandelt sich diese allmählich in die kreideartige weiße Form um. Bei erneutem Schmelzen erhält man beim Abkühlen wieder vorherrschend die dritte Modifikation. (Analytic. Chem. 20. 779—80. Aug. 1948. Illinois, Inst. of Technology, Armour Res. Foundation.)

GOTTFRIED. D 190

V. Vand, *Eine temperaturgeregelte fokussierende Röntgenpulverkammer vom Typ Frelv*. Die Kamera wurde speziell zur Unters. von organ. Kristallen mit großen Elementarzellen zwischen 0° u. 100° konstruiert. (J. appl. Physics 19. 852—55. Sept. 1948. Port Sunlight, Ceshire, Lever Brothers & Unilever, Ltd; Res. Dep.)

GOTTFRIED. D 195

George L. Clark und Hung Kao, *Eine abgeänderte Technik zur röntgenographischen Einkristallstrukturanalyse mit Anwendung auf Benzaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydraton und die Zinksalze der Salicyl- und Benzoesäure*. Die von Vff. vorgeschlagene Technik besteht darin, daß mit demselben Kristall zunächst Aufnahmen nach der Meth. von WEISSENBERG (I), dann nach der von BUERGA (II) hergestellt werden. Für Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydratin ergaben sich die folgenden Elementarkörperdimensionen: nach I  $a = 13,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,79 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,20 \pm 0,050 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,8 \pm 0,2^\circ$ ; nach II  $a = 12,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,78 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,26 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,7 \pm 0,2^\circ$ . Raumgruppe ist  $P2_1/C$ . In der Elementarzelle sind 4 Moll. enthalten. — Für Zinksalicylattrihydrat wurden die folgenden Elementarkörperdimensionen erhalten:  $a = 15,4 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,36 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,18 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94,0^\circ \pm 0,2^\circ$ . In der Zelle sind 2 Moll. enthalten. Raumgruppen sind  $C2/m$  oder  $C2$  oder  $Cm$ . — Zinkbenzoat hat die folgende Elementarzelle:  $a = 10,67 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,94 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 19,22 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94,4 \pm 0,2^\circ$ . In der Zelle sind 8 Moll. enthalten; Raumgruppe ist  $P2_1/C$ . — Zum Schluß wurde noch das rhomb. kristallisierende Zinkdihydrogenbenzoatdihydrat  $ZnH_2 \cdot (C_6H_5COO)_4 \cdot 2H_2O$  untersucht. Die gefundenen Elementarkörperdimensionen sind  $a = 5,20 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 25,4 \pm 0,2 \text{ \AA}$ ,  $c = 40,0 \pm 0,5 \text{ \AA}$ . Die Zelle enthält 8 Moll., Raumgruppe ist Fdd. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2151—54. Juni 1948. Urbana, Ill., Noyes Chem. Labor.)

GOTTFRIED. D 195

B. H. Sage und W. N. Lacey, *System 1-Buten—n-Butan. Die Zusammensetzung koexistierender Phasen*. Vff. bestimmten die Zus. der koexistierenden Phasen im Syst. 1-Buten (I)—n-Butan (II) experimentell für 17 Gleichgewichtszustände bei 38°, 71°, 104° u. 138° u. Drucken bis zu 35 atü. App., Meß- u. Auswertungsverf. werden beschrieben. Die Ergebnisse werden in einem Diagramm als isotherme Kurvenscharen zusammengefaßt, wobei der Unterschied des Molenbruchs des I in Gasphase u. fl. Phase gegen den Molenbruch des I in der fl. Phase aufgetragen ist. Der Unterschied zwischen den koexistierenden Phasen ist im untersuchten Temp.-Bereich deutlich kleiner, als es dem RAOULTSchen Gesetz entspricht. (Ind. Engng. Chem. 40. 1299—1301. Juli 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technology.)

GERHARD GÜNTHER. D 221

Elie Gray, *Beitrag zur Untersuchung der Molekülverbindungen durch „Wasserstoffbindung“*. Die zwischenmol. Bindungsenergie von „Übermolekülen“ aus gleichen oder verschied. Moll. kann aus spektrograph. Messungen des Assoziationskoeff. errechnet werden. Dipolmoment, magnet. Suszeptibilität, UV-Absorption, Dispersion, Dampfdruck u. chem. Verb. werden durch Übermol.-Bldg. verändert. Vff. hat durch Messung der Infrarot-(IR)- u. RAMAN-(R)-Spektren bei verschied. Ketonen u. ihren Mol.-Verbb. mit Phenol den Einfl. der Übermol.-Bldg. auf die Schwingungen der einzelnen Atomgruppen in den Moll. nachgewiesen. Es wurden gemessen 1. aliph. Ketone: a) R u. IR von Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon u. Dipropylketon; b) R von Diisopropylketon, Methylisobutylketon u. Diisobutylketon; 2. aromat. Ketone: Acetophenon (R u. IR), Benzophenon (R u. IR), Benzylidenacetone (R) u. Propiophenon (R) u. 3. alicycl. Ketone: R von Cyclohexanon, m-Methylcyclohexanon u. Cyclopentanon sowie die entsprechenden Spektren der Mol.-Verbb. aus 1 Keton + 2 Phenol (I). Die charakterist. Schwingungsfrequenz der C=O-Gruppe liegt bei  $1700 \text{ cm}^{-1}$  u. sie erscheint in Absorption (IR) bei höherer Frequenz als in Diffusion (R); Vff. deutet das Auftreten dieses Dubletts in Übereinstimmung mit einer Theorie von LECOMTE durch Annahme einer Übermol.-Bldg. zwischen 2 Ketonmoll., bei der die Assoziationsenergie nur einen Teil der gesamten Austauschenergie darstellt. In den Spektren der I bleibt das Dublett erhalten, es tritt jedoch eine Verschiebung (in der Regel Erniedrigung) seiner Frequenzen ein. Die Störungen der Schwingungen an der C=O-Gruppe werden durch Mesomerie, Konjugation u. Hyperkonjugation

auch zu Doppelbindungen, die konjugiert zur Carbonylgruppe liegen, u. zu benachbarten Methylgruppen übertragen u. zeigen sich in einer Verschiebung (in der Regel Erhöhung) der entsprechenden Frequenzen in den Spektren der I. — Bei der Mol.-Verb. 1 Acetophenon + 2 Phenol, die auch durch therm. Analyse nachgewiesen wurde, kann spektrograph. die Verschiebung des Assoziationsgleichgewichts bei Verkleinerung der Phenol-Konz. beobachtet werden. Der Polarisationsgrad der Streulichtfrequenz für die C=O-Gruppe bleibt hier beim Keton u. seiner Mol.-Verb. ungeändert. — Gleiche Ergebnisse wie bei den Ketonen erhielt Vf. beim Vgl. der Spektren von Antipyrin (II) mit denen der Komplexe 2 II + 1 Hydrochinon, 2 II + 3 Hydrochinon, bei denen ebenfalls eine therm. Analyse durchgeführt wurde, sowie von 1 II + 1 Phenol. — Für das Zustandekommen der H-Bindung bei den I wird eine elektrost. Erklärung gegeben, die sich der allg. Theorie von BACER u. MAGAT, C. 1939. I. 4009 anschließt. (Ann. Chimie [12] 3. 355—92. Mai/Juni 1948. Poitiers, Fac. des Sciences.)

KRESE: D 223

H. M. Powell, *Bildung von Additionsverbindungen durch molekularen Einschluß*. Es wird gezeigt, daß Additionsverb. auch entstehen können, wenn keine chem. Kräfte zwischen den beiden chem. Komponenten wirken, also die Moll. der einen Komponente in Hohlräumen eines Gerüsts liegen, das aus den chem. aneinandergebundenen Moll. der anderen Komponente besteht. Als Beispiel wird die  $\beta$ -polymorphe Form des Chinols angeführt, in welcher verschiedenartige Moll., wie SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCO<sub>2</sub>H, HCN, HBr oder HCl eingelagert werden können. Auch solche Moll., die normaler Weise zu klein sind, um dauernd eingelagert zu werden, können dadurch festgehalten werden, daß durch gleichzeitige Einlagerung größerer Moll. die Austrittswege versperrt werden. Die Eigg. synthet. Harze u. einiger glasartiger organ. Substanzen werden durch die Annahme erklärt, daß es sich hierbei nicht um vollständige 3-dimensionale Netzstrukturen, sondern um Strukturen mit verzweigten Ketten handelt, die sich infolge der festgelegten Bindungswinkel gegenseitig umfassen. (Research 1. 353—57. Mai 1948. Oxford, Univ., Labor. of Chem. Crystall.)

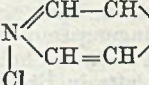
DORNBERGER: D 223

Philip A. Leighton und John B. Wilkes, *Die Löslichkeit von Aluminiumbromid in Cyclohexan*. Messungen der Löslichkeit von AlBr<sub>3</sub> auf Grund der Formel Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> in Cyclohexan in Abhängigkeit von der Temp. ergaben, daß AlBr<sub>3</sub> in Cyclohexan besser lösl. ist als in n-Butan (vgl. LEIGHTON u. HELDMAN, J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 2276) u. n-Hexan (vgl. BOEDEKER u. OBLAD, C. 1948. I. 535) berechnet auf Molenbruch. Auf Gewichtsbasis berechnet ist AlBr<sub>3</sub> in Cyclohexan innerhalb des gesamten gemessenen Temp.-Bereichs besser lösl. als in n-Hexan u. im niederen Temp.-Bereich besser lösl. als in n-Butan.

Versuche: AlBr<sub>3</sub> wurde dargestellt nach LEIGHTON u. HELDMAN s. oben u. in Ampullen abgefüllt. — Cyclohexan wurde durch „Ausfrieren“ u. Filtrieren durch eine Silicagelkolonne sorgfältig gereinigt u. über Na in braunen Flaschen aufbewahrt. — Zur Best. der Löslichkeit wurde das gereinigte Cyclohexan aus Flaschen, die an ein Vakuumysst. befestigt waren, in die Al-Br<sub>3</sub>-Ampullen in dem Maße dest., daß deren Inhalt bei der betreffenden Temp. gelöst wurde. Best. der Lösungstemp. nach HELDMAN u. THURMOND (vgl. C. 1945. II. 1583). Die abgeschmolzenen Ampullen wurden dann in einem Kolben, der über eine Falle an die Vakuumpumpe angeschlossen war, zerbrochen, der Kolben mit Kältemischung tief gekühlt u. evakuiert. Nach Entfernung der Trockeneis-Chl.-CCl<sub>4</sub>-Mischung dest. das Cyclohexan in die Falle über, während AlBr<sub>3</sub> im Kolben zurückbleibt. Aus den Gewichts-differenzen ließ sich die Löslichkeit bestimmen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2600—01. Juli 1948. Univ. Stanford, Calif., Dep. of Chem.)

MOHR: D 224

James W. McBain, Arthur G. Wilder und R. C. Merrill jr., *Löslichmachen von wasserunlöslichem Farbstoff durch kolloidale Elektrolyten und nichtionisierte Reinigungsmittel*. Verwendet wurden: Hexanolaminoleat (I), hergestellt durch Mischen äquimol. Mengen von Ölsäure u. Hexanolamin, Monoäthylenglykolmonolaurat (IV), Gallensäuren, mit NaOH neutralisiert, Reinigungsmittel „X“ (VI, Kondensationsprod. von Isooctylphenol u. Äthylenoxyd), Triton NE (VII, Polyalkylenäthylalkohol), Catol 607

(III, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHCOCH<sub>2</sub>N ) (CH), Oronitsulfonat (X, Na-Sulfonat eines

trisubstituierten Bzl. mit 18 C-Atomen). Farbstoffe waren: Orange O T (II, 1-o-Tolylazo-2-naphthol), Gelb A B (VIII, Phenolazonaphthalamin). Das Löslichmachen von II in wss. Lsgg. von I bei 70° nimmt langsam ab von 100% Reinigungsmittel bis 10%. Weitere Verss. wurden bei 25° durchgeführt im Konz.-Bereich von 5% bis 0,025%. Die krit. Konz. für I ist etwa 0,12%. Für 5%ig. Lsgg. von I ist das Löslichkeitsver-

mögen bei 70° 2mal dem bei 25°. III macht II lösl. bei 0°. Die Löslichmachung durch IV bei 25° ist > I, aber ähnlich I bei 70°. IV macht besser lösl. als *K-Laurat* (V). Die krit. Konz. ist niedriger als bei V. Die krit. Konz. von VI ist etwa gleich der anderen nicht-jonisierten Reinigungsmittel. In Lsgg. von gallensauren Salzen ist VIII löslicher als II. *Na-Cholat* ist nicht so wirksam wie *Na-Desoxycholol* (IX). *Na-Dehydrocholol*, das sehr kleine Kolloide enthält, ist nur  $\frac{1}{85}$  so wirksam wie IX. In wss. Lsgg. von Aceton (XI) ist die Löslichkeit von II gering, solange nicht große Mengen XI vorhanden sind. Für A. u. Butanol gilt dasselbe. (J. physic. Colloid Chem. 52. 12—22. Jan. 1948. Calif., Stanford Univ., Dep. of Chem.)

BOYE, D 224

Sullivan S. Marsden jr. und James W. McBain, *Untersuchung von wäßrigen Systemen nichtionisierter Reinigungsmittel durch Röntgenstrahlenbrechung*. Verwendet wurden: *Reinigungsmittel*, „X“ (I), [Kondensationsprod. von Isooctylphenol u. Äthylendioxyd (V) mit Mol.-Gew. etwa 636], *Diglykolmonolaurat* (II), *Polyäthylenglykolmonolaurat* (III), [Mol.-Gew. 400], *Glycerylmonolaurat* (IV), *Emulphor O* (VII) [Kondensationsprod. von Oleylalkohol u. V], *Triton X 100* (VIII), [Kondensationsprod. von Diisobutylphenol u. V],  $\alpha$ -*n-Decylglyceryläther* (VI), F. 38°. Das Bzl. war thiophenfrei, über Na getrocknet u. destilliert. Vers.-Meth. wird beschrieben. Die Verss. wurden bei  $29 \pm 3^\circ$  durchgeführt. Die wss. Systeme von II in Konz. zwischen 45 u. 85% bestehen aus 2 Phasen (isotrop u. fl. kristallin). Mit steigender Konz. nimmt das Verhältnis der 2. zur 1. Phase rasch ab. Über 85% besteht die isotrope Phase, zwischen 25 u. 45% bestehen viskose Phasen oder Emulsionen, unter 25% sind die Emulsionen dünn. Der Übergang vom isotropen fl. Zustand zum 2-Phasensyst. ist sehr scharf, derjenige von diesem Syst. zu den Emulsionsphasen stufenförmig. Das wss. Syst. von III besteht je nach Konz. aus 1 oder 2 Phasen (isotrop u. fl.-kristallin). IV gibt in wss. Lsg. je nach Konz. entweder ein homogenes oder ein 2-Phasensystem. Die Bldg. von 2 Fl.-Schichten wird auf Verunreinigungen zurückgeführt. VI zeigt in wss. Lsg. zwischen 62 u. 100% eine Phase (fl.-kristallin). Unter 62% existiert eine Emulsion, die sich in 2 Schichten trennt. VII in wss. Syst. ergibt unterhalb 90% klare isotrope Lsg., bei etwa 53% existieren steife Gallerten, von 90 bis 100% ist das Syst. wachsähnlich u. fest. I zeigt übliche isotrope Lsgg. mit anomalen Viscositäten. Weiter wurden untersucht die Systeme VIII-W.-Bzl. u. VIII-W.-Dimethylphthalat. Der Einfl. der Zeit auf die Erscheinungen wird untersucht bei Substanzproben nach 7 Monaten. Die teilweisen Veränderungen werden auf Hydrolyse zurückgeführt. Die Ergebnisse werden besprochen. (J. physic. Colloid Chem. 52. 110—30. Jan. 1948. Calif., Stanford Univ., Dep. of Chem.)

BOYE, D 224

G. A. M. Diepen und F. E. C. Scheffer, *Über kritische Erscheinungen gesättigter Lösungen binärer Systeme*. Es werden verschied. bin. Systeme untersucht, um die Löslichkeit fester Stoffe in Gasen, die sich im superkrit. Zustand befinden, genauer festzustellen. Ausgewählt werden Systeme, bei denen der F. der weniger flüchtigen Substanz oberhalb der krit. Temp. der 2. Komponente liegt; außerdem soll die Löslichkeit der festen Komponente in der fl. Phase der flüchtigeren Komponente nicht zu groß sein. Untersucht werden Systeme, in denen die eine Komponente stets Äthylen u. die andre *p*-Dichlorbenzol, 1,3,5-Trichlorbenzol, *p*-Chlorbrombenzol, *p*-Chlorjodbenzol, *p*-Dibrombenzol, Oktakosan, Hexatriakontan, Naphthalin, Biphenyl, Benzophenon oder Menthol ist. Die Unters. erstrecken sich bis zu etwa 95 at u. 80°. Die verschied. Typen der Phasengleichgewichte werden besprochen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4081 bis 4085. Dez. 1948. Delft, Techn. Univ.)

SCHIENZA, D 224

P. A. Winsor, *Hydrotropie, Löslichkeits- und verwandte Emulgierungsvorgänge*. 5. Mitt. *Löslichkeit in Äthylenglykol*. (1.—4. vgl. C. 1949. II. 26.) Wie im Teil I gezeigt, ergeben die nachstehend angeführten Unters., daß die bei wasserlösl. Systemen gemachten Erfahrungen mit wenig Abänderungen auch für die Löslichkeit in Äthylenglykol gelten. Es werden unter Hinweis auf Teil I die Beziehungen zwischen dem Ampholyten C, dem organ. Lösungsm. O u. einem Quotienten R bei Anwendung von Äthylenglykol besprochen. Weiter wird festgestellt, daß innerhalb des Types 4 beim Glykolsyst. keine Diskontinuität beobachtet u. eine Gelblg. in wss. Systemen nicht zustande gebracht wurde. Auf die Gelbildungsmöglichkeit unter gegebenen Verhältnissen wird näher eingegangen. Mit Nachdruck wird betont, daß das wechselseitige Lösungsm. in beiden sowohl wasser- als glykollösl. Systemen nicht die ungelöste feste Seife ist, sondern der fl. Komplex, der in Ggw. der zwei nicht mischbaren Fl. entsteht u. zwar durch Lösen der lipophilen u. hydrophilen Radikale des Seifenmoleküls. Im experimentellen Teil werden Beispiele gebracht für die Löslichkeit von Glykolsystemen enthaltend a) Aerosol O T (Natriumsulfodiocylsuccinat), b) Tetradecan-1-Natriumsulfat, c) Undecan-1-Ammoniumchlorid. a) Löslichkeit in Äthylenglykol mit Aerosol O T. Die Verhältnisse bei einem Alkanol, das nicht vollständig mischbar ist mit Äthylen-

glykol u. Na-Sulfat, liegen bei den angegebenen Konz. so, daß die Wrkg. des Na-Sulfats hier analog der in W. gelösten Systeme verläuft. Die Versuchsreihe zeigt auch Beispiele einer mechan. reversiblen Homogenität in einem Glykolsystem. b) Löslichkeit in Äthylenglykol mit Tetradecan-1-Na-Sulfat. Verss., Gele in einem glykolgelösten Syst. zu erhalten, führte unter den verschied. Versuchsbedingungen zu keinem Ergebnis. c) Löslichkeit in Äthylenglykol mit Undecan-1-Ammoniumchlorid. Wrkg. von  $\text{CaCl}_2$ . Zu Mischungen von Cyclohexan, Äthylenglykol u. Undecan-1-Ammoniumchlorid wird Laurylalkohol in steigenden Mengen zugegeben u. die Wrkg. bei Zugabe von geringen, aber steigenden Mengen  $\text{CaCl}_2$  beobachtet. Es werden die Bedingungen angegeben, unter denen Typ 1, eine klare Lsg. u. Typ 2 entstehen. Die Verhältnisse liegen analog denen in Teil II Tabelle IV vermerkten Verss. u. zeigen, daß Dreiphasensysteme in glykolgelösten Systemen ebenso wie in wassergelösten erzeugt werden können. (Trans. Faraday Soc. 44. 451—55. Juli 1948.) LEMME. D 224

P. A. Winsor, *Hydrotropie, Löslichkeits- und verwandte Emulgierungsvorgänge*. 6. Mitt. *Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von Flüssigkeit*. (5. vgl. vorst. Ref.) In Anlehnung an die vorhergehenden Mitt. wird auf die Wichtigkeit u. Größe des für R geltenden Formelendrucks eingegangen. Der Einfl. der Temp.-Änderung auf gelöste Systeme kann zum Teil durch Änderung der Mischbarkeit von O u. W., abgesehen von C, gesucht werden u. auch durch Änderung der Beziehungen, die zwischen den verschied. Faktoren in dem Ausdruck für R bestehen. Genaue Methoden zur Messung von R gibt es bis jetzt noch nicht. In der vorliegenden Arbeit wird versucht festzustellen, ob generelle Beziehungen bestehen, die den Einfl. der Temp.-Änderung auf R erklären. Experimentell ermittelte Ergebnisse zeigen, daß eine Temp.-Erhöhung eher zu einer Verringerung als Erhöhung von R führt. Gleich wie gearbeitet wird, zeigt sich, daß die Wrkg. der Temp.-Änderung auf die Löslichkeit sehr groß ist. In der vorliegenden Arbeit wurde die Wrkg. der Temp.-Änderung auf Mischungen studiert, an der Stelle, wo ein Typ 1-System gerade in ein  $\text{S}_1$ -Sol übergegangen ist, oder ein  $\text{S}_2$ -Sol in ein Typ 2-System. Der Einfl. der Temp.-Änderung auf die Löslichkeit wird an verschied. Beispielen experimentell untersucht, so beisek. Na-Alkylsulfaten,  $\text{C}_{10}$ — $\text{C}_{18}$ , Na-Pelargonat-Laurat-Oleat, sowie Na-Phenolat. (Trans. Faraday Soc. 44. 455—59. Juli 1948.)

LEMME. D 224

P. A. Winsor, *Hydrotropie, Löslichkeits- und verwandte Emulgierungsvorgänge*. 7. Mitt. *Löslichkeit von Feststoffen. Gefrierpunktniedrigung in gelösten Systemen*. (6. vgl. vorst. Ref.) Es werden kurz die Verhältnisse bei Übergang eines festen Körpers O in fl. Form besprochen. Wie früher beschrieben übt der Faktor  $R = \Delta c_0 / \Delta c_w$  einen großen Einfl. auf die Löslichkeit von Feststoffen aus. So wirkt R u. a. auf die Kapazität der gelösten Faser ein. Im experimentellen Teil wird an zwei Beispielen die Einw. der Temp. auf die Löslichkeit von festen organ. Körpern in wss. Lsgg. von Ampholyten beschrieben. Das erste Beispiel behandelt die Löslichkeit von Thymol in einer 7,5%ig. Na-Pelargonatlösung. Hier liegt ein Syst. vor, welches bei fallenden Temp. steigende Mengen fl. Thymols löst. Unter dem Gefrierpunkt von wassergesätt. Thymol tritt Kristallisation ein unter Ausfallen, u. die Löslichkeit des Festen verringert sich mit fallender Temperatur. Diese Erscheinungen werden in einem Schema erläutert. In einem 2. Beispiel wird die Löslichkeit von Thymol in Na-Thymolatlsg. untersucht. Es zeigt sich, daß die Löslichkeit einer Feststoffkomponente in einer Ampholytlsg. nicht so sehr begrenzt ist durch die Fähigkeit der Lsg., sich der fl. Verb. anzupassen, als durch das Bestreben der aufgelösten Komponente, ihre Kristallgitterstruktur anzunehmen. Diese Tendenz vermindert sich bei steigender Temperatur. Über die Wrkg. zugefügter Salze auf die Löslichkeit von Feststoffen wird berichtet u. auf die Wichtigkeit, in dieser Richtung Verss. anzustellen, hingewiesen. An zwei Beispielen wird schließlich auf die Gefrierpunktniedrigung in gelösten Systemen eingegangen. Einmal wird der Einfl. von W. auf Cyclohexanol u. umgekehrt u. dann werden die Gefrierpunktsverhältnisse bei wasserhaltigem Thymol untersucht. (Trans. Faraday Soc. 44. 459—63. Juli 1948.)

LEMME. D 224

P. A. Winsor, *Hydrotropie, Löslichkeits- und verwandte Emulgierungsvorgänge*. 8. Mitt. *Einfluß der Konstitution auf ampholytische Eigenschaften*. (7. vgl. vorst. Ref.) Es wird auf den in der 4. Mitt. bereits beschriebenen Einfl. der Konst. auf die ampholyt. Eig. hingewiesen. In der vorliegenden Arbeit werden vergleichend Löslichkeitseigg. der Tetradecan-1 bis 7-Na-Sulfate, des Octan-1-Na-Sulfats u. Octan-4-Na-Sulfats beschrieben. Die vergleichenden Löslichkeitseigg. von isomeren n-Alkylsulfaten stimmen überein mit der Erklärung. In isomeren n-Alkanolen vermindert sich die Lösungsaffinität für Ampholyte sehr stark, da die Stellung der OH-Gruppe vom Ende der n-Alkankette entfernt liegt. Diese Erscheinung geht parallel mit einer Herabsetzung der intramol. H-Bindungsaffinität des Alkanols. Die Best. der krit. Konz. für

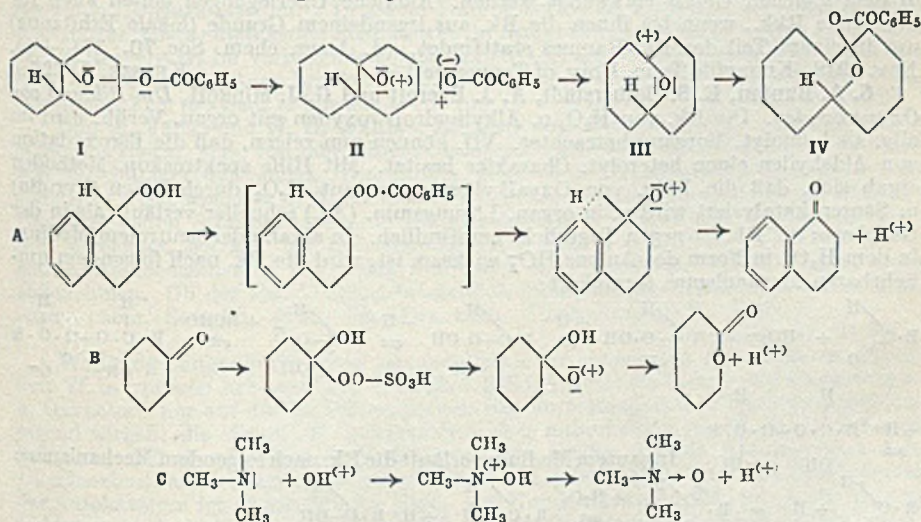
Micellenbildg. des isomeren Tetradecan-Na-Sulfats u. des Undecan-3-Na-carboxylats sowie des Undecan-3-Na-Sulfats wird mittels der HARKINS Pinacyanol-Meth. ausgeführt. Die krit. Konz. des isomeren Tetradecan-Na-Sulfats wurde bestimmt u. wurde fortschreitend sich vergrößernd gefunden in dem Maße, als die SO<sub>3</sub>-Na-Gruppe vom Ende der KW-stoffkette entfernt liegt. Die krit. Konz. des Undecan-3-Na-carboxylates liegt bezeichnenderweise höher, als die des Undecan-3-Na-Sulfats. Es werden Ergebnisse mitgeteilt, die die Auswrkg. der Stellung der OH-Gruppe in der n-Alkankette auf die Löslichkeitseigg. des Tetradecanols u. Octanols darlegen. Die Verss. sind tabellar. zusammengestellt. Eine Meth. bezeichnet als „Löslichkeits titration“, wird beschrieben, die der Best. von bin. Mischungen organ. Fl. angepaßt ist, soweit sie einen genügend verschied. Löslichkeitscharakter aufweisen. (Trans. Faraday Soc. 44. 463—71. Juli 1948. Thornton-le-Moors, Cheshire, Thornton Res. Centre, Chem. Labor.)

LEMMF. D 224

Paul D. Zemany und Fraser P. Price, *Kinetik und thermodynamische Eigenschaften der Disproportionierung von Methylchlorsilanen*. Die Methylchlorsilane werden mit AlCl<sub>3</sub> als Katalysator in einer Bombe untergebracht u. 15—20 Std. auf 350 bzw. 420° erhitzt. Für die Rk.: (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> = 2(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl werden für die genannten Temp. die Gleichgewichtskonstanten 74,3 u. 54,9 gefunden, die Rk.-Enthalpie, -Entropie u. -Freie Energie betragen ΔH° = -3,6 kcal, ΔS° = 2,8 u. ΔF° = -5,4 kcal; bei der Rk.: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl + CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> = 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> sind die Gleichgewichtskonstanten 39,9 u. 29,8, weiter sind ΔH° = -3,6 kcal, ΔS° = 1,6 u. ΔF° = -4,7 kcal. Die kinet. Unterss. werden an letzterer Rk. bei 350° durchgeführt. Die Rk. ist homogen u. von erster Ordnung; der Verlauf der Rk. wird wie folgt formuliert: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub> + AlCl<sub>3</sub> → (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>·AlCl<sub>3</sub>; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>·AlCl<sub>3</sub> ⇌ (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl + CH<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>·AlCl<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>·AlCl<sub>3</sub> + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> ⇌ CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>·AlCl<sub>3</sub>. Die erste Rk. ist sehr viel schneller als die beiden folgenden. Die Rk.-Gemische wurden massenspektrometr. analysiert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4222—26. Dez. 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

SCHÜTZA. D 225

R. Criegee (unter Mitarbeit von R. Kaspar), *Die Umlagerung der Dekalinperoxyester als Folge von kationischem Sauerstoff*. Verss. zur Umlagerung des Benzoessäureesters (I) des Dekalinperoxyds (V) (vgl. CRIEGEE, C. 1945. I. 649) ergeben, daß die Umlagerungstendenz der Ester von Hydroperoxyden umso größer ist, je stärker die zur Veresterung verwendete Säure, je schwächer sauer das Hydroperoxyd u. je größer die Polarität des Lösungsm. ist. Der intramol. Umlagerungsmechanismus wird so gedeutet, daß prim. durch eine starke Polarisierung der O-O-Bindung das Mol. im Grenzfall in ein Säureanion u. ein Kation mit positiv geladenem O (II) zerbricht. Das instabile Elek-



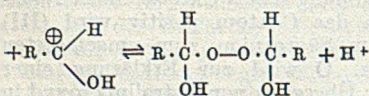
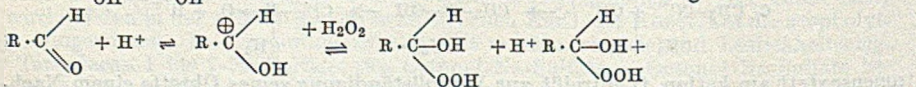
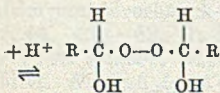
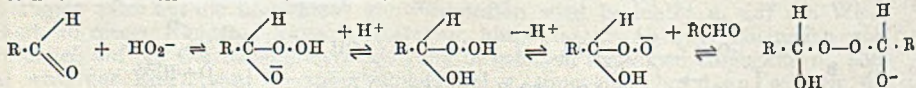
tronensextett am kation. O entzieht zur Vervollständigung seines Oktetts einem Nachbar-C-Atom ein Bindungselektronenpaar, wodurch das C-Atom positiv wird (III). Dieses stabilisiert sich durch Vereinigung mit dem Säureanion zum umgelagerten Ester IV. Die Annahme des Auftretens kation. O wird zur Erklärung einer Reihe von weiteren Rkk. herangezogen, so z. B. der Übergang von Tetralinperoxyd in

$\alpha$ -Tetralon bei der Benzoylierung gemäß Schema A, die Überführung von cycl. Ketonen durch Carosche Säure in Lactone gemäß Schema B u. die Bldg. von Ozoniden bei der Ozonisierung von Olefinen. Als wirksames Prinzip der Persäuren wird das durch Polarisierung der O-O-Bindung entstandene OH-Kation angesehen, das sich mit einem einsamen Elektronenpaar eines C-, N- oder S-Atoms zusammenlagert (Schema C). Auch die Glykolspaltung mit Pb-Tetraacetat wird mittels eines Ionenmechanismus über kation. O formuliert.

Versuche: *p*-Nitrobenzoesäureester des V (VI, analog I): aus V in absol. Pyridin (VII) durch Zugabe von *p*-Nitrobenzoylchlorid in VII bei 0°. Nach 5-std. Stehen wird in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 0° gegossen u. der Ester in Ae. aufgenommen. Blaßgelbe Nadeln, F. 94° (Zers.), aus Bzl. unter PAc-Zusatz umkristallisiert. — *p*-Nitrobenzoesäureester des 1-Oxy-1.6-oxidocyclodecans (Umlagerungsprod. von VI, analog IV) durch 24std. Stehen des Ansatzes. Rechteckige, blaßgelbe Blättchen, F. 112–113° (Methanol). Unter Methanol oder Amylalkohol erfolgt Umwandlung in eine Form von F. 127–128°, durch Verseifung entsteht Cyclodecanolon-(1.6), F. 71°. — Trichloressigsäureester des 1-Oxy-1.6-oxidocyclodecans (analog IV) aus V u. Trichloracetylchlorid in VII bei 0°. Derbe Prismen, F. 58° (Methanol). — Der Einfl. des Lösungsm. auf die Umlagerungsgeschwindigkeit von I in IV wird durch die Best. des %-Geh. an IV nach verschied. Zeiten durch Aufnahme der Aufbau-Schmelz-Diagramme nach REINOLDT (J. prakt. Chem. [2] 111. [1926.] 242) gemessen. Verwendet werden n/20-Lsgg. in Eisessig, Methanol, Nitromethan, Acetonitril, Chlf., VII, Aceton, Essigester, Bzl., Cyclohexan u. CCl<sub>4</sub> bei 22° u. 40°. (Liebigs Ann. Chem. 560 127–35. 1948. Karlsruhe, F. H., Chem. Inst.) BECKE. D 225

John F. Fuzek und Hilton A. Smith, *Kinetik heterogener Reaktionen, insbesondere katalytischer Hydrierungen*. Eine einfache Übertragung der Gleichungen für die Rk.-Geschwindigkeitskonstante  $k'$  bei homogenen Gasrkk. auf heterogene Rkk. ist nach Unters. der Vff. nicht statthaft; vielmehr gilt bes. bei katalyt. Prozessen, bei denen die Rk.-Geschwindigkeit durch Messung des Druckabfalls bestimmt wird, die Gleichung  $\frac{dp_x}{dt} = \frac{k}{V} P_x^a$ . Die Geschwindigkeit ist also vom Vol. V des Rk.-Raumes abhängig (a gibt die Ordnung der Rk.). — Vff. haben zur Prüfung dieser Gleichung die katalyt. Hydrierungen von Bzl., Dipenten u.  $\alpha$ -Limonen sowie von Benzoesäure in Ggw. von P + O<sub>2</sub> oder von RANEY-Ni bei verschied. großem Rk.-Raum kinet. verfolgt. Im Gegensatz zu den in n. Weise berechneten  $k'$  waren die  $k$ -Werte befriedigend konstant.  $k'$ -Werte sollten daher nur zur Best. der Aktivierungsenergie oder bei Vgl.-Vers. in dem gleichen Gefäß verwendet werden. Ähnliche Überlegungen gelten auch für homogene Rkk., wenn bei ihnen die Rk. aus irgendeinem Grunde (lokale Erhitzung) nur in einem Teil des Rk.-Raumes stattfindet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3743–45. Nov. 1948. Knoxville Tenn. Univ. of Tennessee.) KRÉSZÉ. D 225

C. A. Bunton, E. S. Halberstadt, A. J. Everett und G. J. Minkoff, *Die Bildung von Oxyperoxyden*. Die Rk. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. Alkylhydroperoxyden mit organ. Verb. wird im allg. als homolyt. Vorgang betrachtet. Vff. können nun zeigen, daß die Peroxydation von Aldehyden einen heterolyt. Charakter besitzt. Mit Hilfe spektroskop. Methoden ergab sich, daß die Bldg. von Oxyalkylperoxyden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Basen (Pyridin) u. Säuren katalysiert wird u. in organ. Lösungsm. (Ae.) schneller verläuft als in der Gasphase; die Rk. ist gegen Tageslicht empfindlich. In alkal. oder neutralem Medium in dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Form des Anions HO<sub>2</sub><sup>-</sup> wirksam ist, wird die Rk. nach folgendem umkehrbaren Mechanismus formuliert:



(Nature [London] 161. 172–73. 31/1. 1948. London, Univ. Coll., Sir W. Ramsay u. R. Forster Laborr. u. Imp. Coll., Chemical Technology Dep.) GOLD. D 225



J. van Dijk, *Geschwindigkeit der Ozonisierung von Benzol und seinen Homologen*. Vf. hat die Kinetik der Ozonisierung von Bzl., Toluol, m-Xylol, Mesitylen (I) u. Hexamethylbenzol (II) in Chlf.-Lsg. bei  $-25^{\circ}$  untersucht. Dazu wurde jede halbe Std. der Geh. der durch die Rk.-Lsg. durchgehenden Gase an  $O_3$  bestimmt. Nach den Ergebnissen steigt die Rk.-Geschwindigkeit in der oben angegebenen Reihenfolge, Konkurrenzr. von Bzl. u. Toluol mit Best. des gebildeten *Glyoxals* u. *Methylglyoxals* ergibt den gleichen Anstieg. Bei I ist die Rk. pseudo-4. Ordnung, bei II bimol., in den anderen Fällen konnte die Rk.-Ordnung nicht bestimmt werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 945—56. Dezember 1948. Groningen, Univ., Organ chem. Labor.)

KRESZE. D 225

Harold A. Scheraga und Marcus E. Hobbs, *Kinetik der thermischen Chlorierung von Benzalchlorid*. Die Rk. zwischen sorgfältig gereinigtem  $C_6H_5CHCl_2$  u.  $Cl_2$  wurde in einem Glaskolben bei 169, 195 u.  $230^{\circ}$  untersucht. Eine Erhöhung der Glasoberfläche im Verhältnis zum Vol. auf den 15fachen Wert hatte keinen wesentlichen Einfl. auf die Rk.-Geschwindigkeit, die der Wurzel aus dem  $Cl_2$ -Druck u. dem  $C_6H_5CHCl_2$ -Druck proportional ist. Vorwiegend wird das H der Seitenkette ersetzt, im Maximum wurde 5% Ringchlorierung festgestellt. Es wird eine Kettenrk. angenommen; die Rk.-Kette ist offenbar (BH = Benzalchlorid)  $BH + Cl = B + HCl$  u.  $B + Cl_2 = BCl + Cl$ . Heterogener Start u. Abbruch der Kette erfolgt so, daß die Rk.-Geschwindigkeit durch die Oberfläche nicht beeinflußt wird. Homogener Start u. Abbruch der Kette wird ebenfalls angenommen. Das Rk.-Schema steht mit dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz in Übereinstimmung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3015—19. Sept. 1948. Durham, N. C., Univ.)

SCHÜTZA. D 225

Eiichi Saito, *Kinetische Untersuchungen über die bromierten Säuren*. 4. Mitt. *Hydrolyse der  $\beta$ -Brompropionsäure*. (3. vgl. C. 1948. E. 2616.) Die Geschwindigkeiten der mono- u. bimol. Hydrolyse der  $\beta$ -Brompropionsäure werden bei  $30^{\circ}$  u.  $50^{\circ}$  ermittelt. Der  $\log$  von  $K_{OH}$  ist eine Funktion der Quadratwurzel der Ionenstärke. Die freien Aktivierungsenergien, die Aktivierungswärmen u. die Aktivierungsentropien werden für die Rkk. zwischen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Brompropionation einerseits u. den W.-Moll., den OH-, den Glykokollat- u. den Alanationen andererseits berechnet. Das bei den Rkk. in Freiheit gesetzte Br-Ion wird amperometr. bestimmt. Die Amperometrie leitet sich von der Polarographie ab. Bei dieser mißt man den zwischen 2 Elektroden fließenden Strom, wobei man zwischen den Elektroden ein zunehmendes Potential anlegt. Bei der Amperometrie verwendet man eine Hg-Tropfelektrode bei gleichem Potential; der Strom wird als Funktion des Vol. eines zugegebenen Reagens gemessen. Man mißt einen von dem zu bestimmenden Stoff, von dem zugesetzten Reagens oder von beiden erzeugten „Diffusionsstrom“. In jedem Falle weist die als Funktion des Vol. des zugesetzten Reagens entstehende Stromkurve im Endpunkt der Titration einen Knick auf. Dieses Reagens ist im vorliegenden Falle  $Hg_2(NO_3)_2$ ; als Stromschlüssel dient eine mit  $NaNO_3$  gesätt. Agar-Agar-Brücke. (Bull. Soc. chim. France, Mém. 15. 408—14. 1948. Straßburg, Fac. des Sci., Labor de Chimie org.)

WESLY. D 225

Don W. Vanas und W. D. Walters, *Die thermische Zersetzung von Cyclopenten*. Die homogene therm. Zers. von sehr reinem Cyclopenten wird bei 483 bis  $543^{\circ}$  u. bei Drucken von 38—249 mm untersucht. Die Unters. zeigt, daß Cyclopenten sich nahezu vollständig in Cyclopentadien u.  $H_2$  nach einer Rk. erster Ordnung zersetzt. Gegen Ende des Umsatzes treten Störungen auf; die Rk.-Geschwindigkeitskonstante, aus 25% ig. Umsatz berechnet, beträgt bei befriedigender Konstanz  $k = 1,10 \cdot 10^{13} e^{-38800/RT}$ . sec $^{-1}$ . Ein Kettenmechanismus mit freien Radikalen ist, wie Vers. mit NO zeigen, nicht anzunehmen. Ob der Rk.-Vorgang tatsächlich monomol. ist, bleibt dahingestellt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4035—39. Dez. 1948. Rochester, N. Y., Univ.)

SCHÜTZA. D 225

Wolfgang Langenbeck, *Neues aus der Chemie der organischen Katalysatoren*. Nachdem Vf. in früheren Arbeiten (vgl. C. 1942. I. 3185) festgestellt hatten, daß Oxyaldehyde u. Oxyketone nur auf die Induktionsperiode der Formaldehyd-Kondensation beschleunigend wirken, die eigentliche Autokatalyse aber unbeeinflußt lassen, haben Vf. nun gefunden, daß Aroylcarbinole die Kondensation stärker als die Autokatalyse, d. h. Dioxyaceton, beschleunigen; (vgl. Angew. Chem. 61. [1949.] 186). Durch die Überspihlung der Autokatalyse ist es möglich die Bldg. von Kondensationsprodd. mit mehr als drei C-Atomen hintanzuhalten u. die Rk. zur *Synth.* des *Glykols* oder *Glycerins* zu entwickeln. Als Zwischenverb. wird Benzoylglycerin angenommen. Naphthoyl-, Acenaphthoyl-, p-Methoxybenzoyl- u. p-Acetaminobenzoylcarbinol wirken schwächer, p-Nitrobenzoylcarbinol verlängert die Induktionsperiode. Pb-Hydroxyd oder Bleiglätte mit Benzoylcarbinol (vgl. LOEW, Ber. dtsh. chem. Ges. 21. [1888.] 270. 272; 22. [1889.] 470. 472; ORTHNER u. GERISCH, Biochem. Z. 259. [1933.] 30) ermöglichen eine Rk. in schwach bas.

bis schwach saurem Milieu bei milden Temp. Bedingungen. Als Rk.-Prod. wurde ein Osazongemisch von der ungefähren Zus. des Glycerinaldehydosazons erhalten. (Forsch. u. Fortschr. 24. 1. Sonderh. 19—20. Nov. 1948.) BEHNE. D 227

Raymond Cornubert und Jean Pélissie, *Systematische Untersuchung des RANEY-Nickels. Selektive Hydrierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone*. Die Aktivität des RANEY-Ni steigt mit fallender Korngröße, falls es aus einer 50%ig. Legierung gewonnen wurde u. ist unabhängig von der Verteilung, wenn zur Darst. 20—30%ig. Legierungen verwendet wurden. Je langsamer die alkal. Zers. der Legierung erfolgte, um so größer war später die Hydrierungsgeschwindigkeit. Die Zus. der Legierung hat ferner Einfl. auf das Verh. des Katalysators an der Luft. Bei gleicher Behandlung hydriert aus 20%ig. Legierung gewonnenes RANEY-Ni schneller als solches aus 50%ig. Legierung. Die Hydrierung von 2 g Benzylidenaceton mit 5 g RANEY-Ni in 100 cm<sup>3</sup> A. liefert *Benzylisopropanol*. Enthält der A. 2 g/Liter Chlf. erhält man *Benzylaceton*. Entsprechende Ergebnisse liefert die Hydrierung von Dibenzylidenaceton u. Dibenzylidencyclohexanon. Difurfurylidenceton addiert in reinem A. 7 H<sub>2</sub>, bei einem Chlf.-Geh. des A. von 10—500 g/Liter nur 2 H<sub>2</sub>, bei über 750 g/Liter Chlf. im A. wird der Katalysator inaktiv. Versetzt man stark Chlf.-haltigen A. mit aus 50%ig. Legierung gewonnenem RANEY-Ni, so wird unter Kohleabscheidung u. H<sub>2</sub>-Entw. etwas Ni-Chlorid gebildet. Als eigentlichen Hydrierungsinhibitor der Rk. nehmen die Vff. nicht das Ni-Chlorid sondern HCl an, da bei einer Hydrierung von 2 g Benzylidenaceton mit 5 g aus 50%ig. Legierung gewonnenem RANEY-Ni in A. bei einem Geh. von 0,3—0,7 g/Liter HCl gleichfalls *Benzylisopropanol* entsteht, während bei 1—1,8 g HCl/Liter *Benzylaceton* gebildet wurde. Ferner stellen Vff. fest, daß ein zu geringer Al-Geh. des Katalysators die Hydrierungsgeschwindigkeit vermindert u. daß, wenn der Katalysator schnell arbeitet oder wenn das aus 20%ig. Legierung gewonnene RANEY-Ni verkupfert wurde, Stufen in den Hydrierungskurven auftreten. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 227. 1131—33. 29/11. 1948.)

LIEBIG. D 227

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

Hakon Lund, *Neuere aliphatische Chemie*. Vortrag. Beispiele für Rkk. u. Methoden (Isomerisierung, Alkylierung, Polymerisierung, Nitrierung usw. von KW-stoffen, Hydrierung, Diensynth.) bei C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. aliph. Fluorverbindungen. (Fysisk Tidsskr. 46. 134—42. 1948.) v. DECHEND. D 460

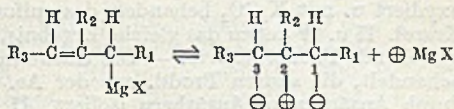
Milton C. Kloetzel, *Die Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid*. Tabellar. Übersicht der Additionsprodd. von Maleinsäureanhydrid mit acycl., alicycl., arom., heterocycl. u. Dienverb.; es werden Versuchsbedingungen für die Rk. von Maleinsäureanhydrid mit Butadien, 1-Phenyl-1,3-butadien, 1,2-Diphenyl-1,3-pentadien, Cyclopentadien, 9-Methylanthracen, 1,2-Benzanthracen, Isoeugenol, Methyläther u. Furan beschrieben. Neben Tabellen noch 434 Literaturangaben. (Org. Reactions 4. 1—59. 1948. Los Angeles, Univ. von Südkalifornien.) TROFIMOW. D 470

H. L. Holmes, *Die Diels-Alder-Reaktion: Äthylen- und Acetylen-Dienophile*. Tabellar. Übersicht der verschied. Additionsprodd., Rk.-Bedingungen u. Ausbeuten; 116 Literaturangaben. Als Beispiele werden angeführt folgende Additionsreaktionen; Acrolein mit Cyclopentadien, 2,6-Dimethoxy-4-n-amyloinnamsäure mit Isopren, Methyl-5-brom-7,8-dimethoxy-3,4-dihydro-1-naphthoat mit Butadien, 1-Nitro-1-penten mit Cyclopentadien,  $\Delta^2$ -Dihydrothiophen-1-dioxyd mit Cyclopentadien, Vinylacetat mit Cyclopentadien, Äthylacetylendicarboxylat mit trans-1,4-Diphenylbutadien, Methylacetylendicarboxylat mit Anthracen. (Org. Reactions 4. 60—173. 1948. Saskatohevan, Univ., U.S.A.) TROFIMOW. D 470

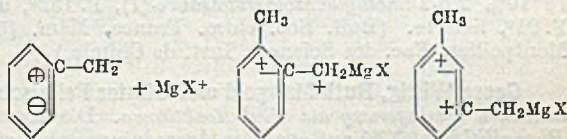
David Todd, *Die Wolff-Kishner Reduktion*. Die WOLFF-KISHNERSche Red. besteht in der Substitution des O der Carbonylgruppe durch H<sub>2</sub> beim Erhitzen der Semicarbazone, Hydrazone oder Azine in Ggw. von Na-Methylat oder -Äthylat oder Alkali als Katalysator. Als Beispiele werden folgende Reduktionen beschrieben: Campher  $\rightarrow$  Camphan; 1-Keto-8-methyloctahydropyridocolin  $\rightarrow$  8-Methyloctahydropyridocolin-A; Äthylcyclobutylketon  $\rightarrow$  n-Propylcyclobutan; 4-Methylacetophenon  $\rightarrow$  4-Äthyltoluol; cis- $\beta$ -Bicyclooctanon  $\rightarrow$  cis-Bicyclooctan; Pyrenaldehyd-(3)  $\rightarrow$  3-Methylpyren; 5-Keto-8-methylnonansäure  $\rightarrow$  Isodekansäure. — Tabellar. Übersicht der red. Verb., Vgl. mit der Clemmensen'schen Red., 413 Literaturangaben. (Org. Reactions 4. 378—422. 1948. Amherst Coll., V.St.A.) TROFIMOW. D 470

Max Mousseron und Nguyen Phuoc Du, *Einige Reaktionen der Methylmagnesiumhalogenide der Benzol- und Naphthalinreihe*. Die Darst. der GRIGNARDverb. aus den Bromxylole gelingt mit guter Ausbeute nur bei Anwendung von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br im Überschuß, um die Rk. in Gang zu bringen. m-Dibromxylole gibt nur ein Mono-Mg-Deriv., da mit W. III neben Polymerisationsprodd. entsteht; m-Xylole wurde nicht erhalten. Während die

Rk. von I mit V *o*-Tolylalkohol liefert, entsteht mit gasförmigem HCHO oder HCHO in Ae. in n. Rk. VI; mit Chloramin wird Benzylamin gebildet. Die Mg-Verb. von VII reagiert auch mit I n., da die Methylgruppe die Umlagerung in die o-Stellung stört. Diese Umlagerung findet bei II statt, aber nicht ausschließlich, da nebeneinander X u. XI erhalten wurden; bei Verwendung von gasförmigem HCHO war der Anteil des n. Prod. etwas größer, doch blieb die Rk. unter Umlagerung vorherrschend. Bei III u. IV wurden ebenfalls das n. u. das Umlagerungsprod. nebeneinander erhalten. Die Mg-Verb. von XII reagiert dagegen nur n. zu XIII. Ebenso verlief die Rk. der Mg-Verb. von XIV mit gasförmigem oder in Ae. gelöstem HCHO oder mit I in n. Weise. Das gleiche war der Fall mit XV. XVI gab mit II nur das n. Prod., während mit III das n. u. das Umlagerungsprod. nebeneinander entstanden. IV gab überhaupt kein n. Prod., sondern hauptsächlich Umlagerung in p-Stellung u. daneben in o-Stellung. XXI gab mit II, III u. IV hauptsächlich die n. Äther, daneben war eine geringe Umlagerung zu den o- u. p-Derivv. festzustellen. Die Einw. von SO<sub>2</sub> auf V führte zu einer Sulfinsäure, deren Oxydation zur entsprechenden Sulfonsäure, die durch Alkalischmelze je nach der Stellung der Sulfonsäuregruppe zu einem Alkohol oder einem Phenol führte. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß SO<sub>2</sub> mit V u. den Mg-Derivv. von II, III, u. IV im wesentlichen n. reagiert, bei III war eine geringe Neigung zur Umlagerung vorhanden. CO<sub>2</sub> reagiert mit der Mg-Verb. von III unter Umlagerung in o-Stellung; mit IV tritt geringe Umlagerung u. hauptsächlich n. Rk. ein, während II nur das n. Prod. liefert. Eine Erklärung für die Frage, ob eine Umlagerung eintritt oder nicht, läßt sich durch Betrachtung der in Frage kommenden Ionen geben. Bei den untersuchten GRIGNARD-verb. handelt es sich um solche der Form  $\text{--C=C--CH}_2\text{MgX}$ , die in nachst. Weise in Ionen dissoziieren können:



Der Weggang der positiv geladenen MgX-Gruppe ruft eine negative Ladung an C<sup>1</sup> hervor, die ihrerseits durch Induktion C<sup>2</sup> positiv u. C<sup>3</sup> negativ auflädt. MgX kann sich an die Pole C<sup>1</sup> oder C<sup>3</sup> wieder anlagern, deren elektrostat. Wert noch durch die Substituenten R<sub>1</sub> bzw. R<sub>2</sub> bestimmt wird. Andererseits nimmt das MgX-Radikal in Ggw. eines Reagens Z wie CO<sub>2</sub>, HCHO, SO<sub>2</sub> usw. auch einen anderen elektrostat. Wert an. Die Anlagerung von ZMgX hängt dann also von R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> u. Z ab.



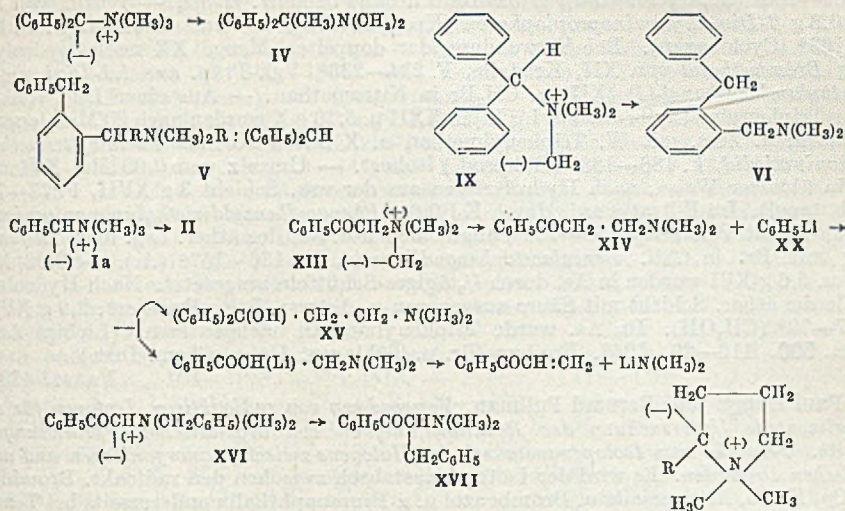
Da CO<sub>2</sub> u. SO<sub>2</sub> ähnlich reagieren, kann angenommen werden, daß die Radikale  $\text{--CO}_2\text{MgCl}$  u.  $\text{--SO}_2\text{MgCl}$  ähnliche elektrostat. Werte besitzen. Die Dissoziation von V in der nebenst. Form bewirkt, daß sich MgX<sup>+</sup> an dem ursprünglichen C-Atom oder in o-Stellung anlagern kann, während durch die Substitution mit einer elektronegativen Methylgruppe die Radikale gebildet werden, von denen das erstere die Wiederanlagerung von MgX<sup>+</sup> an einem elektro-negativen, also einem anderen als dem ursprünglichen C-Atom verlangt.

Versuche. Die Rk. von Benzylmagnesiumchlorid (V) mit gasförmigem HCHO gab Phenyläthylalkohol (VI), Kp. 120°, nachgewiesen durch Oxydation zu Benzoesäure (IX). —  $\alpha$ -Methyloläthylbenzol (VIII) wurde chloriert zu  $\alpha$ -Chloräthylbenzol (VII), das mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br Trioxymethylen (I) VIII ergab, identifiziert durch Oxydation zu IX. — o-Xylol wurde zu 1-Brommethyl-2-methylbenzol (II) bromiert, Kp. 110°, dabei bildete sich auch Dibromderiv. aus Chlf. F. 76° II mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br u. Mg nach GRIGNARD u. dann mit I umgesetzt, ergab 2,3-Dimethyl-1-methylbenzol (X) u. 2-Methyl-1-äthylbenzol (XI), das bei der Oxydation 95% 1,2,3-Benzoltricarbonsäure (XX), F. 190°, u. 5% o-Phthalsäure, F. 230°, gab. — Die Rk. der Mg-Verb. von 1-Brommethyl-3-methylbenzol (III) mit I wie vorst. gab 1-Äthylol-3-methylbenzol, dessen Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in alkal. Medium Isophthalsäure (XVII), F. 340°, lieferte. — Die Rk. der Mg-Verb. von 1-Brommethyl-4-methylbenzol (IV) wie vorst. gab mit 30% Ausbeute ein Gemisch von 75% 1,4-Dimethyl-2-methylbenzol u. 25% 4-Methyl-1-äthylbenzol, die durch Oxydation zu 1,2,4-Benzoltricarbonsäure (XIX), F. 215°, bzw. Terephthalsäure (XVIII), F. 318°, nachgewiesen wurden. — Die Bisulfitverb. von Cyclohexanon wurde mit gesätt. KCN-Lsg. in 1-Cyano-cyclohexanon übergeführt, dieses mit alkoh.-wss. KOH zu 1-Cyclohexanolcarbonsäure hydrolysiert, welche mit CH<sub>3</sub>OH in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verestert wurde. Durch Behandlung des Esters in Bzl. mit PCl<sub>5</sub> bei 0° wurde 1-Chlorcyclohexanoncarbonsäuremethylester erhalten, der mit CH<sub>3</sub>ONa 1-Cyclohexencarbonsäuremethylester u. bei der Red. mit A. u. Na 1-Methylol-cyclohexen lieferte, Kp. 190°, daraus durch Behandlung mit PCl<sub>5</sub> in Bzl. bei 0° 1-Chlor-

*methylcyclohexen-(1)* (XII), Kp. 77°. XII mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br nach GRIGNARD, die abgeessene Ae.-Lsg. mit I erwärmt u. das Prod. nach Zers. dest., Ausbeute an 1-Äthylolcyclohexen (XIII) 40%. XIII wurde nach ADAMS in CH<sub>3</sub>COOH hydriert, der gesätt. Alkohol, Kp.<sub>18</sub> 98 bis 99°, bei 20° mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydiert, die Lsg. alkal. gemacht u. 1-Äthylolcyclohexan mit W.-Dampf abgetrieben; Semicarbazon F. 152° (A.). — Aus 1-Chlormethylnaphthalin wurden mit I 1-Äthylolnaphthalin erhalten, F. 61°, das bei der Oxydation 1-Naphthalincarbonsäure gab. Gasförmiger HCHO oder HCHO in Ae. gaben das gleiche Ergebnis. — Die Mg-Verb. von 6-Chlormethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin (XV) gab mit I, gasförmigem oder in Ae. gelöstem HCHO den erwarteten Alkohol, der durch Oxydation zu 1.2.3.4-Tetrahydronaphthalincarbonsäure-(6) nachgewiesen wurde, F. 153°. — Die GRIGNARD-Lsg. von III wurde mit einer Ae.-Lsg. von Äthylenoxyd (XVI) versetzt u. nach üblicher Aufarbeitung daraus durch Fraktionierung zunächst Butanol (aus dem verwendeten C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr) u. Xylol (durch Zers. von nicht umgesetztem III) erhalten, dann mit 45% Ausbeute 3-Methyl-1-propylbenzol Kp.<sub>20</sub> 140°, das durch Oxydation XVII gab. Der Dest.-Rückstand bestand aus dimeren Produkten. — IV wurde wie vorst. behandelt u. gab eine Mischung von 80% 4-Methyl-1-propylbenzol u. 20% 2.5-Dimethyl-1-äthylbenzol, die durch Oxydation als XVIII bzw. XIX identifiziert wurden. — II gab bei Behandlung wie vorst. eine Mischung von 90% 3.4-Dimethyl-1-äthylbenzol u. 10% 2.3-Dimethyl-1-äthylbenzol, deren Oxydation XIX bzw. XX lieferte. — Aus GRIGNARD-Verb. aus II u. Monochlordimethyläther (XXI) wurde ein Äthergemisch erhalten, dessen Oxydation 90% XX gab. — Die Rk. wie vorst. mit III gab einen Äther, der bei der Oxydation nur XVII lieferte. — Aus IV wurde bei Behandlung wie vorst. ein Gemisch erhalten, dessen Oxydation 80% XVIII u. 20% XIX gab. — Aus Ae.-Lsg. von V u. SO<sub>2</sub> entstand das sulfinsäure Mg, das mit gesätt. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. oxydiert u. mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> behandelt das sulfonsäure K bildete, bei KOH-Schmelze kein Kresol. II u. IV gaben das gleiche Ergebnis, während III zu einem kleinen Teil das entsprechende Phenol lieferte. — Die GRIGNARD-Verbb. von II, III u. IV wurden mit CO<sub>2</sub> behandelt, die sauren Prodd. aus der Ae.-Lsg. mit 25%ig. NaOH ausgeschüttelt u. durch Ansäuern u. Ausäthern isoliert. II gab 2-Methylphenyllessigsäure, F. 88°; aus III wurde dagegen 2.6-Dimethylbenzolcarbonsäure-(1), F. 115—116°, erhalten; während IV 10% 2.5-Dimethylbenzolcarbonsäure-(1), F. 132°, u. 90% 4-Methylphenyllessigsäure, F. 91°, lieferte. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 91—96. Jan./Febr. 1948. Montpellier, Fac. des Sciences, Inst. de Chimie.) SPATH. 470

Georg Wittig, Ruth Mangold und Günter Felletschin, *Über die Stevenssche und Sommelettsche Umlagerung als Ylid-Reaktionen*. Die Isomerisation der bei der Einw. von Phenyllithium (XX) auf quartäre Ammoniumverb. entstehenden inneren Ammoniumsalze, *Ylide*, zu tert. Basen wurde von Vff. an neuen Beispielen untersucht (vgl. Liebigs Ann. Chem. 555. [1944.] 133). — Benzyltrimethylammoniumbromid (I) lieferte wie erwartet  $\alpha$ -Phenyläthylidimethylamin (II). Intermediär auftretendes Benzylid Ia gab sich durch Gelbfärbung der Rk.-Mischung zu erkennen. Aus Benzhydryltrimethylammoniumbromid (III) wurden  $\alpha$ -Diphenyläthylidimethylamin (IV), Trimethylamin (XXI) u. ein Amin (V), dessen Bldg. durch einen neuen Typus einer Ylidumlagerung zu erklären war, gewonnen. Die Metallspaltung von V zwecks Konst.-Aufklärung ergab neben Diphenylmethan *o*-Benzylbenzylidimethylamin (VI) u. nicht das Isomere von IV, da seine Synth. aus 1.1-Diphenyl-2-dimethylaminoäthanol (VII) durch Red. mit K zu 1.1.4.4-Tetraphenylbutan (VIII) u. Dimethylamin (XXIII) führte. Bei der Bldg. von VI handelte es sich um eine Umlagerung, wie sie schon SOMMELET am Benzhydryltrimethylammoniumhydroxyd beobachtete (C. 1937. II. 2986). Es hatte sich neben einem Benzhydrylid ein Methylid (IX) gebildet, wobei einmal das Proton aus dem Benzhydryl, einmal aus dem Methylrest im Benzhydryltrimethylammoniumkation durch das Phenylanion herausgeholt wurde. Ersteres wurde nach Art der STEVENSSchen Umlagerung zum IV u. IX nach Art der SOMMELETSohen zum VI isomerisiert (vgl. HILBERT u. PINCK, C. 1938. I. 3468). Aus VI konnte V synthetisiert werden, wobei die Methylengruppe zwischen dem Phenyl- u. Dimethylaminorest bes. schnell metalliert wurde. Wie schon früher am Trimethylammoniumfluorenylid zeigten Vff. am Beispiel von Phenacyltrimethylammoniumbromid (X), daß STEVENSSche Umlagerung nicht stattfindet, wenn bei Anionisierung des Mol.-Rumpfes die negative Aufladung einen Schwellenwert übersteigt, bes. da die Protonenbeweglichkeit im Phenacylrest noch größer als in der Fluorenylgruppe ist. Weder bei Behandlung mit Triphenylmethyl-Li (XI) noch mit XX zeigte das gebildete Phenacylid Isomerisationsneigung. Durch Anlagerung von XX an seine Ketogruppe konnte in geringer Menge XII gefaßt werden. Nebenher bildete sich jedoch noch ein zweites Ylid (XIII), das nun wegen der größeren Beweglichkeit des Phenacylrestes zur tert. Base XIV isomerisiert wurde, welche mit XX gemäß

nebenst. Schema weiterreagiert. Dasselbe Verb. wie X zeigte *Phenacylbenzyl-dimethylammoniumbromid* (XVI):



Eine geringe Bldg. von *Benzalacetophenon* (XVIII) (durch Metallierung von XVI u. nachfolgende Aufspaltung) konnte vermieden werden bei Verwendung des weniger aggressiven *Triphenylmethylnatriums* (XIX). — Vf. wollen auch eine Ylid-Bldg. für die Racemisierung des (—)-*Nicotinbisjodmethylats* unter Einw. von Alkali verantwortlich machen.

Versuche: 0,03 Mol *Benzyltrimethylammoniumbromid* (I) wurden im SCHLENK-Rohr unter N<sub>2</sub> in Ae. mit 0,035 Mol XX vereinigt. Nach 3tägigem Schütteln u. Auflösen des Bodenkörpers wurde mit 10 cm<sup>3</sup> W. zersetzt. Im Destillat der äther. u. wss. Schicht wurde *Trimethylamin* (XXI) als *Pikrat*, F. 216—218°, nachgewiesen. Rückstand der äther. Phase mit konz. HCl u. Ae. aufgenommen u. aus Ae. *1.1.2-Triphenyläthan*, F. 53,5—54,5° (CH<sub>3</sub>OH), aus der salzsaur. Lsg. nach Alkalisieren mittels Ausäthern *α-Phenyläthyl-dimethylamin* (II), Kp.<sub>11</sub> 70—72°; *Pikrat*, F. 137—138° (A.). — 0,02 Mol *Benzhydryltrimethylammoniumbromid* (III) werden, wie oben beschrieben, mit XX umgesetzt, 15 Std. geschüttelt, hydrolysiert mit 20 cm<sup>3</sup> W. u. ausgeäthert. XXI wie beschrieben als *Pikrat* u. auch durch Titration bestimmt, 0,3 g. Aus der wss. Lsg. mit KJ wurde 1,6 g *Benzhydryltrimethylammoniumjodid* ausgefällt, F. 167° (Zers.). W.-Dampfdestillat des äther. Rückstands ausgesalzen u. ausgeäthert ergab 1,5 g *α,α-Diphenyläthyl-dimethylamin* (IV), F. 42—43° (CH<sub>3</sub>OH), als *Pikrat*, F. 152—153° (A.), isoliert, u. 0,1 g *1.1.2.2-Tetraphenyläthan*, F. 207—208° (Eisessig), 1,4 g *Base*, C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>N isoliert, u. 0,1 g im Rückstand der W.-Dampfdest.; *Hydrochlorid*, F. 253—255°, schwer lösl. in W., A. u. Äther. — 0,5 g V wurden zwecks Metallsplattung in 20 cm<sup>3</sup> absol. Ae. unter N<sub>2</sub> mit einem Überschuß einer fl. K-Na-Legierung 3 Tage geschüttelt, zers. mit CH<sub>3</sub>OH, mit HCl angesäuert u. von 0,1 g Hydrochlorid von V abgesaugt; aus der äther. Schicht *Diphenylmethan*, F. 20—24°, u. aus der wss. nach Alkalisieren u. W.-Dampfdest. VI als *Pikrat*, F. 156—156,5° (A.), isoliert, *Jodmethylat* von VI, F. u. Misch-F. 213—214,5° (A.); Zers.). — Synth. von V aus 0,005 Mol VI u. 0,0052 Mol XX in 5 cm<sup>3</sup> Ae. im N<sub>2</sub>-gefüllten Rohr; nach 18 Std. dunkelrote Färbung; darauf wurde mit 0,005 Mol Benzhydrylbromid umgesetzt u. hydrolysiert, V als Hydrochlorid isoliert u. die Base in Freiheit gesetzt; F. 177—179° (A.), Ausbeute 54%. — *1.1-Diphenyl-2-dimethylaminoäthanol* (VII) wurde in 50 cm<sup>3</sup> absol. Tetrahydrofuran (XXII) unter N<sub>2</sub> im Rohr mit 5 g K-Na-Legierung (5:1) der Metallsplattung unterworfen, nach Beendigung der H<sub>2</sub>-Entw. verschlossen, 13 Std. geschüttelt u. die dunkelrote Lsg. mit CH<sub>3</sub>OH zersetzt. Mit Ae. wurde von der Metalllegierung abdekantiert; 1,3 g *Dimethylamin* (XXIII) als *Pikrat*, F. 162—163° (Mischprobe), im Ae.-Destillat isoliert. Rückstand von XXII befreit mit Ae. u. verd. HCl aufgenommen. Im Ae. 1,2 g *1.1.4.4-Tetraphenylbutan* (VIII), F. 120—122° (A.); aus dem sauren Extrakt 2,5 g VII zurückgewonnen. — Rk. von 0,02 Mol *Phenacyltrimethylammoniumbromid* (X) mit XX wie üblich, nach 1tägigem Schütteln wurde die braunrote Lsg. mit Wasser zers.; die äther. Schicht von bas. Bestandteilen durch verd. HCl befreit, enthielt 1 g *Phenyl-*

vinylketon, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, Kp.<sub>10</sub> 158—60°, entfärbt Br in Chloroform. Aus dem HCl-Extrakt durch Alkalisieren 0,5 g 1.1-Diphenyl-3-dimethylaminopropanol-(I) (XV), C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ON. F. 164—165° (A., Cyclohexan), grüne Halochromie in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Synth. von XV aus 0,8 g β-Dimethylaminopropiophenon (Kp.<sub>3,5</sub> 64—70°) u. 8 cm<sup>3</sup> 1 n XX-Lsg., F. 162 bis 163° (Cyclohexan). Bei Verwendung der doppelten Menge XX nach Hydrolyse 0,5 g Brommethylat von XII, Kristalle, F. 234—235°. Vgl.-Präp. aus 1.1-Diphenyl-2-dimethylaminoäthanol-(I) (XII) u. CH<sub>2</sub>Br in Nitromethan. — Aus einer Lsg. von XI (8,6 g Triphenylmethylbromid u. 1 g Li) in XXII u. 5,16 g X wurden nach 20 Min. langem Schütteln u. Zers. mit W. Triphenylmethan u. X durch KJ als Phenacyltrimethylammoniumjodid, F. 186—188° (Rohprod.) isoliert. — Umsatz von 0,02 Mol XVI mit XX in üblicher Weise; nach Hydrolysieren aus der wss. Schicht 3 g XVII, F. 77—79° (Isobutanol). Im Filtrat wurde durch KJ 0,6 g Phenacylbenzyl dimethylammoniumjodid (Misch.-F. mit Vgl.-Präp. 168—169°) abgeschieden u. aus der äther. Lsg. nach Behandlung mit Br. in Chlf. Benzalacetophenondibromid, F. 156—157° (A.). — 0,02 Mol XIX u. 6,6 g XVI wurden in Ae. durch 1/2-tägiges Schütteln umgesetzt. Nach Hydrolyse wurde die äther. Schicht mit Säure ausgezogen u. die wss. Lsg. alkalisiert; 2,9 g XVII, F. 77—79° (CH<sub>3</sub>OH). In Ae. wurde Triphenylmethan nachgewiesen. (Liebig's Ann. Chem. 560. 116—27. 1948. Freiburg/Br. u. Tübingen, Univ., Chem. Inst.)

FAASS. 470

Paul Rumpf und Bernard Pullman, Verwendung von radioaktiven Isotopen für die experimentelle Untersuchung der Reaktionsfähigkeit von aromatischen Verbindungen. I. Mitt. Versuche zum Isotopenaustausch des Halogens zwischen anorganischen und aromatischen Bromiden. Es wird der Isotopenaustausch zwischen den radioakt. Bromiden des Cu, K, Sb, Al einerseits u. Brombenzol u. α-Bromnaphthalin andererseits bei Temp. von 16—200° mit u. ohne Lösungsm. untersucht. Der Übertritt des radioakt. Br in die arom. Verb. wird nur bei AlBr<sub>3</sub> beobachtet. Er wird stets von Sekundär-Rkk. (Polymerisationen) begleitet. Der Zusatz wachsender Mengen eines Lösungsm. vermindert bzw. unterdrückt in gleicher Weise Isotopenaustausch u. Sekundärreaktionen. — Als Ausgangsmaterial für die Herst. der radioakt. anorgan. Bromide wird nach der Meth. von SZILARD u. CHALMERS, C. 1934. II. 3223) mit Neutronen bestrahltes C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br verwendet. Der Geh. der anorgan. u. organ. Bromide an radioakt. Br wird nach Überführung des Br in AgBr nach der von HALSINSKY u. PULLMANN (J. Physique Radium 8. [1947.] 33) beschriebenen Meth. bestimmt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 173—78. Jan./Febr. 1948.)

NONNENMACHER. 480

Homer Adkins und Harry R. Billica, Einfluß der Katalysatormenge und anderer Faktoren auf die Geschwindigkeit der Hydrierung. Bei der Hydrierung von Piperidyl-essigsäureäthylester (I) u. Äthylacetat (II) zum β-Piperidyläthanol u. Propandiol-(1.2) mit RANEY-Ni in A. wurden Temp., H<sub>2</sub>-Druck u. Katalysatormenge variiert u. an Hand von Kurven diskutiert. Der Einfl. dieser Faktoren auf die Geschwindigkeit der Hydrierung beider Verb. war sehr ähnlich, wenn bei II etwas Triäthylamin zugegen war. Die H<sub>2</sub>-Aufnahme stieg auf das 12-fache bei 100° gegenüber 25° u. auf das 4-fache gegenüber 50°. Die Hydriergeschwindigkeit stieg auf das Doppelte bei einer Drucksteigerung von 4000 auf 5000 p.s.i. Abweichend verhielt sich Acetessigester: bei einer Druckänderung 25—1000—4000 p.s.i. verminderte sich die Zeit nur von 34—20—10 Minuten. Mit den konventionellen Konz. von 5—10% RANEY-Ni u. Ester war eine Hydrierung prakt. nicht durchführbar. 70% ig. Lsgg. (RANEY-Ni wie Ester) wurden bei 50° schneller hydriert als 20—30% ig. bei 100°. Eine schnelle Rk. wurde erzielt mit einer Katalysatormenge, die gleich oder größer war als die Estermenge. Außer bei Äthylacetat wurde die Hydrierung von Aldehyden u. Ketonen durch Triäthylamin-Zusatz stark beschleunigt (vgl. DELBÈPINE u. HOREAU, C. 1936. I. 2324). Wurde das W-6-RANEY-Ni, das alkal. reagierte (p<sub>H</sub> = 9), mit W. oder gar mit CO<sub>2</sub>-haltigem W. alkalifrei gewaschen, trat eine erhebliche Verlangsamung der Hydrierung ein. Die Unterschiede mehrerer RANEY-Ni-Sorten werden diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3118—20. Sept. 1948. Wisconsin, Univ.)

DETHLOFF. 550

Homer Adkins und Harry R. Billica, Die Hydrierung von Estern zu Alkoholen bei 25—150°. (Vgl. vorst. Mitt.) Die Wrkg. einer großen Katalysatormenge bei der Hydrierung von Estern zu Glykolen oder Aminoalkoholen wird an zahlreichen Beispielen gezeigt. Ein hohes Katalysatorverhältnis erlaubt die Temp. der Hydrierung so weit zu senken, daß sogar 1.3-Glykole erhalten werden können. Für die Hydrierung von Amino- u. Oxyestern zu den entsprechenden Aminoalkoholen u. Glykolen bei 25—100° ist W-6-RANEY-Ni sehr wirksam, doch läßt es sich im allg. nicht vermeiden, daß Phenylgruppen mthydriert werden; die Hydrierbarkeit von Malonestern nimmt bei Vergrößerung der Substituenten ab. Cu-Chromit ist wirksam bei vielen α-substituierten

Estern,  $\beta$ -Keto- u.  $\beta$ -Oxyestern u. Malonestern bei 125—150° u. verdient den Vorzug, wenn es nicht erforderlich ist, unterhalb 100° zu hydrieren.

Versuche: Folgende Verbb. wurden neu dargestellt oder charakterisiert: Aminosäuren aus Ketonen über die Hydantoine (BUCHERER u. LIEB, C. 1935, I. 233): *5-Methyl-5-isobutylhydantoin*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 144—144,5°, aus Methylisobutylketon. — *5-Methyl-5-phenylhydantoin*, F. 195—196°, aus Acetophenon. — *5-Tetramethylenhydantoin*, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 203° (Zers.), aus Cyclohexanon. — *1-Aminocyclohexan-1-carbonsäure-äthylester*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>4</sub> 73—79°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4603; *Chlorhydrat*, F. 194—95°. —  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure, sublimiert oberhalb 280°, zers. sich explosionsartig bei schnellem Erhitzen. — *Äthylester*, Kp.<sub>12</sub> 43—44°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4167, *Chlorhydrat*, F. 158—159°, *Pikrat*, F. 184,5°. —  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -methylisocaproensäure, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, sublimiert oberhalb 203°; — *Äthylester*, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>12</sub> 78—80°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4290, D<sup>20</sup>, 0,9145, *Chloroplatinat*, F. 162 bis 163°, — *Chlorhydrat*, F. 85—86°. —  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenylpropionsäure, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, sublimiert oberhalb 225°; — *Äthylester*, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>1</sub> 90—91°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5100, D<sup>20</sup> 1,0598, — *Pikrat*, F. 179,5—180,5, — *Chlorhydrat*, F. 143—144°. — *1-Aminocyclopentan-1-carbonsäure*, F. 320—330°, — *Äthylester*, Kp.<sub>36</sub> 110—112°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4535, — *Chlorhydrat*, F. 198—200°, — *Pikrat*, F. 166—167°. — Ester aus den Säuren oder nach andern Standardmethoden: *Piperidylessigsäureäthylester*, Kp.<sub>11</sub> 93—94°, Kp.<sub>25</sub> 109—111°, Kp.<sub>20</sub> 104—106°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4518, — *Pikrat*, F. 118—119°. —  $\beta$ -Phenylalanin-äthylester, Kp.<sub>3</sub> 113—114°, — *Pikrat*, F. 155—156°. — *Alaninäthylester*, Kp.<sub>5</sub> 34—35°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4487, — *Tyrosinäthylester*, aus Essigester F. 105—107°. — *Äthoxymethylenmalonsäureäthylester*, Kp. 137—140°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4626. — *Aminomethylenmalonsäureäthylester*, F. 65,5—66,5°. *Oxymethylenmalonsäureäthylester*, Kp.<sub>6</sub> 92—93°. — *Benzilsäureäthylester*, Kp.<sub>1</sub> 138—140°, F. 23—28°. — *Äpfelsäureäthylester*, Kp.<sub>1</sub> 91—92°, Kp.<sub>2-3</sub> 103—105°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4340, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4361. — *Mesozalsäureäthylester*, Darst. nach Dox (Organic Syntheses, Coll. Vol. I. [1941.] 266), Kp.<sub>2</sub> 68—71°. — *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 117—118,5. —  $\alpha$ , $\beta$ -Diketobuttersäureäthylester, analog aus Acetessigester in schlechter Ausbeute, Kp.<sub>20-25</sub> 80—90°. Hydrierungsprodukte:  $\alpha$ -*Piperidyl-(5)-äthanol*, Kp.<sub>17</sub> 90—91°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4749. — *1-Amino-1-oxymethylcyclohexan*, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>ON, Kp.<sub>27</sub> 117—118°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4970, *Chlorhydrat*, F. 158—159°. — *1-Amino-1-oxymethylcyclopentan*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ON, Kp.<sub>1</sub> 68—69°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4899, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4879; *Chlorhydrat*, F. 130 bis 131,5°; *Pikrat*, 106—107,5°. — *2-Amino-2-cyclohexylpropanol*, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON, Kp.<sub>2</sub> 103 bis 104°, F. 79,5—80,5° (aus Ac.), Nadeln; *Chlorhydrat*, F. 201,5—202°. — *2-Amino-2-methylpropanol*, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>ON, Kp.<sub>10</sub> 68—89°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4486, D<sup>20</sup> 0,9316; *Chlorhydrat*, F. 204—205°. — *2-Amino-2,4-dimethylpentanol-(1)*, C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>ON, Kp.<sub>12</sub> 98—98,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4563, D<sup>20</sup> 0,9060; *Chloroplatinat*, F. 169—169,5°. — *2-Methylaminoäthanol*, Kp.<sub>11</sub> 55,7°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4385, *Pikrat*, F. 147—148°. — *2-Cyclohexylaminoäthanol*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON, Kp.<sub>3</sub> 96,5—97°, Kp.<sub>16</sub> 128—129°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4862, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4859, D<sup>20</sup> 0,9788; *Pikrat*, F. 129—130°. — *2-Aminopropandiol-(1,3)*, Kp.<sub>1</sub> 115—116°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4891; *Chlorhydrat*, F. 96—97,5°; *Oxalat*, F. 199—201°. — *2-Aminopropanol*, Kp.<sub>13</sub> 79,5—80°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4502, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4482; *Pikrat*, F. 112—114°. — *2-Amino-3-cyclohexylpropanol*, C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>ON, Kp.<sub>1</sub> 107—108, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4989, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4968; *Chlorhydrat*, F. 190—192°; *Chloroplatinat*, F. 175—176 (Zers.). — *2-Hexahydrobenzoylaminoäthanol*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, F. 80—80,5°, (aus Ae.) krist., durch Hydrolyse *Hexahydrobenzoesäure*, F. 29,5—30°, u. *Aethanolamin* als *Pikrat*, F. 159,5 bis 160°. — *2-Amino-3-(4-oxycyclohexyl)-propanol*, Kp.<sub>1-2</sub> 190—195°; *Oxalat*, (C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>·(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, F. 199,5—200,5°. — *2-Aminobutandiol-(1,3)*, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>2</sub> 112—113°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,4833; *Oxalat*, F. 195—195,5° (Zers.). — *Cyclohexyläthandiol*, Kp.<sub>1</sub> 132—133,5°, F. 42—43°; *Phenylurethan*, F. 100,5—101,2°. — *2-Cyclohexyläthanol*, Kp.<sub>1-2</sub> 82—90°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4647, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4640; *Phenylurethan*, F. 119,5—120,5°. — *Phenyläthandiol*, F. 67,5—68,5° (krist. aus PAe.); *Phenylurethan*, F. 149—150°. — *Dicyclohexylsäureäthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 127,5—130°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4809, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4791, D<sup>20</sup> 0,9859, nicht verseifbar. — *1,1-Dicyclohexyläthandiol*, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 132—135°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4840, D<sup>20</sup> 0,9957. — *2-Methylpropanol-(1,3)*, Kp.<sub>3</sub> 83,5—84°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4430; *Phenylurethan*, F. 125°. — *3,3-Dimethylbutandiol-(1,2)*, Kp.<sub>2</sub> 57—61°, F. 48—49°. — *1,1-Dimethyläthandiol*, Kp.<sub>12</sub> 79—80°, Kp.<sub>7-13</sub> 117°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4340, D<sup>25</sup> 0,9896; *Phenylurethan*, F. 136,7°. —  $\beta$ -*Oxybuttersäureäthylester*, Kp.<sub>15</sub> 77—80°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4200, D<sup>25</sup> 1,0052. — *Butandiol-(1,3)*, Kp.<sub>14</sub> 106—108°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4381, D<sup>25</sup> 1,0002; *Phenylurethan* F. 115—116°. — *2-Äthylbutandiol-(1,3)*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 86—88°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4473, D<sup>25</sup> 0,9677; *Phenylurethan*, F. 134—135°. —  $\alpha$ -*Äthyl- $\beta$ -oxybuttersäureäthylester*, Kp.<sub>14-15</sub> 95—100°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4290, D<sup>25</sup> 0,9714. — *3-Phenylpropanol*, Kp.<sub>2</sub> 86—88°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5218; *Phenylurethan*, F. 48°. —  $\beta$ -*Oxyglutarsäureäthylester*, Kp.<sub>1-2</sub> 98—101°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4371, D<sup>25</sup> 1,0814; *Phenylurethan*, F. 146,5—148°. — *Pentantriol-(1,3,5)*, Kp.<sub>1</sub> 138—140°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4594, D<sup>25</sup> 1,1036; *Phenylurethan*, F. 151—152°. — *2-Äthylpropanol-(1,3)*, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>1-2</sub> 83—86°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4480, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4471, D<sup>20</sup> 0,9970; *Phenylurethan*, F. 123—123,5°; *3,5-*

*Dinitrobenzoat*, F. 129—130°. — *2-(n-Propyl)-propandiol-(1.3)*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 96—98°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4480, D.<sup>25</sup> 0,9636; *Phenylurethan*, F. 124,5—125,5°. — *2-(n-Butyl)-propandiol-(1.3)*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 98—100°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4492, D.<sup>25</sup> 0,9461; *Phenylurethan*, F. 130—131°. — *2-(n-Heptyl)-propandiol-(1.3)*, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 128—130°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4488, F. 32—32,1°. — *Phenylurethan*, F. 107—108,5°. — *2-Äthyl-2-(n-butyl)-propandiol-(1.3)*, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 110—110,5°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4587, F. 38,5—39,5°. — *2-Oxymethyl-2-äthylcapronsäureäthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>2</sub> 95—96°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4350, D.<sup>25</sup> 0,9359. — *2-Phenylpropandiol-(1.3)*, Kp.<sub>2</sub> 136—137°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5348, F. 48,5—49°; *Phenylurethan*, F. 136,5—138°. — *2-Phenyl-äthanol*, Kp.<sub>2-3</sub> 73—76°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5251; *Phenylurethan*, F. 79—80°. — *2-Benzylpropandiol-(1.3)*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 155—156°, F. 67—68°; *Phenylurethan*, F. 68—70°. — *Butandiol-(1.4)*, Kp.<sub>2</sub> 102°, F. 16—17,5°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4445; *Phenylurethan*, F. 183—183,5°. — *Pentandiol-(1.5)*, Kp.<sub>2</sub> 122—127°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4490; *Phenylurethan*, F. 172°. — *Hexandiol-(1.6)*, Kp.<sub>5</sub> 124—125°, F. 42—43°; *Phenylurethan*, F. 170—171°. — *Dodecanol-(1)*, Kp. 117°, F. 23—24°; *Phenylurethan*, F. 73—74°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3121—25. Sept. 1948. Wisconsin, Univ.)

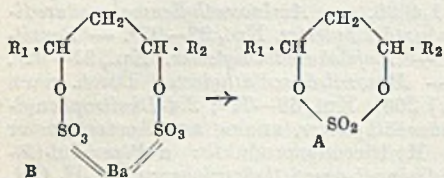
DETHLOFF. 550

J. Lichtenberger und R. Lichtenberger, *Über die Sulfate der Diole*. Bei Einw. der gebräuchlichen Sulfonierungsstoffe (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ClHSO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) auf die β-Diolo, Propandiol-(1.3) (I), Butandiol-(1.3) (II), Pentandiol-(2.4) (III) entstehen cycl. saure oder neutrale Sulfate. SO<sub>3</sub> setzt sich mit den in Chlf. gelösten Diolen um zu den neutralen cycl. Sulfaten der Formel A. Es sind krist., in W. unlösl., in organ. Lösungsmitteln lösl., farblose Verbindungen. Gleichzeitig entstehen saure Disulfate, aus deren Ba-Salzen beim Erhitzen im Vakuum wieder neutrale Sulfate entstehen nach B → A. Die sauren Monosulfate bilden sich durch Hydrolyse der neutralen cycl. Sulfate. Es sind stark saure u. hygroskop. Fl., die sich bei der geringsten Erwärmung bräunen u. zersetzen. Die Ba-Salze enthalten meist Kristallw. u. sind in A. unlösl., in W. löslich. Das Verh.

der Verb. gegenüber hydrolysierenden Stoffen u. Aminen wird eingehend geprüft. Eig. der neutralen cycl. Sulfate aus I (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H): F. 63°, Kp.<sub>13</sub> 153°, D.<sup>4</sup> 1,513; aus II (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>): F. 44°, Kp.<sub>15</sub> 150°, D.<sup>4</sup> 1,4901; aus III (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>): F. 40°, Kp.<sub>14</sub> 153—154°, D.<sup>4</sup> 1,3021. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1002—12. Sept./Okt. 1948. Lyon, Labor. de l'École de Chimie Industrielle u. Mulhouse, École supérieure de Chimie.)

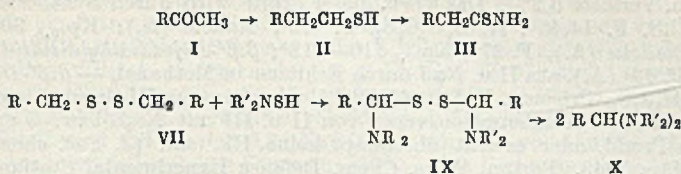
WESLY. 590

Freeman H. McMillan und John A. King, *Untersuchungen über die Willgerodt-Reaktion*. 6. Mitt. *Der Mechanismus der Oxydation des primären Thiols*. (5. vgl. C. 1948. I. 995.) Der Mechanismus der WILLGERODT-Rk. ist wahrscheinlich der gleiche bei Aldehyden, Ketonen, Alkoholen, Olefinen, Acetylenen u. Iminen, gleichgültig, ob sie mit wss. NH<sub>4</sub>-Polysulfid oder mit S u. Aminen ausgeführt wird. Bei verzweigter Kohlenstoffkette verläuft die Rk. viel langsamer u. mit geringer Ausbeute, doch wurde bei Rk. von *Isobutyrophenon* (IV) kein Zwischenprod. gefunden, das auf einen anderen Rk.-Verlauf hindeutet. Das Mercaptan (II) wird bei n. Temp. durch S allein nicht oxydiert, doch führt Zugabe einer Base, Morpholin (V) oder n-Butylamin (VI), zum *Disulfid* (VII). VII wird durch S allein oder bei Zugabe katalyt. Mengen Amin nicht verändert u. bleibt bei 200° entweder unverändert oder geht in Polysulfide über. Amin allein reagiert nicht mit VII. Wird VII aber mit S u. viel V erhitzt, so entsteht in 70%ig. Ausbeute das Thioamid. Beim Erhitzen von je 1 Mol VII (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) u. S mit 2 Mol V erhält man neben etwas *Dithiooxalodimorpholid* (VIII) (vgl. C. 1948. I. 995) u. etwas *Phenylacetaldehyd* viel VII zurück. Vff. nehmen an, daß Amin u. S unter Bldg. eines *Aminsulfids* oder *Thiohydroxylamins* R<sub>2</sub>NSH reagieren, das sich mit der Methylengruppe von VII zum *Diaminodisulfid* (IX) umsetzt. IX bildet mit Amin das *Alkyldendiamin* (X), das durch Säuren zum Aldehyd gespalten oder durch S zum *Thioamid* (III) oxydiert wird. So liefert Phenylmethylendiamin aus Benzaldehyd u. V beim Erhitzen mit S in 98%ig. Ausbeute *Thiobenzmorpholid* (XI). Paraformaldehyd (XII) liefert mit S u. V das *Morpholiniumsals* der *Morpholindithiocarbaminsäure*-(4) (XIII). XIII entsteht auch beim Erhitzen von Thioformylmorpholin (XIV) oder von Methylene-bis-[morpholin-(4)] (XV) (vgl. HARRADENCE u. LIONS, C. 1939. II. 4243) mit S. Analog entsteht das Piperidiniumsals der *Piperidindithiocarbaminsäure*-(1) (XVI) aus XII, S u. Piperidin. Annahme eines Alkyldendiamins X erklärt auch die Bldg. von Acetophenon aus Styrol, S u. V. Beim Erhitzen von XV mit H<sub>2</sub>S erhält man Bis-[(4-morpholinyl)-methyl]-sulfid (XVII). Beim Erwärmen mol. Mengen von V u. Morpholinmethylmercaptan-(4) mit 2 Mol S entsteht in langsamer aber glatter





Rk. XIII, wobei sich wahrscheinlich zuerst langsam das Methylendiamin bildet, das dann spontan mit S reagiert.



Versuche:  $\beta$ -Phenylpropionsäure, F. 46,5—47,5°, aus Propiophenon (0,5 Mol), Morpholin (V) (1,0 Mol) u. S (1,25 Mol), 2 Std. sd., Aufnehmen in Chlf. u. Hydrolyse mit sd. 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kristalle, (Ausbeute) 67%. Isobutyrophenon (IV) liefert bei gleicher Rk. neben 89% Ausgangsmaterial 1,6% saure Bestandteile. — Di- $\beta$ -phenyläthylsulfid (VII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), Kp.<sub>0,9</sub> 172—175°, aus  $\beta$ -Phenyläthylmercaptan (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (0,5 Mol), S (0,31 Mol) u. 1 cm<sup>3</sup> Amin (V oder VI), 1 Std. bei n. Temp., 71%. Ebenso Di-n-octylsulfid, Kp.<sub>1,5</sub> 160—163°, 80% u. Dibenzylsulfid, F. 70—71,5° (aus A.) 89,5%. — Phenyllessigsäure, aus VIII (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) (0,01 Mol), V (0,04 Mol) u. S (0,04 Mol), 1 Std. sd. u. Hydrolyse, 70%. — Thiobenzmorpholid, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ONS (XI), F. 137,5—138,5°, analog aus Dibenzylsulfid (VII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), V u. S. Kristalle aus Alkohol. — Phenylacetaldehyd u. Dithioacetaldehyd (VIII), aus VII (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) (0,02 Mol), V (0,04 Mol) u. S (0,02 Mol), 2 Std. sd., Aufnehmen in Bzl., Waschen u. Dest. mit W.-Dampf. Im Destillat 0,3 g Aldehyd (Semicarbazon F. u. Misch-F. 152 bis 154°). Im Rückstand 0,2 g VIII, Kristalle aus A., F. u. Misch-F. 250—254°. Die gleichen Rk.-Prod. entstehen aus Phenyläthylmercaptan (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), S u. V (je 1 Mol). — Thiobenzmorpholid (XI), F. 134,5—136°, aus Bis-[morpholinyl-(4)]-phenylmethan u. S (je 0,5 Mol) bei 145°. 98%. — Acetophenon, aus Styrol, V u. S (je 0,15 Mol), 2½ Std. siedend. Nach W.-Dampfdest. u. Aufnehmen mit Ae. 1 g Öl, Semicarbazon F. 198—199°. — Morpholin-(4)-dithiocarbaminsaures Morpholin (XIII), C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. a) Aus Paraformaldehyd (XII) (0,2 Mol), V (0,2 Mol) u. S (0,4 Mol) 5 Std. siedend. Krist. Nd., leichtlösl. in W., wenig lösl. in Bzl. u. kaltem CH<sub>3</sub>OH, sublimierbar ohne schm., 21%. b) Aus 0,2 Mol XII u. je 0,4 Mol V u. S; 39%. c) aus 0,2 Mol XII, 0,4 Mol V u. 0,6 Mol S 74%. — Morpholin-(4)-dithiocarbaminsaures Pb, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Pb, aus vorst. u. Pb-Acetat in Wasser. Aus den Mutterlaugen Morpholinhydrochlorid, F. 174 bis 176°. — Morpholin-(4)-dithiocarbaminsäuremethylester, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ONS<sub>2</sub>, F. 82,5—83,5°, aus XIII u. CH<sub>3</sub>J in CH<sub>3</sub>OH. — Darst. von XIII. a) aus V (0,4 Mol) u. CS<sub>2</sub> (0,2 Mol), 30 Min. in A. unter Köhlen, 96%. — b) aus Thioformylmorpholin (XIV) (0,02 Mol) u. S (0,02 Mol), Erhitzen auf 220°, 46%. — c) aus Methylen-bis-[morpholin-4] (XV) (0,1 Mol) u. S (0,2 Mol), Erhitzen auf 150°, 46%. Mit 0,3 Mol S 70%. — d) aus Morpholin-(4)-methanthiol (vgl. BINZ u. PENCE, C. 1940. I. 1837) (0,01 Mol), V (0,01 Mol) u. S (0,02 Mol), 1 Std., 160°, 72%. — Spaltung von XV mit H<sub>2</sub>S 1½ Std. bei 165° gibt salzsaures V u. Bis-[(4-morpholinyl)-methyl]-sulfid, F. 106,5 bis 108°, 39%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4143—50. Dez. 1948. Rensselaer, N.Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.)

OFFE. 600

A. M. Reeves und S. Love, Präparative Darstellung von Senfgas im Laboratorium und seine Entgiftung. Vff. beschreiben die präparative Herst. von Senfgas mit Angabe der Ausbeute, des Reinheitsgrades u. des F. von 14,5° der reinen Substanz. Hierzu werden sehr eingehende Vorsichtsmaßnahmen zur Verhütung von Hautverbrennungen u. Einatmen der Senfgasdämpfe gegeben, weiterhin einfache Entgiftungsmethoden für die Reinigung der Reagiergefäße (z. B. durch konz. HNO<sub>3</sub> oder Dichloramin T in CCl<sub>4</sub>), da auch die Rk.-Prodd. des Entgiftungsvorganges tox. wirken können. (Science [New York] 107. 204. 20/2. 1948. Army Chemical Center, Md. Chemical Corps Technical Command.)

W. ENGEL. 600

A. G. Ogston, Reaktionen von Senfgas in wäßrigen Lösungen. Aus reaktionskinet. Unters. ergibt sich, daß Senfgas mit allen in biol. Systemen vorhandenen chem. wirksamen Gruppen sich verbinden kann. (Biochem. J. 42. Proc. XXV. 1948. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.)

HESSE. 600

A. M. Kinneer und J. Harley-Mason, Die Zusammensetzung von Senfgas, hergestellt durch den Levinstein-Prozess. Das nach LEVINSTEIN hergestellte Senfgas entsteht nach der Bruttogleichung 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> → S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub> + S, wobei es sich zeigt, daß sich nicht aller nach der Umsatzgleichung zu erwartende S elementar oder koll. im Rk.-Gemisch befindet, sondern in Form von Polysulfid-S gebunden vorkommt. Vff. arbeiten durch Vakuumdest. ein Rk.-Gemisch quantitativ auf u. finden als Rk.-Prodd. folgende

Stoffe:  $\beta$ . $\beta$ '-Dichlordiäthylsulfid (I) 61,4%,  $\beta$ . $\beta$ '-Dichlordiäthylsulfid (II) 4,3%,  $\beta$ . $\beta$ '-Dichlordiäthyltrisulfid (III) 17,4%, S (elementar oder zusammen mit III) 10,7%, sowie Schmierien u. Verluste 6,2%. Das Vork. dieser Stoffe wird durch Synthesen bewiesen. — I, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S, F. 14,45°; II, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 0,2°, Nadeln (A.); Kp.<sub>0,3</sub> 90—92°; III, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Nadeln (A.), F. 27°; Kp.<sub>0,3</sub> 110—112°;  $\beta$ . $\beta$ '-Dijoddäthylsulfid, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>J<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Plättchen, F. 42° (A.), aus II u. NaJ durch Erhitzen in Methanol. —  $\beta$ . $\beta$ '-Dijoddäthyltrisulfid, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>J<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Prismen, F. 110° (A.-Bzl.), wie oben aus III durch 24std. Erhitzen unter Rückfluß. — Kondensationsvers. von II u. III mit Na<sub>2</sub>S bzw. S ergaben uneinheitliche Prodd. oder es trat überhaupt keine Rk. ein. (J. Soc. chem. Ind. 67. 107—10. März 1948. Porton, Wilts, Chem. Defence Experimental Station.)

ZIMMER. 600

J. C. Bournsnel, *Einige Reaktionen von Senfgas* ( $\beta$ . $\beta$ '-Dichlordiäthylsulfid) mit Proteinen. Ohne Angabe von Einzelheiten wird berichtet, daß die Einw. von Senfgas auf eine Anzahl von Proteinen bei 37° untersucht wurde. Dabei wurden auch Verss. mit radioakt. <sup>33</sup>S gemacht. (Biochem. J. 42. Proc. XXVI. 1948. Cambridge, Univ.)

HESSE. 600

C. C. J. Culvenor und W. Davies, *Alkylentriithiocarbonate und Versuch der Synthese des 2.3-Dimercaptopropanols* (B. A. L.) Vff. stellten Propylen- u. Isobutylen-triithiocarbonat her u. erhielten bei der alkal. Hydrolyse die entsprechenden 1.2-Dithiole. Bei der versuchten Darst. von 3-Oxypropylentriithiocarbonat aus Epichlorhydrin bzw. Glycerin oder Glycerinacetat mit K-Xanthogenat wurden nur polymerisierte Prodd. erhalten, die bei alkal. Hydrolyse kein 2.3-Dimercaptopropanol (B. A. L.) ergaben. Monomeres Oxypropylensulfid (I) wurde durch Schütteln von Chlorpropylensulfid mit wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhalten. I gibt mit K-Xanthogenat auch nur Polymerisation.

Versuche: Propylentriithiocarbonat, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S<sub>3</sub>, Kp.<sub>0,2</sub> 136°, aus Propylenoxyd u. K-Xanthogenat in A. einige Std. unterhalb 40° u. Extraktion mit Chlf.; 70% (Ausbeute); Hydrolyse: 10 g werden mit 15 g KOH in 70 cm<sup>3</sup> A. bei 32° 6 Tage stehengelassen, nach Verdampfen des A. mit W. versetzt, angesäuert u. wasserdampfdest.: Propylen-dimercaptan, Kp. 151—153°; 26%. — Isobutylen-triithiocarbonat, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>S<sub>3</sub>, Kp.<sub>0,2</sub> 126°, Kp.<sub>25</sub> 166—168°, F. —12° bis —6°, a) aus Isobutylenoxyd oder -sulfid u. K-Xanthogenatlg. analog vorst. Verb., b) 14 g Isobutylenchlorhydrin werden mit 23,8 g KOH u. 34,3 g CS<sub>2</sub> in 100 cm<sup>3</sup> Methanol 8 Std. erhitzt; 21%. — 3-(p-Tolylsulfonyl)-propylentriithiocarbonat, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, F. 128° (A.). p-Tolyl-(2-oxy-3-chlorpropyl)-sulfon wird mit K-Xanthogenat in A. 40 Min. erhitzt u. nach dem Abkühlen mit W. verd.; unlösl. in PAc., leicht lösl. in A., Bzl. u. Chloroform. — Cyclohexendimercaptan, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>, Kp.<sub>15</sub> 97°; 8,9 g Cyclohexentriithiocarbonat u. 8,5 g KOH in 60 cm<sup>3</sup> A. werden 3 Wochen bei 35° belassen, im Vakuum eingengt, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, wasserdampfdest. u. mit Ae. extrahiert; 1 g gibt mit Benzaldehyd in Ggw. eines Tropfens konz. HCl: 2-Phenylhexahydrobenz-1.3-dithiolan, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>, F. 115,5° (A.); analog mit Piperonal unter Erwärmung: 2-Piperonylhexahydrobenz-1.3-dithiolan, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 125°. — Oxypropylensulfid, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OS, Kp.<sub>20</sub> 90°. 4,6 g Chlorpropylensulfid u. 5,3 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 50 cm<sup>3</sup> W. u. 25 cm<sup>3</sup> A. 30 Std. bei Zimmertemp. u. mit Ae. extrahiert; 1,5 g. — Glycerinacetat, Kp.<sub>28</sub> 83°, aus Glycerin u. Keten bei 0°; 90%. (Austral. J. sci. Res., Ser. A 1. 236—40. Juni 1948. Melbourne, Univ., Org. Chem. Labor.)

ULRICH. 600

J. Lichtenberger und Ch. Faure, *Versuche über die O-sulfonylierten Abkömmlinge der  $\alpha$ -Oxysäuren*. Eine Anzahl Abkömmlinge der O-sulfonylierten  $\alpha$ -Oxysäuren (freie Säuren u. Salze, Nitrile, Amide, Ester usw.) wird dargestellt; ihre Eigg. werden mit denen der entsprechenden O-Carboxy-Abkömmlinge verglichen. Für jede Art der Verb. wird ein Darst.-Beispiel aus der Glykolreihe angegeben. O-sulfonylierte Cyanhydrine z. B. Nitril der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—SO<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—COOH (I). Unter Abkühlen u. Schütteln werden allmählich 33 g HCHO (36%) in eine fast gesätt. Lsg. von 26 g KCN in 50 cm<sup>3</sup> W. u. in <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Std. 53 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>Cl gegeben. Das nach lstd. Schütteln entstehende Nitril wird mit W. gewaschen u. aus Ä. umkrist. (Ausbeute) 80%; F. 32°. Ähnlich die Nitrile der Säuren:  $\text{CH}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-O-CH}_2\text{COOH}$  (II)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-O-CH(CH}_3\text{)COOH}$  (III)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-O-C(CCl}_2\text{)COOH}$  (IV)

Amide. Amid von I. a) 1,5 g Nitril von I werden ca. 2 Std. mit 20 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH, 5 cm<sup>3</sup> W. u. 0,5 g ZnO am Rückflußkühler gekocht. Nach Abfiltrieren des Zn-Acetats scheidet sich bei 0° das Amid in feinen Nadeln aus. 15%. F. 84,5°. b) 2,5 g Nitril werden mit 30 cm<sup>3</sup> 0,2nNaOH bis zur fast vollständigen Lsg. erhitzt; nach dem Abkühlen der klaren Lsg. erhält man 1,5 g Amid, 55%. Entsprechend die Amide von II, III, IV u. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—SO<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CO—NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Darst. von CH<sub>3</sub>—SO<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CN u. von CH<sub>3</sub>—SO<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CO—NH<sub>2</sub>: 1/100 (Mol) CH<sub>3</sub>—SO<sub>4</sub>—Ag werden in Xylol aufgeschlämmt u. mit 1/100 J—CH<sub>2</sub>—CN erhitzt. Nach Trennung des ausgeschiedenen AgJ scheiden sich Nadeln aus. F. 41°. 5 g dieses

Nitrils werden in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 2,5 cm<sup>3</sup> W. u. 0,5 g ZnO versetzt u. 2 Std. am Rückflußkühler erhitzt. Die Säure wird verdampft; der Rückstand ergibt aus Aceton Nadeln, F. 86°. Darst. von Säuren, z. B. I. a) in HCl-Lsg. Man leitet bei 80° einen trockenen HCl-Strom durch eine Aufschlammung von 5 g Nitril in 25 cm<sup>3</sup> konz. HCl. Nach dem Schmelzen des Nitrils scheidet sich NH<sub>4</sub>Cl aus. Im verd. u. abgekühlten Filtrat bilden sich 2,5 g Nadeln, F. 97° 40%. (aus W.) b) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg.: 5 g Nitril werden mit 15 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 10 cm<sup>3</sup> W. auf 130—150° erhitzt. Nach Abkühlen u. Verdünnen scheiden sich 5,3 g Säure aus, 97%. c) in alk. Lsg., 1 g Nitril wird mit 25 cm<sup>3</sup> 0,2 nNaOH bis zur fast vollständigen Lsg. gerührt. Nach dem Ansäuern fallen 0,65 g Säure aus, 85%. Eine Reihe von Salzen der I gewinnt man durch Einw. von I auf die entsprechende Base in alkoh. oder wss. Lsg. (Na-, K-, NH<sub>4</sub>-Salz), oder Aufschlammung (Cu-Salz) oder auf das Nitrat (Ag-Salz). Zur Darst. des Säurechlorids werden 20 g Säure 20 Min. im W.-Bad am Rückflußkühler mit 40 g SOCl<sub>2</sub> erhitzt u. im Vakuum entgast. Es krist. nicht u. zers. sich bei Dest. im Vakuum. Darst. der Ester, z. B. I-Methyl-ester. a) Unter Abkühlung auf 5—10° leitet man einen HCl-Strom durch eine Lsg. von 10 g Nitril in 30 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH. Nach 3 Std. wird verd., wobei man 8,5 g Ester erhält, 80%. b) Geht man von der freien Säure statt vom Nitril aus, so beträgt die Ausbeute 60%. c) 1 g Säurechlorid wird mit 5 cm<sup>3</sup> A. versetzt u. verdünnt; 80%. Es wird ferner die Darst. von (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-COO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. einiger Abkömmlinge sowie die Einw. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>Cl auf KCN beschrieben. Zahlentafeln mit Werten über die Hydrolyse der O-carboxylierten u. O-sulfonylierten Alkoholsäuren u. VZ. u. Molrefraktion. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 995—1001. Sept./Okt. 1948. Mulhouse, Ecole Supérieure de Chimie.)

WESLY. 600

Edward M. McMahon, John N. Roper jr., William P. Utermohlen jr., Robert H. Hasek, Raymond C. Harris und Joseph H. Brant, *Darstellung und Eigenschaften von Äthylvinylketon und Methylisopropenylketon*. Methyläthylketon läßt sich mit CH<sub>2</sub>O in Gasphase über Zeolithen zu Methylisopropenylketon CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COCH<sub>3</sub> (I) kondensieren (vgl. A. P. 2 245 567; C. 1943. II. 1587). Dieselbe Rk. kann auch in fl. Phase durchgeführt werden (vgl. LANDAU u. IRANY, C. 1947. 1652). Da die hierbei angegebenen Eigg. voneinander abweichen u. Polymerisationsverss. an dem in Gasphase gewonnenen I keine einheitlichen Prodd. ergaben, nehmen Vf. an, daß dem in Gasphase erhaltenen I vielleicht Äthylvinylketon (II) beigemischt ist, u. untersuchen die Darst. von reinem I u. II u. den Vgl. mit in Gasphase entstandendem I. II wurde aus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. Propionylchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS u. HCl-Abspaltung aus dem als Zwischenprod. auftretenden Äthyl-β-chloräthylketon (III) erhalten. Die Hydrierung liefert Diäthylcarbinol. I wurde auf 2 Wegen erhalten: a) Aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. Aceton entsteht Dimethylvinylcarbinol (IV), daraus mit Eisessig u. Mercuriacetat Dimethylacetylcarbinolacetat (V), zuletzt Umwandlung von Vin I durch Pyrolyse. b) Aus Isopropenylacetylen (VI) durch katalyt. Wasseranlagerung. Bei der Kondensation von Methyläthylketon mit CH<sub>2</sub>O in Gasphase ist Polymerisation nicht zu vermeiden. Erhalten wurde ein Gemisch von I u. II. Die peroxyd-katalysierte Polymerisation von reinem I gibt ein farbloses, hartes Prod., die von reinem II ein gelbliches, weiches Polymerisat.

Versuche: Äthylvinylketon (II) Kp.<sub>740</sub> 102,2°, aus Propionylchlorid in CS<sub>2</sub> durch Einleiten von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei 0° in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> u. Gießen auf Eis, D.<sub>20</sub> 0,8468, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4192; Reizwrkg. auf die Augen; 22% (Ausbeute). — Äthyl-β-chloräthylketon (III), C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OCl, Kp.<sub>265</sub> 32,3—33,3°, analog. Vorst. in Nitrobenzol, Vakuumdest. unter Zusatz von Diäthylanilin zur Bindung von Spuren abgespaltenen HCl, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4361. Beim Erhitzen mit Diäthylanilin auf 160°, Bldg. von II, das bei Dest. unter n. Druck trotz Zusatz eines Inhibitors zum Teil polymerisierte. — Dimethylvinylcarbinol (IV), Kp.<sub>97</sub> 56°, durch Schütteln von Aceton in verd. KOH mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> im Autoklaven (300 p. s. i., 20 at, 6 Std.), D.<sub>20</sub> 0,8614; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4211. — Dimethylacetylcarbinylacetat (V), Kp.<sub>50</sub> 93°, aus IV mit Eisessig u. Mercuriacetat bei 95°. Zur leichteren Abführung der Reaktionswärme werden zwei miteinander verbundene Reaktionsgefäße verwendet (Abb.); n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,480. — Methylisopropenylketon (I), Kp.<sub>85</sub> 38°, aus V im Pyrexrohr über Glassplittren bei 485° im N<sub>2</sub>-Strom. Verweildauer 8,4 Sek.; D.<sub>20</sub> 0,8521, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4235, wurde auch durch Einleiten von VI in eine Lsg. von Mercuriacetat in verd. Essigsäure bei 75—85° erhalten. — Rk. von Formaldehyd mit Methyläthylketon in der Gasphase bei 290—310° an JOHNS-MANVILLE-Katalysator 10 X (Mg-Silicat + PbO) unter Stabilisierung mit Hydrochinon. Fraktionierung des Prod. im Vakuum lieferte I mit n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4230—1,4235 u. II mit n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4180—1,4185. 2,4-Dinitrophenylhydrazon von I, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. F. 189,5—191,5° (korr.; aus Chlf.). Das Deriv. des in Gasphase gebildeten I gibt beim Umkristallisieren aus A. zwei Fraktionen mit den FF. 179—184° bzw. 171—173°. — Dinitrophenylhydrazon von II, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. F. 166—166,5° (aus Chlf.). Daneben ein olefin. Addi-

tionsprod. mit F. 128,8—129,0° (aus A.). Das in der Gasphase gebildete II ( $n_D^{20}$  1,4185) gibt daneben noch ein weiteres Dinitrophenylhydrazon mit F. 180,3—181,2°. — *Semicarbazon* von I,  $C_6H_{11}ON_3$ . F. 172,6—173,5° (korr.; aus W.). Gleiche Verb. aus dem in Gasphase gewonnenen I. — Ein Semicarbazon von II war nicht zu erhalten. — Die Hydrierung von I an RANEY-Ni in A. bei 20—32° u. 75 atü liefert *Methylisopropylketon* (Dinitrophenylhydrazon mit F. 124,7°). Kp.<sub>238</sub> 56°;  $D^{20}$ , 0,8035,  $n_D^{20}$  1,3883. Nebenprod. *Methylisopropylcarbinol*, Kp.<sub>734</sub> 111—115°, das bes. erhalten wird bei Hydrierung von I mit Ni-Katalysator bei 80° u. 105 atü.  $D^{20}$ , 0,8162;  $n_D^{20}$  1,4098.  $\alpha$ -*Naphthylurethan*,  $C_{10}H_{19}O_2N$ . F. 112,8°. — Hydrierung von II mit RANEY-Ni in A. bei 70° u. 140 atü unter Bldg. von *Diäthylcarbinol*, Kp.<sub>732</sub> 112—113°; *Phenylurethan*, F. 49—49,5° (aus PAe.); *3,5-Dinitrobenzoesäure* F. 98,6°. — *Anilinaddukt* von I,  $C_{11}H_{15}ON$ , Kp.<sub>50</sub> 72°, mit Anilin bei Raumtemperatur. — *Anilinaddukt* von II, F. 56,5—57,0°, ebenso bei dem in Gasphase erhaltenen II. — Die Polymerisationen wurden bei 40° an reinem I u. II, Gemischen u. den in der Gasphase gewonnenen Verbb. mit 30% ig. Lsg. von Acetylperoxyd in Dimethylphthalat als Aktivator durchgeführt. Tabelle. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2971—77. Sept. 1948. Kingsport, Tenn., Tennessee Eastman Corp., Res. Labor.) ZOFFF. 710

J. M. McElvain, *Die Acyloine*. Tabellar. Übersicht über Darst. von *Acyloinen* aus aliph. Estern, Säurechloriden,  $\alpha$ -Oxynitrilen sowie Ni-Carbonyl mit GRIGNARD-Verbb.,  $\alpha$ -Halogenketonen in Ggw. von K oder Ba-Carbonat, aus Allenen u. Acetylenen mit  $Hg^{++}$  u.  $BF_3$  als Katalysator, aus 1,2-Diketonen u. 1,2-Glykolen, aus Glyoxal, ferner photochem. u. biologisch. Die Darst. von *Butyrolin* aus Äthylbutyrat u. *Laurin* aus Methylaurat sind näher beschrieben. 33 Literaturangaben. (Org. Reactions 4. 256—68. 1948. Wisconsin, U. S. A. Univ.) TROFIMOW. 740

A. Keller und F. Körösy, *Flüchtige Cupro- und Silbersalze von Fettsäuren*. Bei der therm. Zers. von Cuproformiat nach  $Cu(HCOO)_2 \rightarrow Cu + HCOOH + CO_2$ , entsteht in einer Seitenrk. in Form eines Aerosols eine kleine Menge eines feinen weißen Pulvers, das sich als Cuproformiat erwies. Es reagiert mit  $H_2O$  nach der Gleichung  $CuHCOO + H_2O \rightarrow CuOH + HCOOH$  u. mit Säuren nach  $2CuHCOO \rightarrow Cu(HCOO)_2 + Cu$  u. läßt sich im Vakuum zwischen 100 u. 110° sublimieren, jedoch nur unter teilweiser Zers. bei Temp. über 105°. — Es zeigte sich, daß die Bldg. eines derartigen Salzes allg. bei der therm. Zers. der Cuprisalze von Fettsäuren erfolgt. Untersucht wurden das Acetat, Propionat, Valerat, Laurat u. Stearat. — In Analogie zum Ag-Formiat, das nach  $2AgHCOO \rightarrow H_2 + 2CO_2 + 2Ag$  therm. zerfällt, nehmen Vff. auch die Zers.-Rk. des Cuproformiats an. — Für die Bildungsrk. der Verb. werden folgende beiden Gleichungen diskutiert:  $2Cu(HCOO)_2 \rightarrow CuHCOO + HCOOH + CO_2$  u.  $2Cu(HCOO)_2 \rightarrow 2CuHCOO + H_2O + CO + CO_2$ . (Nature [London] 162. 580—82. 9/10. 1948. Budapest, Univ., Dep. of Chem. u. Vakuumtechn. u. Elektr. Co.) GABRIELE GÜNTHER. 810

Ralph T. Holman und George O. Burr, *Durch Alkali verursachte Bildung von konjugierten Doppelbindungen bei ungesättigten Fettsäuren*. Ausgehend von der Tatsache, daß isoliert ungesätt. Fettsäuren beim Erhitzen in alkal. Lsg. eine partielle Umwandlung in konjugierte Verbb. erleiden (spektrophotometr. Nachw.), werden Einfl. der Erhitzungszeit (bei 178°) u. der KOH-Konz. (Lsg. in Äthylenglykol) an den Äthylestern von Linol-, Linolen- u. Arachidonsäure unter Berücksichtigung der Bldg. von zwei-, drei-, vier- u. mehrfach konjugierten Säuren durchgeführt. Während die Ausbeute an zweifach konjugierter Linolsäure in einem relativ weiten Bereich von der Konz. an KOH unabhängig ist, erweist sich eine KOH-Konz. von 22—23 g/100 cm<sup>3</sup> als optimal für die Bldg. der drei-, vier- u. fünffach konjugierten Verb. aus den entsprechenden nichtkonjugierten Fettsäuren. Die für den Verlauf der Konjugation bei günstigster KOH-Konz. optimale Reaktionszeit liegt bei 8 Min. (178°). Die Möglichkeiten der Heranziehung dieser Rkk. für die Zwecke der Analytik werden erörtert. (Arch. Biochemistry 19. 474—82. Dez. 1948. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Div. of Physiol. Chem.) TÄUFEL. 810

Vivien Moyle, E. Baldwin und R. Scarisbrick, *Abtrennung und Bestimmung von gesättigten C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Fettsäuren durch gepufferte Verteilungssäuren*. Weiterbauend auf den Erfahrungen von ELSDEN u. Mitarbeiter (J. exp. Biology 22. [1946.] 51, 191) entwickeln Vff. ein chromatograph. Verf. zur Trennung u. Best. vor allem der mit W.-Dampf flüchtigen gesätt. Fettsäuren (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>). Die Caprylsäure läßt sich dabei von den höheren Fettsäuren nicht abtrennen, die Oenanthsäure ist abtrennbar. Innerhalb gewisser Grenzen sind isomere Fettsäuren voneinander unterscheidbar. Es ergibt sich die Möglichkeit der Abtrennung von Begleitstoffen aus Fettsäuregemischen sowie der Reindarst. von Fettsäuren. Optimale Resultate werden bei der beschriebenen Arbeitsweise mit Säuremengen in der Größenordnung von 0,1 Millimol erhalten. — Das Verf. benutzt als Adsorbens Silicagel, das mit angegebenen Lsgg. von prim., sek. u. tert.

K-Phosphat gepuffert wird. Die Säule wird mit bestimmten Gemischen aus reinem Chlf. u. Butanol entwickelt. Die Filtrate werden anteilmäßig titriert mit 0,005nKOH (Kresolrot als Indicator). Genaue Arbeitsweise s. Original. Die Meth. wird hinsichtlich der einflußnehmenden Faktoren u. ihrer Grenzen krit. erörtert. (Biochemic. J. 43. 308—17. 1948. Cambridge, Univ., Agricultural Res. Council, Unit of Animal Physiology.)

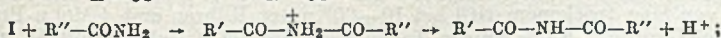
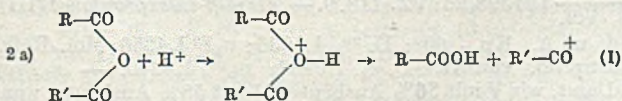
TÄUFEL. 810

J. H. Skellon und J. W. Spence, *Einige Metallverbindungen von ungesättigten Fettsäuren: Ihre Darstellung und Eigenschaften im Hinblick auf den Einfluß der sauren Gruppe bei Autoxydationsprozessen.* Zur Aufklärung der Wrkg. als Katalysatoren der Autoxydation bzw. als Trockenbeschleuniger werden die Metallseifen aus Öl-, Elaidin-, Eruca-, Linol- u. Ricinolsäure mit Co, Th, U, Ce, V, Mo u. Be nach definierter Arbeitsweise (s. Original) dargestellt. Die Prodd. weisen hinsichtlich ihres Metallgeh. teils die berechnete Zus. auf, teils ergeben sich erhebliche, von der Darstellungsweise beeinflusste Abweichungen. Die stärker elektropositiven Metalle (Co, U, Be), liefern besser definierte Prodd. als die schwächer elektropositiven; bei letzteren liegen weniger chem. Verb. als wohl vielmehr physikal. Gemische vor, z. B. bei V, Mo. Es wird die relative Löslichkeit der Metallseifen studiert (in Ae, Chlf., Bzl.). Die Prüfung der katalyt. Wirksamkeit erfolgt am Substrat Ölsäure, der soviel Seife zugesetzt wird, daß der Geh. an Metall 0,05% beträgt. Die Autoxydation wird bei 100° unter Durchleiten von O<sub>2</sub> vollzogen, ihr Fortgang durch Ermittlung der Peroxydzahl nach SKELLON u. WILLS (Analyst 73. [1948.] 78) sowie teilweise des Rückganges der JZ verfolgt. Es zeigt sich, daß bis zu 2std. Versuchsdauer ein rascher Anstieg der Peroxydzahl eintritt; nach 4 Std. erfolgt ein Wiederabfallen. Der starke Abfall bei Co-Elaidinat wird auf konfigurative Einfl. (cis- bzw. trans-Form) zurückgeführt. Als weiterer beeinflussender Faktor tritt die Dispersibilität der Metallseifen in der Ölsäure in Erscheinung. Die starke katalyt. Wrkg. der Linolate wird auf die akt. Gruppe -CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH- zurückgeführt, die rasch O unter Bldg. konjugierter Hydroperoxyde anlagert. Linolate dürften durch Weitergabe des O weniger als Katalysatoren als vielmehrals O-Donatoren wirken. Die Beteiligung der Metalle wird als wahrer katalyt. Einfl. hingestellt, wobei bes. derjenige der radioakt. Vertreter (Th, U) hervorgehoben wird. (J. Soc. chem. Ind. 67. 365 bis 368. Sept. 1948. Chelsea Polytechnic, SW 3, Acton Technical Coll., W. 3.) TÄUFEL. 810

J. Kovács, *Über die Existenzfähigkeit aliphatischer Nitrosoverbindungen.* Bei der elektrol. Red. von Essigsäure- $[\alpha-(3,4\text{-methylendioxyphenyl})\text{-}\beta\text{-nitropropyl}]$ -ester scheidet sich in Ggw. von HNO<sub>3</sub> nach Verbrauch der Hälfte der für die Red. der Nitro- zur Amino-Gruppe erforderlichen Strommenge ein fein kristalliner Stoff ab, den Vf. als *bimol. Verb.* von Essigsäure- $[\alpha-(3,4\text{-methylendioxyphenyl})\text{-}\beta\text{-nitrosopropyl}]$ -ester bezeichnet. Es handelt sich hier um eine anod. Rückoxydation des intermediär gebildeten Essigsäure- $[\alpha-(3,4\text{-methylendioxyphenyl})\text{-}\beta\text{-oxaminopropyl}]$ -esters, wie Vf. durch einen Modellvers. nachweisen kann. Analog verhalten sich ähnliche Essigsäureester, deren Phenylrest andere Substituenten enthält.

Versuche: Essigsäure- $[\alpha-(4\text{-methoxyphenyl})\text{-}\beta\text{-nitrosopropyl}]$ -ester, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>, F. 145—147° (Zers.); a) durch elektrol. Red. von Essigsäure- $[\alpha-(4\text{-methoxyphenyl})\text{-}\beta\text{-nitropropyl}]$ -ester (aus 10 g Anetholpseudonitrosit) in A. + Essigsäure + konz. HNO<sub>3</sub> bei einer kathod. Stromdichte von 0,07 Amp/cm<sup>2</sup> u. Abfiltrieren der ausfallenden Kristalle; 2 g. b) Durch Oxydation von Essigsäure- $[\alpha-(4\text{-methoxyphenyl})\text{-}\beta\text{-oximinopropyl}]$ -esterhydrochlorid mit Bromwasser; Prismen aus Chlf. + Ae.; fast 100%. — Essigsäure- $[\alpha-(3,4\text{-methylendioxyphenyl})\text{-}\beta\text{-nitrosopropyl}]$ -ester, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N, F. 169—171° (Zers.); analog vorst. Verb. nach a) u. b); Prismen aus Xylol. — Essigsäure- $[\alpha-(3,4\text{-dimethoxyphenyl})\text{-}\beta\text{-nitrosopropyl}]$ -ester, F. 151—152° (Zers.); analog vorst. Verb.; Nadeln aus Toluol. — Essigsäure- $[\alpha-(3,4\text{-diäthoxyphenyl})\text{-}\beta\text{-nitrosopropyl}]$ -ester, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N, F. 140—142° wie vorst. unter Zusatz von 100 cm<sup>3</sup> W. nach erfolgter erforderlicher Strommenge. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta chem. physica 2. 56—60. 1948. Szeged, Univ., Inst. für organ. u. pharm. Chemie.) LEHWALD. 810

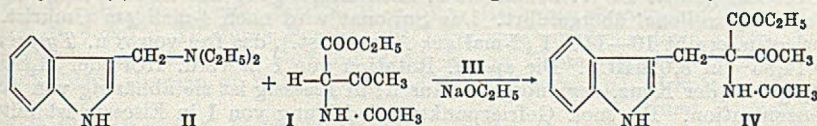
J. B. Polya und T. M. Spotswood, *Amide.* 2. Mitt. *Acylierung von Amidin* zu *Diacyliminen*. (1. vgl. C. 1949. II. 301.) Der Acylierungsmechanismus zwischen Amidin u. Säureanhydriden wird elektronentheoret. erörtert. Die Bldg. von Diacyliminen kann in 2 verschied. Rkk. erfolgen: 1.) 2 AcNH<sub>2</sub> → Ac<sub>2</sub>NH + NH<sub>3</sub> u. 2.) AcNH<sub>2</sub> + Ac<sub>2</sub>O → Ac<sub>2</sub>NH + AcOH. Für 2.) werden 2 Rk.-Mechanismen diskutiert, nämlich:



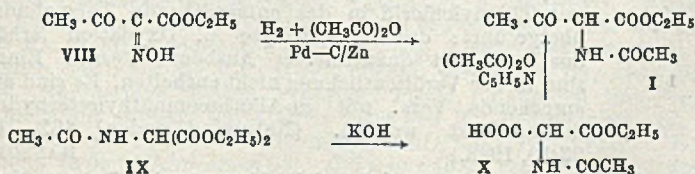


Kp.<sub>760</sub> 202°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,0243; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4263; Mol.-Refr. 33,08; V<sub>20</sub> Cs 5,193, Cp 5,319, P 412,26; VZ 131,6. — *n*-Butyl-β-oxypropionat (V). Man sättigt unter Rühren u. Kühlen mit Eis 2 Mol I, 4 Mol *n*-Butanol u. 200 ml Ae. mit trockenem HCl, hält 2 Tage bei 0°, entfernt einen Überschuß von HCl im Vakuum, fügt 200 ml Bzl. zu u. unter Rühren langsam 200 ml Wasser. Man trennt das W. ab, wäscht es mit Bzl. aus, wäscht die vereinigten Bzl.-Lsgg. mit W. u. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. u. dest. im Vakuum, Ausbeute ca. 70%; wenig lösl. in W.; Kp.<sub>754</sub> 216—218°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,0006; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4292; Mol.-Refr. 37,67; V<sub>20</sub> Cs 6,208, Cp 6,212, P 425,22; VZ. 146,6. Bei einem Vers. entstand bei weiterer Dest. als Nebenprod. wahrscheinlich der *n*-Butylester einer dimeren β-Oxypropionsäure (VI), HO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COO·C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Kp.<sub>75</sub> 157°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,0874; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4432; Mol.-Refr. 53,23; VZ. 109,0. — *n*-Octyl-β-oxypropionat, Ausbeute ca. 70%, Kp.<sub>755</sub> 276°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,9488; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4405; Mol.-Refr. 56,24; V<sub>20</sub> Cs 13,076, Cp 12,406, P 581,87; VZ. 202,1. — *Methyl-β*-acetoxypropionat. Man acetyliert mit Essigsäureanhydrid unter Zufügen eines Tropfens H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 10 Tropfen Acetylchlorid als Katalysator, erwärmt 1 Std. auf dem W.-Bad, neutralisiert mit Na-Acetat, filtriert u. dest. im Vakuum, Ausbeute ca. 90%; Kp.<sub>10</sub> 81°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,1100; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4169; Mol.-Refr. 33,10; VZ. 73,4. — *Äthyl-β*-acetoxypropionat, Kp.<sub>755</sub> 201°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,0651; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4130; Mol.-Refr. 37,81; V<sub>20</sub> Cs 1,606, Cp. 2,776, P 184,60; VZ. 80,8. — *n*-Propyl-β-acetoxypropionat, Kp.<sub>758</sub> 215°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,0382; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4198; Mol.-Refr. 42,44; V<sub>20</sub> Cs 2,966, Cp 3,079, P 183,51; VZ. 87,2. — *n*-Butyl-β-acetoxypropionat, Kp.<sub>756</sub> 231°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,0179; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4230; Mol.-Refr. 47,09; V<sub>20</sub> Cs 3,365, Cp 3,425, P 185,22; VZ. 93,9. — *n*-Octyl-β-acetoxypropionat, Kp.<sub>755</sub> 284°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,9684; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4337; Mol.-Refr. 65,64; V<sub>20</sub> Cs 6,554, Cp 6,347, P 251, 58; VZ. 122,3. (J. org. Chemistry 13. 749—56. Sept. 1948. Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.) SCHULZE-BENTROP. 850

N. F. Albertson, B. F. Tullar, J. A. King, B. B. Fishburn und S. Archer, Die Darstellung und einige Reaktionen des α-Acetamidoacetessigsäureäthylesters. α-Acetamidoacetessigester (I) wurde nach verschied. Verff. hergestellt u. mit Diäthylaminomethyl-



indol (II) u. Dimethylsulfat (III) alkyliert, jedoch konnte das Alkylierungsprod. IV dann nicht isoliert werden, wenn III nicht rechtzeitig zugefügt wurde. Es zeigte sich, daß I, mit alkoh. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> erwärmt, Essigester abspaltet u. Acetursäureester bildet. Ebenso ergibt IV durch Spaltung *N*-Acetyltryptophanäthylester (V). — Alkylierungsvers. an I mit Benzylchlorid scheiterten ebenso. — Katalyt. Red. von I u. anschließende Hydrolyse des entstandenen Oxyesters lieferte neben sehr wenig Threonin vor allem *d,l*-Allothreonin (VI). Es ist damit eine Meth. gegeben, VI mit über 40% Ausbeute aus Acetessigester (VII) darzustellen. —



Versuche: α-Acetamidoacetessigsäureäthylester (I), C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, a) aus α-Oximinoacetessigester (VIII) (zugänglich nach ADKINS u. REEVE, C. 1938. II. 3800) durch katalyt. Red. mit Pd-C in Eisessig-Essigsäureanhydrid, F. 41—42°, Krist. aus Toluol, Ausbeute quantitativ; 2,4-Dinitrophenylhydrazinderiv. (ein Pyrazolon!), F. 199—200°; — b) durch Red. von VIII mit Zn-Staub, Lösungsm. wie bei a), Ausbeute 79%; — c) durch Oximierung von VII nach ADKINS u. REEVE, anschließend weiter nach b), Ausbeute 71%; — d) aus Acetamidomalonsäureäthylester (IX) über Ester X, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N, F. 126—128°, durch Behandlung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid u. Vakuumdest., Kp.<sub>1</sub> 93—98°; — e) durch Red. der Acetylverb. von VIII mit Al-Amalgam; — α-Propionamidoacetessigester, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>41</sub> 101—103°, F. 57°. — α-Acetamido-(3-indolylmethyl)-acetessigester (IV), C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus I, NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, II u. III, krist. aus wss. A., F. 156—159°. — Acetursäureäthylester, aus I u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp.<sub>0,5-1</sub> 92—95°, F. 44,5 bis 47,5°. — *N*-Acetyl-*d,l*-tryptophanäthylester (V), C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Acetamido-(3-indolylmethyl)-malonester durch Verseifen u. Decarboxylieren oder aus IV mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, F. 133,5 bis 135,5 aus wss.

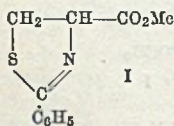
Alkohol. — *dl*-Allothreonin, durch Red. von I mit RANEY-Ni in A. oder mit ADAMS-PtO<sub>2</sub> in Eisessig. Der entstandene Oxyester,  $n_D^{25}$  1,4625, wird mit konz. HCl hydrolysiert. F. 251—252°, Ausbeute 58%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1150—53. März 1948. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.) ANDERS. 870

A. R. Choppin und James W. Rogers, *Die Darstellung von Di-tert.-butylcarbonat und tert.-Butylchlorcarbonat*. Die bis dahin nicht beschriebenen Verbb. werden durch Umsetzung von Na-tert.-Butylat mit Phosgen gewonnen. Während in der Wärme beide Cl-Atome des Phosgens unter Bldg. des stabilen *Di-tert.-butylcarbonats* (I) reagieren, gelingt es bei —60°, das empfindliche *tert.-Butylchlorcarbonat* (II) zu erhalten. Als Säurechlorid reagiert es leicht mit verschied. Aminen. Die therm. Zers. führt in theoret. Ausbeute zu CO<sub>2</sub>, HCl u. Isobutylen.

Versuche: *Di-tert.-butylcarbonat* (I), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, durch Einleiten von Phosgen in eine Lsg. von Na-tert.-Butylat in Dioxan bei 65°. Aufarbeitung durch Eingießen in W., Kp. 158°; F. 39,5—40,5° (aus verd. A.). — *tert.-Butylchlorcarbonat* (II), C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl, beim Eintragen von Na-tert.-Butylat in eine Lsg. von Phosgen in n. Butan bei —60°, Aufarbeitung durch Vakuumdest. bei —30° u. Hochvakuumdest., Kp.<sub>1,3-3</sub> 4—16° nach 2maliger Behandlung mit SOCl<sub>2</sub> bei —70° Kp.<sub>0,9-1,7</sub> 3—4°. — *tert.-Butyl-N-phenylcarbaminat*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Aus II mit Anilin in Ae. bei 0° u. Ansäuern mit verd. HNO<sub>3</sub>, Kristalle, F. 136,3—136,5° (aus PAe.). — *tert.-Butyl-N-p-tolylcarbaminat*, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus II mit p-Toluidin. — *tert.-Butylcarbaminat*, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, durch Rk. von II mit kalter konz. wss. NH<sub>3</sub>-Lsg., F. 108,0—108,5°. — Therm. Zers. von II in geschlossener Flasche 36 Std. bei 170°, Best. von HCl, CO<sub>2</sub> u. Isobutylen durch Titration u. nach den Methoden der Gasanalyse. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2967. Sept. 1948. Baton Rouge, La., Louisiana State Univ., Coates Labor.) ZOPFF. 880

Dudley W. Thomas und Carl Niemann, *Darstellung von l-Leucin und sein Verhalten in einigen wasserfreien Lösungsmitteln*. Zur Darst. von reinem *l-Leucin* (I) wird techn. I in InHCl mit gesätt. Br-W. behandelt u. nach Beseitigung des überschüssigen Br in *l-β-Naphthalinsulfonat* übergeführt. Das Sulfonat wird nach 4-maligem Umkrist. aus W. zerlegt u. ergibt 10—14% I (2-mal aus A. umkrist.), das frei von S u. Tyrosin ist.  $[\alpha]_D^{25}$  14,85° (in 6,02nHCl). Die spezif. Rotation von I in verd. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist abhängig von der Konz. der anorgan. Säuren; in Eisessig ist sie abhängig von Temp. u. Konzentration. Die mol. Gefrierpunktserniedrigung von I in Eisessig ist mit der Konz. veränderlich. I ist bei Raumtemp. in 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> opt. stabil. Die mol. Gefrierpunktserniedrigung von 0,03—0,12 mol. Lsgg. in 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beträgt 13,5 ± 2°. Bei Titration von I in Eisessig mit HClO<sub>4</sub> steigt die spezif. Drehung schnell an u. fällt plötzlich ab, wenn mehr als 1 Äquivalent HClO<sub>4</sub> verbraucht sind. (J. biol. Chemistry 175. 241—48. Aug. 1948. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labor. of Chem.) FERNHOLZ. 950

D. F. Elliott, *Umwandlung von dl-Serin in inaktives Cystin*. dl-N-Thiobenzoylserin, das nach der Meth. von HOLMBERG („The Svedberg Anniversary Volume“, [1944.] 299) aus dl-Serinmethylesterhydrochlorid hergestellt wird, wird mit Thionylchlorid in das entsprechende Thiazolinderiv. (I) übergeführt; durch Hydrolyse u. Oxydation erhält man aus I in fast quantitativer Ausbeute *Cystin*. Einzelheiten sind in der Veröffentlichung nicht enthalten. Es sind auch entsprechende Vers. mit dl-Allothreoninäthylesterhydrochlorid durchgeführt worden. (Nature [London] 162. 658—59. 23/10. 1948.) HANSON. 950



Backès, *Die Einwirkung von Ammoniak auf Dichloracetamid*. Bei der Nacharbeit der Verss. von BERGELL u. Mitarbeitern (Z. physiol. Chem. 51. [1907.] 207 u. früher) wurde festgestellt: 1) Die Fundamentalkrk., die nach BERCELL zum *Diglycinimid* (I) führen soll, tritt nur geordnet ein. 2) *Dichloridacetamid* gibt mit NH<sub>3</sub> Ammoniolyse u. anschließende Aminierung, die die für die Synth. der später entstehenden *Iminodiessigsäure* nötigen Verbb. gibt. 3) Das Hydrolyseprod. des Benzoylderiv. läßt den von BERGELL gezogenen Schluß auf ein *Diglycinimid* nicht zu, dessen Synth. somit noch offen steht. Nach Vf. ist das von BERGELL erhaltene Prod. *Imino-diacetamid* (II), dessen Konstanten, im Vgl. mit I (in Klammer), folgende sind: II F. 143° (I 138°), *Monohydrochlorid* F. 234—236° (234—238°), *Benzoylderiv.* F. 225 bis 227° (231°).

Versuche: Bei Wiederholung der Verss. von BERGELL erhielt Vf. bei 20° in 48 Std. u. bei 50° in 15 Min. (in Klammer): I-*Hydrochlorid* 4—4,5% (10 S), *Chloracetamid* (III), F. 118—119°, 9,3—7,3% (47,5), *Glycinamidhydrochlorid*, F. 183—187°, 46—59% (27). — 32 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> (29%ig.) ergaben mit 15 g III nach 48 Std. 21,5% II-*Hydrochlorid*,



F. 241° (aus W.). Das *Benzoyliminodiacetmonamid* F. 190—191° (aus sd. W.). Unter den Rk.-Prodd. wurde weder *Hippursäure* noch *Glykokoll* noch *Glykolsäure* gefunden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1184—85. Nov./Dez. 1948. Inst. Pasteur, Service Physiol. microbienne.) ROTTER. 950

S. A. Hall und Martin Jacobson, *Hexaäthyltetraphosphat und Tetraäthylpyrophosphat*. Das sogenannte *Hexaäthyltetraphosphat* (I), das insektizide Eigg. besitzt, wurde zuerst (D.R.P. 720577; C. 1942. II. 2969. u. A.P. 2336302 aus  $\text{POCl}_3$  u. Triäthylorthophosphat (II) dargestellt. THURSTON änderte die Meth. dahin ab, daß er  $\text{POCl}_3$  auf A. einwirken ließ. WOODSTOCK (A.P. 2402703; C. 1947. 1501) erhielt I aus  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. II. Alle diese auf verschied. Wege dargestellten Verbb. besitzen gleiche physikal. Eigg. u. gleiche biol. Aktivität. Das Rk.-Prod. ist eine hygroskop. Fl., die mit W. u. einer großen Zahl organ. Lösungsmittel mischbar ist. Die Vff. beobachteten, daß das nicht destillierbare Prod. der empir. Zus.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{P}_4\text{O}_{13}$  im wesentlichen aus *Tetraäthylpyrophosphat* (III), *Äthylmetaphosphat* (IV) u. II besteht. Die Anwesenheit von *Pentaäthylphosphat* ist möglich. Außerdem wurde nach den genannten Darst.-Verff. ein nicht destillierbares Prod. der empir. Zus.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{P}_2\text{O}_7$  erhalten. — III wurde von den Vff. aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{POCl}$  u. II in Ggw. von Cu-Bronze dargestellt. Es wurde außerdem aus  $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_7$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  gewonnen, sowie aus dem nicht destillierbaren I isoliert. III ist eine W.-klare, bewegliche, destillierbare Fl., die mit W. u. vielen organ. Lösungsmitteln mischbar ist;  $K_p_{0,08}$  104—110°;  $n_D^{25}$  1,4170;  $D_{25}^{25}$  1,1845. — Entgegen den Behauptungen, daß I durch W. in A. u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gespalten wird (HALL, U.S. Dep. Commerce, OTS, PB. 252. [1945.]), stellten Vff. fest, daß die Hydrolyse ein Gemisch von *Monoäthylorthophosphorsäure* u. *Diäthylorthophosphorsäure* (V) liefert. III wird durch W. spontan in V gespalten. Es wurden die Geschwindigkeiten der Hydrolyse, sowie die Änderung des  $p_H$ -Wertes von 0,005 mol. Lsgg. von III bei verschied. Temp. bestimmt. Da alle dargestellten Prodd. hygroskop. Fl. sind, wurde der Einfl. von Feuchtigkeit auf die physikal. Eigg. geprüft. Ferner wurden die Temp. bei denen  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Abspaltung stattfindet u. die Mischungswärmen mit W. bestimmt. III konnte von I u. IV durch Farbkr. mit Isophoron unterschieden werden. Es gibt mit Methylorange eine gelbe Färbung. (Ind. Engng. Chem. 40. 694—99. April 1948. Beltsville, Md., Bureau of Entomology and Plant Quarantine, U.S. Dep. of Agriculture.) HORST BAGANZ. 980

J. O. Clayton und W. L. Jensen, *Reaktion von Paraffinkohlenwasserstoffen mit Phosphortrichlorid und Sauerstoff zu Alkanphosphonylchloriden*. Wird durch ein Gemisch von  $\text{PCl}_3$  mit aliph. oder alicycl. KW-stoffen  $\text{O}_2$  geleitet, so bilden sich in exothermer Rk. *Alkanphosphonylchloride* (I), die zu den entsprechenden Phosphonsäuren hydrolysiert werden können. Die Ausbeuten beider Rk. betragen im allgemeinen 25%. Vff. konnten so darstellen: *n-Heptanphosphonylchlorid*,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OCl}_2\text{P}$ ,  $Kp_{10}$  106—108°; *n-Heptanphosphonsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$ ; *3-Methylpentanphosphonylchlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCl}_2\text{P}$ ,  $Kp_{16-18}$  110—120°; *3-Methylpentanphosphonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ ; *Cyclohexanphosphonylchlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCl}_2\text{P}$ , F. 37,0—37,5°,  $Kp_{15-16}$  127,5—128,2°, unterkühlt  $D_{20}$  1,2955,  $n_D^{20}$  1,5059; *Cyclohexanphosphonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$ , F. 166—167°. Analog reagieren *Toluol* u. höhere Homologe, polymeres *n-Butan* u. *Petroleum* (white oil). Bzl. unterliegt nicht der Rk., Olefine addieren dabei das  $\text{PCl}_3$ . Licht, Acetylperoxyde oder Pyridin haben keinen Einfl. auf die Rk.;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{J}_2$  verhindern sie;  $\text{AlCl}_3$  vermindert die Ausbeute. Nur geringe Mengen P-haltiger Prodd. entstanden mit *Propen*. —  $\text{PBr}_3$  reagiert nicht mit aliph. KW-stoffen unter den Rk.-Bedingungen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3880—82. Nov. 1948. Richmond, Calif., Calif. Res. Corp.) KRESZE. 980

Edmond Grillot, *Betrachtung über einige unvollkommene Komplexe des zweiwertigen Bleis*. 2. Mitt. *Bleiacetobromide und -acetojodide*. (1. vgl. C. 1949. I. 1090.)  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}$  (vgl. 1. Mitt.), ist nicht der einzige sich vom  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (I) ableitende Komplex. Verbb. der gleichen Art können durch Ersatz des Cl' gegen Br' oder J' erhalten werden. Verschied., sich in wss. Lsg. aus  $\text{PbJ}_2$  u. einem alkal. Acetat bildende Verbb. sind früher dargestellt worden, ebenso ein krist.  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}$  aus absol. A. (C. 1904. I. 431). Keines dieser Salze ist aber bis jetzt in wss. Lsg. durch unlösliche Verb. von  $\text{PbJ}_2$  mit Acetat dargestellt worden. Das  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}$  ist überhaupt noch nicht erwähnt worden. Vf. stellt die Bedingungen zur Darst. dieser Verbb., ihre Formeln u. Eigg. fest. Mischungen von  $\text{PbBr}_2$  u. I werden in der Hitze mit 2,18n  $\text{CH}_3\text{COOH}$  behandelt. Nach Abkühlen auf 20° ist die Lsg. im Gleichgewicht mit einer festen Phase. Diese ist weiß-rosa gefärbt u. entspricht der Bruttoformel  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}$ . Bei der entsprechenden J-Verb. ist die Hydrolyse viel stärker als die der Br-Verb. u. es gelingt bis 100° nicht, den Jodid-Acetat-Komplex in fester Form aus wss. Lsg. zu gewinnen. Vf. löst auf dem W.-Bad in 200 g  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (II) u. 5 cm<sup>3</sup> W. freie Essigsäure nach u. nach 40 g  $\text{PbJ}_2$ , dest. aus der zerkleinerten M. mit Bzl. W. ab u. extrahiert I

mit Chloroform. Die zurückbleibende in Chlf. unlösl. Verb. hat die Bruttoformel  $Pb_5(CH_3COO)_9J$ . Sie zers. sich bei  $500^\circ$  u. gibt einen weißen, homogenen Körper, der sich durch die geringsten Mengen Feuchtigkeit gelb färbt u. der Formel  $Pb_2(CH_3COO)_3J$  entspricht u. auch durch Kristallisieren einer gesätt. Lsg. von  $PbCl_2$  in II u. nachfolgende Behandlung mit Chlf. gewonnen werden kann. — In gleicher Weise wird aus 200 g II u.  $5\text{ cm}^3$   $CH_3COOH$  mit 30 g  $PbBr_2$  zunächst  $Pb_5(CH_3COO)_9Br$  u. nach Extrahieren mit Chlf.  $Pb_2(CH_3COO)_3Br$  erhalten. Alle im festen Zustand hergestellten Pb-Acetat-Halogenide unterliegen der Hydrolyse. U. der magnet. Susceptibilität ergibt sich, daß in der aus wss. Lsg. krist. Verb.  $Pb(CH_3COO)Br$  die beiden Ausgangsstoffe ihre Eigg. verloren haben. Ebenso die Br- u. J-Verbindungen. Da aber die mol. diamagnet. Susceptibilität dieser Salze ungefähr der Summe der Susceptibilitäten von 1 Mol.  $Pb(CH_3COO)X$  u. 3 Mol. I entspricht, besteht die Möglichkeit, daß diesen Salzen die Formeln  $Pb_2(CH_3COO)Br \cdot 3Pb(CH_3COO)_2$  u.  $Pb(CH_3COO)J \cdot 3Pb(CH_3COO)_2$  zukommen. Neues bas. Pb-Halogenid der Zus.  $Pb_2O(OH)Cl$  läßt sich gewinnen, wenn man  $Pb_2(CH_3COO)_2Cl \cdot 1,5H_2O$  mit einigen  $cm^3$  einer konz. Lsg. (33%) von  $(NH_2CH_2)_2$  verreibt, in die entstehende zähe Fl. tropfenweise W. (oder absol. A. oder Aceton) gibt u. den auftretenden hellgelben Nd. im Vakuum in der Kälte über  $P_2O_5$  trocknet. Das Salz ist in W. lösl. u. färbt sich bei  $130^\circ$  ohne chem. Veränderung tiefgelb; wahrscheinlich liegen 2 allotrope Formen vor. Ähnlich erhält man aus  $Pb_2(CH_3COO)_3Br$  das hellgelbe  $Pb_2O(OH)Br$ , u. aus  $Pb_2(CH_3COO)_2J$  das noch hellere, in W. unlösl.  $Pb_2O(OH)J$ . Die 3 bas. Salze sind in ihren Eigg. sehr ähnlich. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1031—37. Sept./Okt. 1948.) WESLEY. 980

Franz Hein, *Beiträge zur Phosphinchemie*. Beim Einw. von Halogen auf Trimethylphosphin entstehen Diäthylhalogenphosphine, die leicht lösl. in A. u. W. sind. Das Chlorid gibt mit  $H_2SO_4$  HCl-Entw., das Jodid mit alkoh. J-Lsg. eine ölige Polyjodid-fällung. Vom Bromid wurde mit  $NiBr_2$ ,  $CoBr_2$ ,  $CuBr_2$  Komplexe der Zus.  $2R_2PBr \cdot MeBr_2 \cdot 2C_2H_5OH$  isoliert, deren Konst. noch nicht bestimmt werden konnte. (Fortsch. u. Fortschr. 24. 1. Sonderheft 5. Nov. 1948. Jena, Univ.) WERNER ALBRECHT. 980

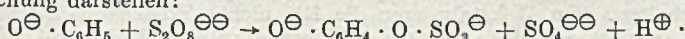
Vincent Chavane, *Untersuchungen über die Aminomethanphosphonsäure*. Die Aminomethanphosphonsäure (I),  $NH_2-CH_2-H_2PO_3$ , kann nach 2 Methoden synthetisiert werden. Vf. geht zum Unterschied von PIKL (A. P. 2328358) u. ENGELMANN u. PIKL (A. P. 2304156) vom Brommethylphthalimid (II) aus u. findet folgende Meth.: 0,1 Mol des nach GABRIEL (Ber. dtsh. chem. Ges. 41. [1908.] 242) hergestellten lacrimogenen II vom F.  $150-151^\circ$  aus Bzl., in  $50\text{ cm}^3$  Bzl. gelöst, werden tropfenweise in einer Std. unter Kühlung in  $150\text{ cm}^3$  Bzl. mit 0,1 Mol Dibutylnatriumphosphit gegeben u. hierauf 2 Std. zum Kochen erhitzt. Aus der Bzl.-Lsg. wird das nicht destillierbare *Phthalimidomethanbutylphosphonat* gewonnen u. 12 Std. mit  $100\text{ cm}^3$  HBr (48%ig.) unter Rückfluß hydrolysiert. Nach Abtrennung der Phtalsäure wird das Filtrat mehrmals mit W. abgedampft u. aus A. umkristallisiert. Die erhaltene I besitzt die gleichen Eigg. wie das nach PIKL gewonnene Prod., 35—40% Ausbeute. Elektrometr. Titration mit Diagramm. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 774—77. Juli/Aug. 1948, Paris, Inst. de Chimie, Labor. von M. Rumpf.) ROTTER. 980

Harold Simmons Booth, Donald Ray Martin und Fred E. Kendall, *Fluorierung des Thiophosphorylthoxydichlorids*. Aus dem nach PISHCHIMUKA (Ber. dtsh. chem. Ges. 41. [1908.] 3854) gewonnenen Thiophosphorylthoxydichlorid (I) wird nach SWARTS mit  $SbF_3$  u. etwas  $SbCl_5$  in der App. von BOOTH u. BOZARTH (C. 1940. I. 349) ein Gemisch von Thiophosphorylthoxychlorfluorid (II) u. Thiophosphorylthoxydifluorid (III) dargestellt. Die gleiche Rk. erfolgt in einem mit Trockenrohr versehenen Kolben bei Atmosphärendruck u.  $<50^\circ$ . Trennung von II u. III durch Fraktionieren nach BOOTH u. BOZARTH (C. 1937. II. 1622) bei 60 oder 100 mm mit Eiskühlung u. der Rückstände bei 25 oder 70 mm mit Heizung der Kolonne. — Thiophosphorylthoxydichlorid (I)  $C_2H_5PSCl_2$ , Kp.<sub>20</sub>  $52,0^\circ$ , F.  $-78,4^\circ$ , durch Eintropfen von absol. A. in  $PSCl_3$  bei  $<10^\circ$  während 2—3 Std., Fraktionieren bei 25 mm; D.<sub>4</sub> 1,4395;  $\lambda$  9647 cal. — Thiophosphorylthoxychlorfluorid (II),  $C_2H_5PSClF$ , Kp.<sub>20</sub>  $26,2^\circ$ ; F.  $-178^\circ$ ; D.<sub>4</sub> 1,3828;  $\lambda$  9082 cal. — Thiophosphorylthoxydifluorid (III),  $C_2H_5PSF_2$ , Kp.<sub>760</sub>  $78,4^\circ$ ; F.  $-124^\circ$ ; D.<sub>4</sub> 1,3019;  $\lambda$  7779 cal. — Alle 3 werden durch W. u. Luftfeuchtigkeit nicht hydrolysiert, erst durch 0,5nKOH; II u. III bilden an der Luft dichte weißgraue Nebel, die durch Oxydation entstehen. Alle 3 greifen Hg gar nicht, Stahl kaum an. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2523—25. Juli 1948. Cleveland, O., Western Res. Univ., Morley Chem. Labor.) WIECHERT. 980

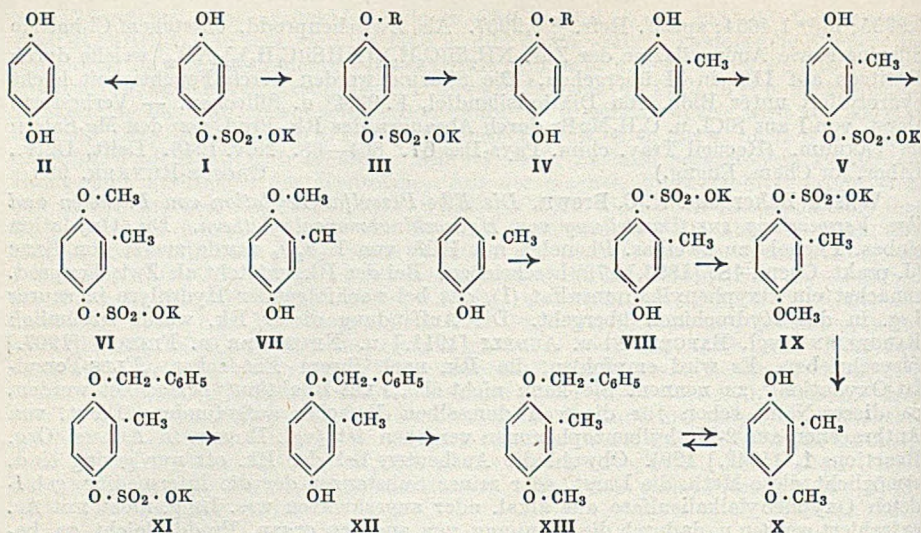
W. de Man, J. van Steenis und H. I. Waterman, *Darstellung und einige Eigenschaften von Diäthylsilazinen*. Unters. der Rk. von Diäthylchlorosilan (I) in Ae. mit gasförmigem  $NH_3$ . Endprod. ist Hexäthylcyclotrisilazin (II), Kp.<sub>4</sub>  $145-150^\circ$ ; D.<sub>20</sub>

0,9355;  $n_D^{20}$  1,4654; spezif. Refr.  $D_D^{20}$  0,2957. Als Zwischenprodd. entstehen Cl-haltige Silazine sowie Aminosilazine der Zus.  $NH_2Si(C_2H_5)_2[NHSi(C_2H_5)_2]_nNH_2$ , welche durch Erhitzen auf  $110^\circ$  in II übergehen. Die Silazine werden durch Feuchtigkeit leicht hydrolysiert unter Bldg. von Diäthylsilandiol, F.  $93,4^\circ$  u. Siliconen. — Verbesserte Darst. von I aus  $SiCl_4$  u.  $C_2H_5MgBr$  durch Absaugen des Rk.-Prod. von den Mg-Salzen im Vakuum. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 864—68. Nov. 1948. Delft, Univ., Labor. for Chem. Engng.) GROSSE-RUYKEN. 980

Wilson Baker und N. C. Brown, *Die Elbs-Persulfat-Oxydation von Phenolen und ihre Verwendung zur Darstellung von Hydrochinonmonoalkyläthern*. Die Oxydation einbas. Phenole zu zweibas. Phenolen mit Hilfe von  $K_2S_2O_8$  wurde zuerst von ELBS (J. prakt. Chem. 48. [1893.] 179) beschrieben. Bei der Rk. entsteht als Zwischenprod. zunächst ein Oxyphenylkaliumsulfat (I), das bei nachfolgender Hydrolyse in saurer Lsg. in das Hydrochinon übergeht. Die Auffindung dieser Rk. wurde irrtümlich BARGELLINI (vgl. BARGELLINI u. AURELI [1911.] u. NEUBAUER u. FLATOW [1907.] zugeschrieben. Es wird empfohlen, die Rk. nach ihrem Entdecker „ELBS-Persulfat-Oxydation“ zu nennen. Sie kann nicht als „ELBS-Reaktion“ bezeichnet werden, da dieser Name schon für die von demselben Forscher aufgefundene Darst. von Anthracenen aus 2-Methylbenzophenonen vergeben ist (vgl. FRESER in ADAMS, Org. Reactions 1. [1942.] 129). Obwohl die Ausbeuten bei der Rk. oft nur gering sind, ermöglicht diese Meth. die Darst. sehr reiner Substanzen der die intermediär gebildeten Oxyphenylalkalisulfate aus alkal. oder angesäuerten wss. Lsgg. nicht mit Ae. extrahiert werden u. dadurch die Trennung von anderen organ. Prodd. leicht zu bewerkstelligen ist. Nach ausführlicher Zusammenstellung der mit Hilfe von  $K_2S_2O_8$  durchgeführten Oxydationsrkk. berichten Vff. über eigene Verbesserungen der Meth. nebst Angaben über die erzielten Ausbeuten. Bei den p-Oxydationen werden die Ausbeuten erhöht durch die Ggw. elektronenanziehender Gruppen, durch zunehmende Substitution u. durch den Einfl. von Substituenten auf die Aktivität der p-Stellung zur OH-Gruppe; vgl. die Ausbeuten bei 2-Oxy-6-methoxyacetophenon (38%) u. 2-Oxy-3-methoxyacetophenon (4%). Aus 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd (o-Vanillin) wurden neben 2,6-Dioxy-3-methoxybenzaldehyd geringe Mengen 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxydiphenylaldehyd-(5.5) gewonnen; dagegen bildet sich aus 2-Oxy-5-methoxyacetophenon neben überwiegenden Mengen 2,2'-Dioxy-5,5'-dimethoxy-3,3'-diacetyldiphenyl nur wenig 2,3-Dioxy-5-methoxyacetophenon. Bei der o-Substitution p-substituierter Phenole entstehen neben teerigen Prodd. nur geringe Mengen von Brenzcatechinderiv., die sich über ihre unlös. Pb-Verbb. reinigen lassen. Bei der Einw. von  $K_2S_2O_8$  auf ein Phenol mit freier p-Stellung erhält man ein p-Oxyphenyl-K-sulfat vom Typ I, das sich in saurer Lsg. zu dem Hydrochinon (II) hydrolysieren u. infolge seiner Stabilität in alkal. Medium zu III alkylieren läßt; aus III kann durch Hydrolyse in saurer Lsg. der Hydrochinonmonoalkyläther (IV) gewonnen werden. o-Kresol läßt sich mit alkal.  $K_2S_2O_8$  in das Zwischenprod. V überführen, woraus beim Behandeln mit Dimethylsulfat VI resultiert; saure Hydrolyse ergibt 5-Oxy-2-methoxytoluol (VII). In ähnlicher Weise liefert m-Kresol über VIII u. IX 2-Oxy-5-methoxytoluol (X). Die beiden isomeren Monomethyläther des 2,6-Dimethylhydrochinons wurden ebenfalls dargestellt: 2,6-Dimethylhydrochinon-4-methyläther aus m-5-Xylenol u. 2,6-Dimethylhydrochinon-1-methyläther aus 2-Xylenol. Eine weitere synthet. Möglichkeit bietet sich für die Darst. beider isomerer Monoalkyläther eines Hydrochinons aus demselben Ausgangsmaterial, der die  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O$ -Gruppe viel weniger leicht durch Säuren hydrolysiert wird als die  $KO \cdot SO_2 \cdot O$ -Gruppe (vgl. die Darst. von 2,5-Dioxy-6-benzyl-oxyacetophenon, BAKER, BROWN u. SCOTT, C. 1940. I. 2156). Durch Benzylierung von V ist XI darstellbar, woraus bei der Hydrolyse mit verd. Säure XII entsteht, das bei der Methylierung XIII u. bei nachfolgender Hydrolyse mit starker Säure X liefert. Der Rk.-Mechanismus bei der ELBS-Persulfat-Oxydation läßt sich durch folgende Ionen-Gleichung darstellen:



Für die Erklärung des Eintritts der  $\cdot O \cdot SO_3^\ominus$ -Gruppe in p- oder o- (aber nie in m-) Stellung zum phenol. O-Atom wird angenommen, daß das Sulfation-Radikal, obwohl es ein Anion ist, doch kationoiden Charakter hat. Vermutlich wird das Sulfation-Radikal zuerst infolge Einw. eines Metallions, z. B. eines Ferroions, auf ein Persulfat-ion entstehen:  $Fe^{++} + S_2O_8^{\ominus\ominus} \rightarrow Fe^{+++} + SO_4^{\ominus\ominus} + O \cdot SO_3^\ominus$ . Das gelegentliche Auftreten von Kupplungsprodd. ist auf die Bldg. von OH-Radikalen ( $O \cdot SO_3^\ominus + H_2O \rightarrow HSO_4^\ominus + OH$ ) sowie substituierten Phenyl-Radikalen ( $O^\ominus \cdot C_6H_5 + OH \rightarrow O^\ominus \cdot C_6H_4 \cdot + H_2O$ ) u. nachfolgende Dimerisierung zurückzuführen.



Versuche: Die nachstehend beschriebenen Dioxyverb. wurden durch langsame Zugabe einer gesätt. wss. Lsg. von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  zu der in 10%ig. NaOH gelösten OH-Verb. unterhalb  $20^\circ$  u. nachfolgendes Erhitzen mit überschüssiger HCl auf dem W.-Bad dargestellt. Erhalten wurden aus Phenol *Hydrochinon* (18%), aus Salicylaldehyd *2.5-Dioxybenzaldehyd* (25%), aus *m*-5-Xylenol oder *m*-2-Xylenol *2.6-Dimethylhydrochinon* (36% bzw. 30%), aus *p*-Xylenol *2.5-Dimethylhydrochinon* (42%), aus *o*-Chlorphenol *Chlorhydrochinon* (50%), aus *p*-Kresol *3.4-Dioxytoluol* (9%), aus Vanillin *3.4-Dioxy-5-methoxybenzaldehyd* (1,9%) u. aus *p*-Oxybenzoesäure *Protocatechusäure* (0,6%). — *5-Benzylxy-m-2-xylenol*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , beim Kochen von *4-Oxy-2.6-dimethylphenyl-K-sulfat* (aus *m*-5-Xylenol) mit Benzylchlorid in wss.-alkoh. NaOH, Kristalle aus Bzl. oder PAe., F.  $97-99^\circ$ . — *5-Oxy-2-methoxytoluol*, beim Schütteln des aus *o*-Kresol dargestellten Phenyl-K-sulfats V mit Dimethylsulfat in wss.-alkoh. KOH, Kristalle aus Bzl. + PAe., F.  $46^\circ$ , Kp.  $242-244^\circ$  (27%). — *2-Oxy-5-methoxytoluol* (X), aus *m*-Kresol oder aus XIII (s. u.) beim Erhitzen mit Essigsäure u. konz. HCl auf  $60-70^\circ$ , Kristalle aus W., F.  $71^\circ$ , Kp.  $240-243^\circ$  (34%). — *5-Oxy-2-benzylxytoluol* (XII),  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , beim Kochen des aus *o*-Kresol dargestellten rohen Phenyl-K-sulfats V mit Benzylchlorid in wss. alkoh. NaOH Benzylchlorid in wss.-alkoh. NaOH, Nadeln aus PAe. (Kp.  $80-100^\circ$ ), F.  $69-70^\circ$ . — *2-Benzylxy-5-methoxytoluol*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , aus vorst. Verb. u. Dimethylsulfat in  $50\%$ ig. + Aceton, oder durch Benzilylierung von X, Öl, Kp.  $135-138^\circ$ ; erstarrt in festem  $\text{CO}_2$  + Aceton. — *5-Methoxy-m-2-xylenol*, aus *m*-5-Xylenol über das Phenyl-K-sulfat durch Methylierung u. nachfolgende Hydrolyse, F.  $77^\circ$ . — *2-Methoxy-m-5-xylenol*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ , analog vorst. Verb., Nadeln aus W., F.  $83^\circ$ . (J. chem. Soc. [London] 1948. 2303—07. Dez. Bristol, Univ.; Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.)

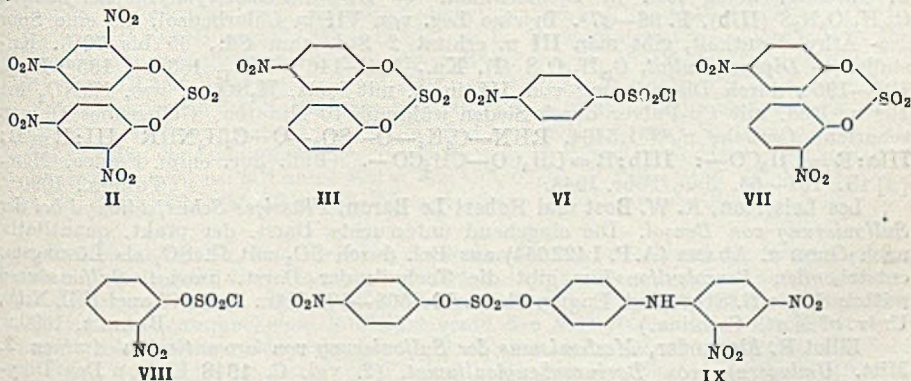
HILGER. 1060

Louis-Jean Bollinger, *Die neutralen Arylsulfate*. 1. Mitt. *Halogenderivate des neutralen Phenylsulfats*. 1) *Direkte Halogenierung des neutralen Phenylsulfats* (I). I, dargestellt nach DENIVELLE (Promotionsarbeit Straßburg 1929; Beitrag zum Studium des Sulfurylchlorids, Nancy 1937) aus Na-Phenolat u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in wasserfreiem Bzl., gelöst in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , reagiert selbst bei erhöhter Temp. nicht mit  $\text{Cl}_2$ . Ohne Lösungsm. in Ggw. von 0,5 Fe wird neben Chlorphenolen, hauptsächlich *Octochloridiphenyläther*, F.  $138^\circ$ , erhalten. S u. J katalysieren die Rk. nicht. Trockenes  $\text{Cl}_2$ -Gas wirkt erst oxydierend (spaltet das Mol.), danach chlorierend auf die Spaltprodd., Br hingegen liefert leicht ein *Dibromderiv.* (II) in quantitativer Ausbeute. — 2) *Synthesen von Halogenderiv.* a) direkt: das neutrale *o*- u. *p*-Chlorphenylsulfat wurde nach DENIVELLE (s. oben) erhalten. Auch das gemischte *o*-Chlorphenyl-*o*-nitrophenylsulfat wurde dargestellt. b) indirekt: aus neutralem *Di-p-aminophenylsulfat* (III) wurde die *J*- u. *Br*-Verb. synthetisiert. Letzte ist mit II identisch.

Versuche: *p*-Chlorphenylchlorosulfonsäureester,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{SCl}_2$  (IV), Kp.<sub>11</sub>  $113-114^\circ$ ; aus *Na-p*-Chlorphenolat (V) u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Bzl. oder aus V, gelöst in wenig W. u. Toluol. Ölige, farblose Flüssigkeit. — *o*-Chlorphenylchlorosulfonsäureester,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{SCl}_2$  (VI) aus *o*-Chlorphenolat (VII) wie oben. Kp.<sub>2</sub>  $92^\circ$ ; Kp.<sub>12</sub>  $119^\circ$ . — *Di-p*-chlorphenylsulfat,

$C_{12}H_8O_4SCl_2$ , F. 83° (aus A.) aus IV u. V in Pyridin bei 125—130°. — *Di-o-chlorphenylsulfat*,  $C_{12}H_8O_4SCl_2$ , F. 74—75° aus VI u. VII wie oben. — *Di-p-bromphenylsulfat*  $C_{12}H_8O_4SBr_2$ , F. 96—97° (aus A.) aus I u. Br<sub>2</sub> während 2 1/2 Std. Sieden unter Austritt von HBr oder aus III über die Diazoniumverb. (s. u.). Farblose Kristalle. — *Di-p-iodphenylsulfat*,  $C_{12}H_8O_4SI_2$ , F. 91° (aus A.), aus der Diazoniumverb. von III u. NaJ in saurer Lsg., schwach gelbgefärbtes krist. Pulver. — *Fluorborat des Di-(p-diazoniumphenyl)-sulfats*,  $C_{12}H_8O_4N_4SF_3B_2$  (VIII), aus dem Diazoniumchlorid von III u. HBF<sub>4</sub> bei 10°. Gelbes Prod., das sich nicht in Di-p-fluorphenylsulfat überführen läßt, sondern dabei verharzt. R·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·SO<sub>2</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·R; I:R = H; II:R = Br; III:R = NH<sub>2</sub>; VIII:R = N:N·BF<sub>4</sub>; IV:Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OSO<sub>2</sub>Cl. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 156—57. Jan./Febr. 1948.) TOEPEL. 1090

Louis-Jean Bollinger, *Die neutralen Arylsulfate*. 2. Mitt. *Nitroderivate des neutralen Phenylsulfats*. (1. vgl. vorst. Ref.) Das neutrale *Phenylsulfat* (I) läßt sich wider Erwarten nitrieren, ohne gespalten zu werden. Mit der berechneten Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> HNO<sub>3</sub>-Gemisch erhält man *Di-p-nitrophenylsulfat* (II) neben *p-Nitrophenylphenylsulfat* (III). Größere Mengen Mischsäure führen nicht zu höher nitrierten Estern, sondern erhöhen die Ausbeute an II (80%). Wird die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der Mischsäure durch Oleum ersetzt, so erhält man aus II in quantitativer Ausbeute *2,4-Dinitrophenylsulfat* (IV). Höhere Oleum-Mischsäure-Konz. ergab keine höher nitrierten Produkte. — III wurde dargestellt aus *Benzolchlorsulfonsäureester* (V) u. *p-Nitrophenol* in Toluol (Ausbeute 5%) oder aus *p-Nitrophenylchlorsulfonsäureester* (VI) u. *Phenolat*. VI ist das beständigste der Chlorsulfonate, die o-Verb. ist so instabil, daß sie sich in Ggw. von Pyridin nicht zum neutralen Sulfat kondensieren läßt. VI u. *o-Nitrophenyl-Na* oder *-Ag* in sd. Toluol reagieren nicht. Das *p-Nitrophenyl-o-nitrophenylsulfat* (VII) wurde aus VI u. *o-Nitrophenolat* hergestellt. VI u. *4-Oxy-2',4'-dinitrodiphenylamin* geben das entsprechende gemischte Sulfat.



Versuche: *Di-p-nitrophenylsulfat*,  $C_{12}H_8O_6N_2S$  (II), F. 166° (Eisessig), aus I durch Nitrieren mit überschüssiger Mischsäure unter Kühlung in 75%ig. Ausbeute neben III. Aus VI u. *p-Nitrophenol* in Pyridin während 2 Std. bei 125—130°. Weißes Pulver, unlösl. in Alkohol. — *Di-(2,4-dinitrophenyl)-sulfat*,  $C_{12}H_6O_{12}N_4S$  (IV), F. 105° (aus Eisessig), durch Nitrieren von II mit einem Gemisch von Oleum (20%) u. HNO<sub>3</sub> (48° Bé), 2 Std. bei 110°. Weiße Kristalle. Die Stellung der 2. Nitrogruppe wurde durch Abbau von IV mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66° Bé) bei 140° oder mit PbO<sub>2</sub> zu *2,4-Dinitrophenol* bestimmt. — *p-Nitrophenylchlorsulfonsäureester*,  $C_6H_4O_5NCIS$  (VI), Kp.<sub>10</sub> 135°; Kp.<sub>30</sub> 185°, aus *Na-p-nitrophenolat* u. SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 5—10° in Toluol. Ölige Fl., leicht orange gelb gefärbt. — *o-Nitrophenylchlorsulfonsäureester*,  $C_6H_4O_5NCIS$  (VIII), F. 72° (aus PAe.), hergestellt wie VI, Kristalle. — *p-Nitrophenylphenylsulfat*,  $C_{12}H_8O_6NS$  (III), F. 68° (aus PAe.), aus V u. *p-Nitrophenol* oder aus VI u. *Phenol* wie oben, (Ausbeute) 80%.; aus PAe. Kristalle. — *o-Nitrophenyl-p-nitrophenylsulfat*,  $C_{12}H_8O_6N_2S$  (VII), F. 111,5—112° (aus Eisessig), aus VI u. *o-Nitrophenol* in Pyridin, 70%. Kristalle. — *Gemischter neutraler Schwefelsäureester aus p-Nitrophenol u. 4-Oxy-2',4'-dinitrodiphenylamin*,  $C_{18}H_{12}O_{10}N_4S$  (IX), F. 105° (Erweichungspunkt 95°), aus A., aus VI u. *4-Oxy-2',4'-dinitrodiphenylamin* in Pyridin, 50%. Lebhaft gelbes, krist. Pulver. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 158—61. Jan./Febr. 1948.) TOEPEL. 1090

Louis-Jean Bollinger, *Die neutralen Arylsulfate*. 3. Mitt. *Aminoderivate des neutralen Phenylsulfats*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Aminoverbb. des neutralen *Phenyl-*

sulfats (I) wurden ausschließlich durch Red. der Nitroverb. erhalten. *Di-p-nitrophenylsulfat* (II) läßt sich mit Sn oder mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl in alkoh. Lsg. quantitativ zu *Di-p-aminophenylsulfat* (III) reduzieren. Mit Fe in Eisessig entsteht III zu 12%, mit HCl in A. zu 40%. Die Red. läßt sich auch katalyt. in A. an RANEY-Ni durchführen, beansprucht aber lange Zeit, da II in A. wenig lösl. ist. *p-Nitrophenylphenylsulfat* (IV) u. *p-Nitrophenyl-o-nitrophenylsulfat* (V) wurden ebenfalls mit SnCl<sub>2</sub> in die Aminoverbb. übergeführt. Es wurden einige charakterist. Derivv. der Aminophenylsulfate hergestellt. Mit Essigsäureanhydrid (VI) in Toluol erhält man die Acetylverb., mit Acetessigsäureäthylester (VII) nach FIERZ-DAVID u. ZIEGLER (C. 1928. II. 2365) die Acetoacetylverbindungen. Über die Diazoniumverb. von III wurde das *Di-p-bromphenylsulfat* (VIII) u. mit A. als Red.-Mittel II dargestellt. Das Diazoniumsalz selbst wurde als Fluorborat stabilisiert.

Versuche: *Di-p-aminophenylsulfat*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (III), F. 88° (aus Bzl.), aus II mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl in A. durch 1-std. Erhitzen u. Zerlegen des Sn-Doppelsalzes mit H<sub>2</sub>S. Das gebildete SnCl<sub>4</sub> wird durch Sn-Folie zu SnCl<sub>2</sub> red., das leichter mit H<sub>2</sub>S reagiert. Das noch in Lsg. befindliche Sn wird elektrolyt. entfernt. Man stellt alkal. u. extrahiert III mit Bzl.; Ausbeute quantitativ. Die katalyt. Red.: Man suspendiert II in A. u. läßt in Ggw. von RANEY-Ni H<sub>2</sub> einwirken, bis die berechnete Menge adsorbiert ist. Ausbeute quantitativ. Kristalle, die schnell gelbe Farbe annehmen. — *Salzsaures Salz*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S·2HCl, F. 206°, aus III u. HCl. Feine weiße Nadeln. — *Aminophenylphenylsulfat*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS (IX), aus IV mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl wie oben. Man erhält IX als braunes, nicht krist. u. nicht dest. Öl. *Salzsaures Salz*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS·HCl, F. 135° (Zers.). Weiße Nadeln. — *p-Aminophenyl-o-aminophenylsulfat*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S F. 82°, aus V wie oben. — *Salzsaures Sslz*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S·2HCl. Kristalle. — *Di-p-diacetylaminophenylsulfat*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, F. 180° (IIIa), aus III u. VI in Toluol durch 1std. Erwärmen. Nadeln aus verd. Essigsäure. Leichtlösl. in Aceton u. Eisessig, wenig lösl. in Dichloräthan. — *Di-p-diacetoacetylaminophenylsulfat*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S (IIIB), F. 86—87°. In eine Lsg. von VII in Chlorbenzol, die eine Spur Na-Äthylat enthält, gibt man III u. erhitzt 2 Std. zum Sd., 65 bis 70%. Kristalle. — *Diphenylsulfat*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S (I), Kp.<sub>1</sub> 144—146°; Kp.<sub>12</sub> 183 bis 185°; Kp.<sub>20</sub> 194—196°, durch Diazotierung von III in A. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. wss. NaNO<sub>2</sub> bei 10° u. Red. mit Cu-Pulver durch Sieden während 10 Minuten. Gelbgrünes Öl von scharfem Geruch; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5464. RHN—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—SO<sub>2</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHR III: R = H; IIIa: R = CH<sub>3</sub>CO—; IIIb: R = CH<sub>3</sub>CO—CH<sub>2</sub>CO—. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 161—63. Jan./Febr. 1948.)

TOEPLER. 1090

Lee Leiserson, R. W. Bost und Robert Le Baron, *Flüssiges Schwefeldioxyd bei der Sulfonierung von Benzol*. Die eingehend untersuchte Darst. der prakt. quantitativ nach GROB u. ADAMS (A. P. 1422654) aus Bzl. durch SO<sub>3</sub> mit fl. SO<sub>2</sub> als Lösungsm. entstehenden *Benzolsulfonsäure* gibt die Technik der Darst. *aromat. Sulfonsäuren* mittels SO<sub>3</sub> in fl. SO<sub>2</sub>. (Ind. Engng. Chem. 40. 508—10. März 1948. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina.)

BEHRE. 1090

Elliot R. Alexander, *Mechanismus der Sulfonierung von aromatischen Aminen*. 3. Mitt. *Umlagerung von Bariumphenylsulfamat*. (2. vgl. C. 1948 I. 25.) Das Dihydrat des *Bariumphenylsulfamats* lagert sich durch Erhitzen auf 180° zum Teil um, wobei zu ca. 26% Sulfonierung des Rings eintritt. Die Rk. bleibt jedoch aus, wenn wasserfreies Ba-Phenylsulfamat angewandt wird. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1274. März 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

PREISTEINER. 1090

Philip E. Wilcox, John H. Owen und Mark A. Stahmann, *p-Aminophenyl-dimethylsulfonium-β-naphthalinsulfonat* und *antibakterielle Wirksamkeit*. In Anlehnung an die Vorstellung von KUMLER u. DANIELS (J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 2190) über die Wrkg. von Sulfonamiden, stellten Vff. I dar, als eine Verb. mit einem Sulfoniumion, die mit den Sulfonamiden eine gewisse Ähnlichkeit besitzt u. prüften ihre Wirksamkeit. Dabei zeigte sich, daß die antibakterielle Wirksamkeit des *p-Aminophenyl-dimethylsulfoniumions* nur klein ist u. diese durch *p-Aminobenzoessäure* geringfügig herabgesetzt wird.

Versuche: *p-Nitrophenyl-dimethylsulfoniummethylsulfat* aus *p-Nitrophenylmethylsulfat* (F. 72—72,5°) u. *Dimethylsulfat*; aus CH<sub>3</sub>OH unter Zusatz von Ae., F. 157 bis 158,5° (Zers.), *Pikrat*, F. 135—136°. — *p-Aminophenyl-dimethylsulfoniumpikrat*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>NS·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, durch Red. in Ggw. von Pd. in CH<sub>3</sub>OH bei Anwesenheit von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach Zusatz von Pikrinsäure scheidet sich das Pikrat aus; orange Prismen, F. 152—153°. Beim Kochen des Pikrats in CH<sub>3</sub>OH bildet sich ein weniger lösl. Pikrat. Nadeln, F. 165—165,5°. — *p-Aminophenyl-dimethylsulfonium-β-naphthalinsulfonat* (I) C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>NS·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S·H<sub>2</sub>O, durch Red. von *p-Nitrophenyl-dimethylsulfoniummethylsulfat* in CH<sub>3</sub>OH mit 5% W. in Ggw. eines kleinen Überschusses an *β-Naphthalinsulfonsäure*

mit Pd-Kohle-Kontakt. Nach Filtration Ac. zugeben u. auf 0° kühlen. Aus CH<sub>3</sub>OH mit Ligroin Nadeln, F. 130° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70, 1931—33. Mai 1948. Madison, Wis., Univ., Dep. of Biochem.) NEZEL. 1090

Karl Kratzl, *Neue Synthesen und Reaktionen fettaromatischer Sulfonsäuren*. Zusammenfassung der Ergebnisse früherer Arbeiten des Verfassers (v. WACEK u. KRATZL, C. 1945. II. 1498). (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 143—49. Aug./Sept. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) L. LORENZ. 1090

John Graymore, *Die Sommeletreaktion*. Kurze Mitt. der neueren Verss. des Vf. über die Darst. von Benzaldehyd aus Methylenbenzylamin bzw. Benzylamin u. CH<sub>2</sub>O nach der SOMMELET-Rk. (vgl. GRAYMORE, C. 1947. E. 512) im Zusammenhang mit der Arbeit von ANYAL u. RASSACH (Nature [London] 162. [1948.] 723). (Nature [London] 162. 154. 24/7. 1948. Plymouth u. Devonport, Techn. Coll.) KRESZF. 1120

James Cason, *Benzochinonsynthesen durch Oxydation*. Darst. u. Rkk. von *o*-Chinonen, *p*-Chinonen, wie 2.5-Diphenylchinon u. 3.5-Dibromtoluchinon, Hydrochinonen, wie 2-Oxy-5-methoxychinon u. 2.6-Dimethoxychinon, Aminochinonen, gemischten Chinonen, wie Carbomethoxychinon u.  $\gamma$ -Chinonylbuttersäure. Tabellar. Übersicht. 361 Literaturangaben. (Org. Reactions 4. 305—61. 1948. U. S. A., Vanderbilt Univ.) TROFIMOW. 1190

Frederick F. Rust, Frank H. Seubold und William E. Vaughan, *Die Reaktion von Di-tert.-butylperoxyd und Benzaldehyd*, Die Rk. führt in Abwesenheit von Basen zur Bldg. von *symm.*-Diphenyläthylenglykoldibenzoat (I). Sie wird durch folgenden Radikalmechanismus erklärt:  $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 2(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}-$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}- + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O} + \text{O}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OCH}-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$  (I). Benzylbenzoat (II) wurde nicht gefunden; II liefert vielmehr mit Di-tert.-butylperoxyd I:  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}- + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{I}$ . Benzoylperoxyd reagiert mit Benzaldehyd nach dem gleichen Schema unter Bldg. von I. *Meso*-I, C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, aus Benzaldehyd u. Di-tert.-butylperoxyd bei 109° bzw. 130° als kristalliner Nd., F. 244—245° u. beim Eindampfen der Mutterlauge bei 100° (1,5—2 mm) als Mischung stereoisomerer Formen. *Meso*-I analog aus II bei 130° (48 Std.) unter Entw. von CH<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, der äquimol. Menge Aceton u. tert.-Butylalkohol, oder aus Benzaldehyd u. Benzoylperoxyd bei 80° unter Entw. von CO<sub>2</sub> u. CO, F. 244—245°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3258—59. Okt. 1948. Shell Development Comp., Emeryville, Labor.) GOLD. 1210

Charles Hoffmann, *Das Verhalten der Sulfosalicylsäure während der Halogenierung*. Es ist nicht möglich, die n. monohalogenierten Abkömmlinge der Sulfosalicylsäure (I) unmittelbar zu erhalten. Durch Behandlung mit Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> verliert I die Sulfogruppe u. geht in das entsprechende 3.5-Dihalogenid der Salicylsäure über. J<sub>2</sub> bewirkt in ammoniakal. Lsg. eine Decarboxylierung der I; man erhält als Endstoff das NH<sub>4</sub>-Salz der Dijod-*p*-phenolsulfonsäure. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1046—48. Sept./Okt. 1948. Rio de Janeiro, Labor. Lutecia.) WESLY. 1250

H. L. Bami, *Arylcyanoguanidine aus Arylazocyanoguanidinen*. Vf. führt eine Anzahl Arylazocyanoguanidine durch Hydrolyse mit einer Mischung von Aceton, Essigsäure oder Dioxan mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die entsprechenden Arylcyanoguanidine über. Es werden beschrieben: 2.4-Dichlorphenylcyanoguanidin, F. 217°; *o*-Chlorphenyl-, F. 170°; *m*-Chlorphenyl-, F. 232—233°; *m*-Bromphenyl-, F. 233°; *p*-Jodphenyl-, F. 217°; *p*-Fluorphenyl-, F. 211°; *o*-Methylphenyl-, F. 205°; *m*-Methylphenyl-, F. 202°; *p*-Cyanphenyl-, F. 244°; *m*-Nitrophenyl-, F. 229°;  $\beta$ -Naphthyl-, F. 237°. (Current Sci. 17. 186. Juni 1948. Bangalore, Indian Inst. of Science, Org. Chem. Labor.) AROLD. 1280

H. J. Backer und H. D. Moed, *Intramolekulare Umlagerungen von Arylsulfonylguanidinen*. Bei der Einw. von *p*-Nitrobenzolsulfochlorid (I) auf Guanidin (II) entstehen in alkal. Medium *p*-Nitrophenylsulfonylguanidin (III) u. Bis- $[\textit{p}$ -nitrophenylsulfonyl]-guanidin (IV). In stärker alkal. Lsg. entsteht nach KARRER (C. 1941. II. 1010) außerdem noch das *p*-nitrophenylsulfonsaure Salz von II. Bei Nacharbeitung dieser Verss. wurden neben diesem Salz zwei S-freie Substanzen erhalten, die als *p*-Nitrophenylguanidin u. *p*.*p*'-Dinitrodiphenylamin erkannt wurden. Beide Verbb. werden auch durch Behandlung von III bzw. IV mit Alkali erhalten. *m*-Nitrophenylsulfonylguanidin ist gegen Alkali stabil, während die *o*-Verb. mit Alkali ein cycl. Prod. (V) bildet. Analog wie III verhalten sich auch N.N-Dimethylguanidinderivv. sowie N.*p*-Nitrophenylsulfonyl-N'.N''-diphenylguanidin, dagegen sind N.N.N'.N''-Tetramethyl-





*Cuminalamin*. Im Eisschrank bildet sich in allen organ. Lösungsm. leicht lösl., um 50° schm. Masse. 2) 30 g *N-Formyl-di-(p-isopropylbenzylamin)*, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>OH, F. ca. 78°, Kp.<sub>17</sub> 252—257°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> 1,5525, wenig fl. Öl, das aus wenig A. verd. auskristallisiert. [Das von Rossi (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 51. [1860.] 570) beschriebene tert. Amin besitzt F. 82°.] Mit RANEY-Ni 4 Std. bei 210° wird VI erhalten. — 100 g Anisaldehyd (VIII) u. 264 g I werden 5 Std. auf 110° erhitzt. Das Prod. zers. sich bei 15 mm u. 225°. Aus A. 63 g krist. Deriv. von F. 175°, das nach Hydrierung mit RANEY-Ni *Methylcyclohexan* u. *p-Kresolmethyläther* gibt u. als *Tri-(p-methoxybenzyl)-amin*, C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N identifiziert wird; — 100 g Piperonal (IX) u. 120 g I 11 Std. bei 140° geben ein Prod., das nicht dest. werden kann. In Äthylacetat gelöst u. mit Tierkohle 1½ Std. gekocht liefert es Kristalle von *N-Formylpiperonylamin*, F. 106°; Hydrochlorid F. 260—261° (aus A. + Ac.). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 662—65. Mai/Juni 1948. Paris, Kathol. Inst., Organ. Labor.) ROTTER. 1310

François-Michel Lang, *Studium der Reaktionen zwischen Salpetersäure und Dimethylanilin*. (Vgl. C. 1948. E. I. 2048.) Bekanntlich befindet sich HNO<sub>3</sub> in stark verd. wss. Lsgg. in Ionenform (H<sup>+</sup>—NO<sub>3</sub>), bei Konz. von mehr als 60% als OH—NO<sub>2</sub>, während bei mittleren Konz. mit W. ein Komplex H<sub>2</sub>O . . . NO<sub>2</sub>—OH gebildet wird. Nur diese Form besitzt Dampfdruck u. kann Cellulose nitrieren. Die organ. Lösungsmm. lassen sich danach in 2 Gruppen einteilen. In der einen befinden sich alle Lösungsmm., die O enthalten, wie Ae. u. Essigsäure, die sich HNO<sub>3</sub> gegenüber wie Basen verhalten. Solche Komplexe nitrieren Cellulose nicht. Die andre Gruppe, zu der z. B. CCl<sub>4</sub> u. CHCl<sub>3</sub> gehören, verhalten sich nichtbas. u. belassen der HNO<sub>3</sub> die Fähigkeit, Cellulose zu nitrieren. Bei der systemat. Unters. der Wrkg. verschied. konz. HNO<sub>3</sub> auf Dimethylanilin wurde gefunden, daß verd. Säure, nitrosegasfrei, das Amin zunächst fast gänzlich neutralisiert. Nach einer Induktionsperiode zeigen sich nitrose Dämpfe, u. es bildet sich das *p-Nitrosodimethylanilinnitrat* mit 20% Ausbeute bei —10° mit 20%ig. HNO<sub>3</sub>. Gleichzeitig entstehen Oxydationsprodd., vor allem das *Tetramethylbenzidin* u. seine Derivate. Stärker konz. Säure oder bei erhöhter Temp. wird das Nitrosderiv. zum Nitroprod. oxydiert. Beim Arbeiten in Ae. lassen sich die Zwischenprodd. leicht isolieren. Anwendung einer HNO<sub>3</sub> ≤ 70% konnten eindeutig isoliert u. gekennzeichnet werden *N-Nitroso-N-methyl-2.4-dinitroanilin* u. *N-Nitroso-N-methyl-2.4.6-trinitroanilin*. Diese Verbb. zers. sich leicht in der Wärme u. durch Säuren u. Basen. Die Rk. mit mehr als 70%ig. Säure liefert das *N-Nitro-N-methyl-2.4-dinitroanilin*. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1381—83. 26/4. 1948.) FREYTAG. 1310

François-Michel Lang, *Einfluß der salpetrigen Säure auf die Nitrierung von Dimethylanilinsäure in salpetersaurer Lösung. Anwendung zur Bestimmung von Spuren salpetriger in Salpetersäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Einw. verd. salpetriger Säure (20%) auf Dimethylanilin (I) entstehen nach kürzerer oder längerer Induktionsperiode das *p-Nitrosodimethylanilinnitrat* sowie Oxydationsprodukte. Die anfangs klare u. ungefärbte Lsg. färbt sich gelb, dann braun. Schließlich tritt plötzlich ein Nd. auf, erkennbar an einer Trübung. Die Dauer dieser Periode wird durch die gleichen Faktoren beeinflusst, die auch auf die Bldg. nitroser Gase in HNO<sub>3</sub> wirksam sind: Belichtung, Wärme, Verdünnung u. organ. Substanzen, ebenso Zugabe von Nitrit. In bes. Verss. wurden diese Einflüsse kurvenmäßig erfaßt, indem in Abhängigkeit von der HNO<sub>2</sub>-Menge (in mg je 100 g HNO<sub>3</sub>) diejenige Zeit bestimmt wurde, die nach Zusatz von I zur nitrihaltigen HNO<sub>3</sub> bis zum Auftreten der Trübung verstreicht. 50 ml 20%ig. HNO<sub>3</sub> durch Verdünnung mit W. oder Zugabe von HNO<sub>3</sub> (frei von Spuren nitroser Gase) erhalten, werden bei 0° mit 1 ml I versetzt. Das Rk.-Gefäß muß vor Staub geschützt werden. Zur Ausschaltung des Lichteinfl. trägt man zuerst die beobachtete Zeit in die mit Lsgg. von bekanntem HNO<sub>2</sub>-Geh. gewonnene Kurve ein u. führt parallel die Unters. der zu analysierenden Lsg. mit zwei Lsgg. bekannten HNO<sub>2</sub>-Geh. bei verschied. Beleuchtung durch. Man kann so das erste Ergebnis an Hand der Parallelverss. leicht hinsichtlich der Lichteinfl. korrigieren. Am sichersten feststellbar sind HNO<sub>2</sub>-Mengen der Größenordnung von 5 mg/100 g HNO<sub>3</sub> entsprechend (relativer Fehler 0,05). Mit Sicherheit läßt sich ein Geh. von weniger als 1 mg/100 g HNO<sub>3</sub> abschätzen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 849—51. 27/10. 1948.) FREYTAG. 1310

K. E. Calderbank, R. J. W. Le Fèvre und Jean Northcott, *Beweis für die Existenz von cis-Azobenzol und cis-Aryldiazocyaniden*. Vff. bestreiten die Ansichten von HODGSON (Chem. and Ind. 1947. 774) u. führen eine Reihe physikal. Eigg. auf, die für die Existenz von cis-Azobenzol als beweisend angesehen werden. Ebenso spricht neben anderen Eigg. das Infrarotspektr. der Aryldiazocyanide, das für beide Formen eine Linie bei etwa 2185 cm<sup>-1</sup> aufweist, für die gleiche Bindungsart von C u. N in beiden Formen im

Gegensatz zu der Theorie von ORRON-HODGSON, die eine Nitril-Isonitril-Isomerie annimmt. (Chem. and Ind. 1948. 158. 6/3. Sydney, N. S. W., Univ., Chem. Dep.)

SPAETH. 1310

Herbert H. Hodgson, *Beweis für die Existenz von cis-Azobenzol und cis-Aryldiazocyaniden.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bestreitet die Existenz von cis- u. trans-Aryldiazocyaniden, da nach seiner Meinung die Beweise von LE FEVRE u. Mitarbb. ungenügend sind; so ist bes. bei den Infrarotspektren keine Gewähr dafür gegeben, daß die Messungen sich nicht auf ident. Verb. beziehen, da nach den von Vf. gemachten Erfahrungen leichte Umlagerung einer Form in die andere stattfindet. Die beiden hauptsächlichsten Unterschiede der sogenannten cis- u. trans-Formen, nämlich die Farbe u. die Kupplungsfähigkeit, werden von LE FEVRE nicht erwähnt. Gegen die Existenz von cis-Azobenzol spricht die Tatsache, daß es im Vgl. zu trans-Azobenzol weniger gefärbt sein müßte (cis-Di-p-toluyläthylen ist farblos, die trans-Verb. gelb), während das Gegenteil der Fall ist. (Chem. and Ind. 1948. 270—71. 24/4. Huddersfield, Techn. Coll.)

SPAETH. 1310

W. A. Waters, *Die cis-Diazocyanide.* (Vgl. auch HODGSON, vorst. Ref.) Vf. weist auf eigene frühere Arbeiten (J. chem. Soc. [London] 1939. 1796) hin, in denen die verschied. Rk.-Fähigkeiten von cis- u. trans-Diazocyaniden in Übereinstimmung mit der Theorie von HANTZSCH chem. begründet wurden. Die photochem. Umlagerung der beiden Formen ineinander, die reversibel ist, würde im Fall der Umlagerung cis → trans nach der Theorie von HODGSON als Umlagerung Nitril → Isonitril eine viel zu hohe Aktivierungsenergie erfordern. (Chem. and Ind. 1948. 301—02. 8/5. Oxford, Balliol Coll.)

SPAETH. 1310

R. J. W. Le Fèvre, Jean Northcott und I. R. Wilson, *Isomere Aryldiazocyanide.* Vff. setzen sich mit der Argumentation von HODGSON (Vgl. vorvorst. Ref.) auseinander. Die Zusammenhänge zwischen der Farbigkeit einer festen Verb. u. ihrer Struktur sind noch wenig geklärt; außerdem gibt es Fälle, in denen dieselbe Substanz rot oder gelb ist, ohne daß sonstige Unterschiede festgestellt werden konnten; deswegen halten Vff. die Farbigkeit nicht für ein bes. wichtiges Merkmal bei der Strukturbest. der cis- u. trans-Aryldiazocyanide. Die von HODGSON ferner angeführte Kupplungsfähigkeit ist deshalb kein gutes Kriterium, weil die Verss. in ionisierenden Lösungsm. vorgenommen werden. Die Zweifel von HODGSON an der Zuverlässigkeit der Messungen der Spektren werden zurückgewiesen; bes. wird darauf hingewiesen, daß die Halbwertszeiten der Umlagerung halogensubstituierter Aryldiazocyanide von einer Form in die andere bei Raumtemp. sehr viel größer sind als die Dauer der Messungen der Spektren. (Chem. and Ind. 1948. 732—33. 13/11. Sydney, Univ., Chem. Dep.) SPAETH. 1310

Herbert H. Hodgson, *Die cis-Diazocyanide.* (Vgl. vorvorst. Ref.) Vf. weist darauf hin, daß er die Arbeiten von WATERS u. STEPHENSON in ihren Schlußfolgerungen nicht für zwingend halte. Die von Vf. gemachte Annahme eines Gleichgewichts zwischen *Diazoisonitril* u. *Diazoniumcyanid* erklärt die Kupplungsfähigkeit ebenso gut u. stimmt auch mit der von HODGSON u. MARSDEN (C. 1944. I. 532) bewiesenen Umlagerung von *Diazosulfiten* zu *Diazosulfonaten* überein. Alle bisher durchgeführten physikal. Messungen an *cis-Diazocyaniden* weisen den grundlegenden Fehler auf, daß die Einheitlichkeit der untersuchten Substanzen bei Beginn der Messungen u. ihre konstante Zus. während der Messungen nicht bewiesen worden ist. Vf. bestreitet die Reversibilität der photochem. Umlagerung von cis- zu trans-Diazocyaniden, da eine Lsg. von *p-Nitrobenzol-anti-diazocyanid* u.  $\beta$ -Naphthol in A. am Licht kein *p-Nitrobenzolo- $\beta$ -naphthol* gab, wie es bei einer Umlagerung der anti- in die cis-Form hätte der Fall sein müssen. (Chem. and Ind. 1948. 428—29. 3/7. Huddersfield, Techn. Coll.)

SPAETH. 1310

R. J. W. Le Fèvre und J. Northcott, *Cis-Diazocyanide.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Belichtung einer alkoh. Lsg. von *p-Nitrobenzol-anti-diazocyanid* (II) u.  $\beta$ -Naphthol (I) erhielt HODGSON kein *p-Nitrobenzolo- $\beta$ -naphthol* u. bestreitet deswegen die photochem. Reversibilität der syn-anti-Umlagerung. Vff. führen die negativen Ergebnisse von HODGSON aber darauf zurück, daß I in A. eine ziemlich starke Absorption ausübt u. daher die für die Umlagerung benötigten Wellenlängen nur die oberste Schicht der Lsg. erreichen können. Vff. erhielten gleichfalls bei der Belichtung einer alkoh. Lsg. von II u. I keinen Nd.; wurde jedoch I zu der Lsg. von II in A. erst nach 1 Std. Belichtung zugefügt, trat sofortige Farbvertiefung ein, u. es wurde nach 10 Min. ein dunkelroter Nd. erhalten. (Chem. and Ind. 1948. 543. 21/8. Sydney, N. S. W., Univ., Chem. Dep.)

SPAETH. 1310

Herbert H. Hodgson, *Syn-(Cis)-Diazocyanide.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. erhielt bei der Wiederholung der Verss. von LE FEVRE u. NORTHCOTT kein *p-Nitrobenzolo- $\beta$ -naphthol* (III) u. bezweifelt daher die photochem. Umwandlung der anti- in die syn-Form; in Anbetracht der Stärke von *p-Nitrodiazobenzol* (I) als Kupplungsreagens erscheint auch

die Erklärung von LE FÈVRE ungenügend, daß in einer I u.  $\beta$ -Naphthol (II) gleichzeitig enthaltenden Lsg. die für die Umlagerung erforderlichen Wellenlängen durch II absorbiert werden, da schon sehr geringe Mengen I sofort III bilden würden u. bei der langen Belichtungszeit die Ausbeute an III trotzdem beträchtlich sein müßte. — Es wird ferner festgestellt, daß  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in alkoh. Lsg. *p*-Nitrobenzoldiazocyanid selbst in der Dunkelheit mit gleicher Stärke wie  $\text{AgNO}_3$  zers. was Vf. auf direkte Einw. der beiden Stoffe aufeinander u. nicht auf die photochem. Reversibilität der syn-anti-Umwandlung zurückführt. (Chem. and Ind. 1948. 588—89. 11/9. Huddersfield, Techn. Coll.) SPAETH. 1310

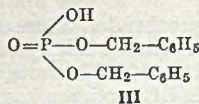
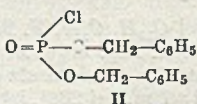
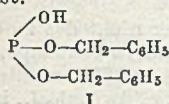
R. J. W. Le Fèvre und J. Northcott, *Photochemische Produktion von cis-Diazocyaniden*. (Vgl. LE FÈVRE u. NORTHCOTT sowie HODGSON, vorst. Reff.) Vf. bestätigen, daß sie bei der photochem. Umwandlung von *trans-p*-Nitrobenzoldiazocyanid in die cis-Form durch Kupplung *p*-Nitrobenzolo- $\beta$ -naphthol mit 15% Ausbeute erhalten haben, F. 250—251°. Die Probe gab keine F.-Depression mit einem Kontrollpräparat. Die Ausbeute entspricht dem zu erwartenden Anteil der cis-Form im Gleichgewicht. (Chem. and Ind. 1948. 782. 4/12. Sydney, Univ., Chem. Dep.) SPAETH. 1310

Herbert H. Hodgson, *Struktur der Diazocyanide*. Vf. kritisiert die Annu. Rep. chem. Soc. [London] 44. [1947.] 134, die nach seiner Meinung über seine zusammen mit MARSDEN ausgeführten Arbeiten über die Struktur der isomeren *Diazotate*, *Diazosulfonate* u. *Diazocyanide* (C. 1944. I. 532; 1946. II. 25 u. 345) unzutreffend berichten u. die von HANTZSCH angenommene geometr. Isomerie für erwiesen halten, während Vf. die physikal. Beweise wegen fehlender Prüfung der untersuchten Materialien auf ihre unveränderte Struktur vor u. nach den Messungen anzweifelt. (Chem. and Ind. 1948. 780—81. 4/12. Bradford, Techn. Coll.) SPAETH. 1310

Herbert H. Hodgson, *Die grundlegende Täuschung der auf die Zersetzungen von aromatischen Diazoverbindungen angewendeten Hypothese von den freien Radikalen*. (Vgl. HEY, Chem. and Ind. 1948. 587, vgl. auch C. 1949. I. 1227.) Vf. greift die Theorie von HEY u. WATERS an, die bei der Zers. von Diazoverbb. eine Abspaltung von  $\text{N}_2$  unter Bldg. zweier neutraler Radikale annimmt, da in einer Verb.  $\text{>C=N=N-X}$  die N-X-Bindung als die schwächere zuerst gelöst werden müßte unter Entstehung des von Vf. angenommenen Diazoniumions, während die von HEY angenommene Abspaltung der C-N-Bindung in erster Stufe die Bldg. von  $\text{X-N=N-}$  bedingt, das hoch explosiv sein müßte. Vf. weist auf weitere eigene Verss. hin, die für das Diazoniumion als das akt. Reagens sprechen. (Chem. and Ind. 1948. 653—54. 9/10. Huddersfield, Techn. Coll.) SPAETH. 1310

Aurelio Romeo, *Über eine Methode zur Darstellung von 4-Amino-2-oxybenzoesäure*. Eine mit guten Ausbeuten verlaufende Synth. von 4-Amino-2-oxybenzoesäure (*p*-Aminosalicylsäure, I) geht über folgende Stufen: Toluol  $\rightarrow$  2,4-Dinitrotoluol  $\rightarrow$  2-Nitro-4-aminotoluol  $\rightarrow$  2-Nitro-4-acetaminotoluol  $\rightarrow$  2-Nitro-4-acetaminobenzoensäure  $\rightarrow$  2-Amino-4-acetaminobenzoensäure (mit  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in wss.  $\text{NH}_3$  bei 5°)  $\rightarrow$  I (durch Diazotieren bei 0° u. Eingieße in der Diazoniumsalzlg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 60—65°). Ausbeute der letzten Stufe 60%. (Ricerca sci. 18. 1057—58. Aug./Sept. 1948. Rom, Univ., Ist. chim. u. Centro di studio per la chim. del C.N.R.) K. FABER. 1350

F. R. Atherton, H. T. Howard und A. R. Todd, *Untersuchungen über Phosphorylierung*. 4. Mitt. Weitere Studien über den Gebrauch von Dibenzylchlorphosphonat und die Untersuchung gewisser anderer Phosphorylierungsmethoden. (3. vgl. C. 1948. II. 1065.) Dibenzylphosphit (I) wird aus  $\text{H}_3\text{PO}_3$  u. Phenylldiazomethan hergestellt. Die große Empfindlichkeit von I bei der Dest. wird durch Zusatz von N-Methylmorpholin gemildert. Mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  erhält man Dibenzylchlorphosphonat (II), mit Alkoholen sind  $\alpha$ , $\alpha'$ -Lutidin u. N-Methylmorpholin als HCl bindende Mittel dem Pyridin überlegen. Dabei beobachtet man teilweise Abspaltung der Benzylreste. Die prakt. Durchführung einer Phosphorylierung wird an der d-Glucose gezeigt, deren Acetonverb. mit II in Chlf. unter Zusatz von  $\alpha$ , $\alpha'$ -Lutidin umgesetzt wird. Vor der Abspaltung der Benzylreste durch katalyt. Hydrierung wird zur Entfernung von Katalysatorgiften eine Behandlung mit RANEY-Ni eingefügt. Hydrierung u. Abspaltung des Acetalrings führen zur d-Glucose-6-phosphorsäure. Die Verwandlung von I in das *Dibenzylphosphat* (III) in einem Rk.-Gang gelingt durch Einw. von  $\text{Br}_2$  in wasserhaltiger Lsg., bei der die Einführung des Halogens gleich von der Hydrolyse begleitet ist.



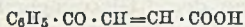
Versuche: *Dibenzylphosphit* (I), Kp.<sub>0,1</sub> 165°, aus 1 Mol H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> u. 2 Moll. Phenyl-diazomethan in trockenem Ae. bei 0°. Zur Vermeidung der Zers. bei der Hochvakuumdest. Sättigung mit NH<sub>3</sub>, Filtration u. Zusatz von 3% N-Methylmorpholin. — *Diisopropylchlorphosphonat*, Kp.<sub>14</sub> 95—96°, aus Diisopropylphosphit mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 35—40°. — *Diisopropylanilinphosphonat*, F. 120—121°, aus vorst. mit Anilin. — *Diäthylchlorphosphonat*, aus Diäthylphosphit mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. — *Diäthylanilinphosphonat*, F. 95—96°. — *Dibenzylchlorphosphonat* (II), durch Umsetzung von I mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> bei 17—19° u. Entfernung von SO<sub>2</sub> u. HCl mit N<sub>2</sub>. — *Dibenzylanilinphosphonat*, F. 91—92° aus Cyclohexan. — *Dibenzyl-n-butylphosphat*, aus II u. n-Butanol in CCl<sub>4</sub> mit Pyridin in Chlf. bei 35—40°. Nach Entfernung des Lösungsm. mit PdO in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Hydrierung zu *n-Butylphosphat* unter Abspaltung der Benzylreste, mit Ba[OH]<sub>2</sub>, *Ba-Salz*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>PBa · 2H<sub>2</sub>O. Bei Verwendung von N-Methylmorpholin an Stelle von Pyridin Nebenprod. *N-Benzyl-N-methylmorpholinhydrochlorid*, F. 236° (Zers.). — *Dibenzyläthylphosphat*. Aus A. u. II mit α.α'-Lutidin (mit Pyridin geringere Ausbeute) in CCl<sub>4</sub>. Mit PdO in verd. A. Hydrierung zu *Äthylphosphat*, mit Ba[OH]<sub>2</sub>, *Ba-Salz*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>PBa · 2H<sub>2</sub>O. — *Ba-Salz der Glucose-6-phosphorsäure*, aus 1.2-Isopropyliden-d-glucose mit II + Pyridin bei -10°, 12 Std. bei n. Temp., Eindampfen u. zur Entfernung von Katalysatorgiften 30 Min. Erhitzen mit RANEY-Ni in A., Hydrierung mit PdO + Pd-Tierkohle, dabei Entfernung der Benzylreste, Aufspaltung des Acetals u. Überführung in das Ba-Salz. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +11,8°. Mit α.α'-Lutidin als HCl absplattendes Mittel schon bei der Phosphorylierung teilweiser Verlust der Benzylreste. Gleiches Ergebnis bei der Phosphorylierung von 3.5-Benzyliden-1.2-isopropyliden-d-glucose. — *Dibenzhydriylphosphit*, C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>P, aus 1 Mol H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> u. 2 Mol Diphenyldiazomethan in trockenem Ae., aus gekühltem Essigester mit PAc. umfällbar. Zers. bei 78° zu *Dibenzhydriyläther*, F. 108—109°. — *Dibenzhydriylcyclohexylaminphosphonat*, C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>NP, F. 101—102° (aus Cyclohexan, aus Dibenzhydriylphosphit mit Cyclohexylamin in Chlf., Nadeln. — *Dibenzhydriylbenzylaminophosphonat*, C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>NP, F. 104—105° (aus Hexan + Cyclohexan). Ebenso mit Benzylamin; Nadeln. — *Dibenzhydriylaminophosphonat*, C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>NP, F. 145° (aus Cyclohexan). Aus Dibenzhydriylphosphit in CCl<sub>4</sub> beim Einleiten von NH<sub>3</sub>. Nadeln. — *Dibenzylphosphat* (III), F. 79—80° (aus Ae.), aus rohem I in CCl<sub>4</sub> + wss. Pyridin bei langsamem Zusatz von Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> bei <10°, dann Zusatz von konz. HCl, Extraktion mit Chlf.; Prismen. — *Benzhydriyldibenzylphosphat*, C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>P, F. 72—72,5° (aus PAc.), aus III mit Diphenyldiazomethan in Aether. — *Desyldibenzylphosphat*, C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>P, F. 53—54°, aus III mit Phenylbenzoyldiazomethan in Bzl., Ausfällung mit PAc., nicht umkristallisierbar. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1106—11. August. Cambridge, Univ.)

ZOPFF. 1380

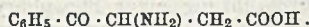
J. M. van der Zanden und G. de Vries, *Bildung von Zimtaldehyd durch Einwirkung von ätherischem Borfluorid auf Benzaldehyd*. Bei der Einwirkg. von BF<sub>3</sub> in Ae. auf Benzaldehyd bei Zimmertemp. oder unterhalb 6° in mehreren Tagen erhielten Vff. *Zimtaldehyd*, Kp.<sub>23</sub> 135—139° (*Phenylhydrazon*, F. 168—169°), dessen Bldg. Vff. zu erklären versuchen mit der Annahme, daß Benzaldehyd in Ggw. von äther. BF<sub>3</sub> durch CANNIZZAROSCHE Rk. Benzylalkohol liefert, welcher mit dem BF<sub>3</sub>-Ätherat Benzyläthyläther u. A. gibt. Dieser A. könnte durch Benzaldehyd in Acetaldehyd umgewandelt werden, der dann mit Benzaldehyd sich zu Zimtaldehyd kondensiert. (Reueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 942—44. Dez. 1948. Groningen, Univ., Org. chem. Labor.)

LINDENBERG. 1520

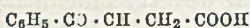
Joseph Bougault und Pierre Chabrier, *Über Benzoylacrylsäure; Wirkung von Ammoniak*. (Vgl. C. 1947. 726.) Wird in wss.-ammoniakal. Lsg. *Benzoylacrylsäure* (I) eingebracht, so beobachtet man keinen Nd., auch nicht nach dem Ansäuern mit HCl. Beim Eindampfen erscheint nach u. nach ein Nd., der selbst nach Ergänzung der Fl. auf das ursprüngliche Vol. nicht mehr gelöst wird. Der Nd. besteht aus einer aminierten Säure II; diese schm. bei 194°, ist in W., A. u. Ae. unlöslich. Mit Na-Amalgam red. liefert



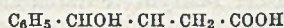
I



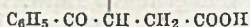
II



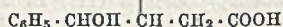
NH



NH



III



IV

II den entsprechenden Säure-Alkohol C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, F. 215°, der nicht das zu erwartende Lacton gibt. In mit NH<sub>3</sub> gesätt. alkoh. Lsg. ergeben sich andere Vorgänge. Es bilden sich rasch glänzende Kristalle, die das Ammoniumsalz der Säure III darstellen, die man leicht mittels HCl isolieren kann. III schm. bei 204°, ist in W. u. Ae. unlöslich, in A. wenig

löslich. Red. führt zu IV mit F. 225°, das auch kein Lacton gibt. Mit verd. NaOH versetzt u. mit Eisessig angesäuert, führt zum Na-Salz (F. 285°), das, in W. wenig lös., der Herst. sehr reiner III dient. Das Ammoniumsalz von III zeigt eine bemerkenswerte Umwandlung, die rasch in der Wärme, langsam in der Kälte stattfindet. Sie zerfällt in II. Das aus ammoniakal.-alkoh. Lsg. ausfallende Ammoniumsalz von III wandelt sich langsam in weißes Pulver um, das mit II ident. ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1378—79. 26/4. 1948.) FREYTAG. 1670

Émile Levas, Über die Kondensation der Kresole mit Cyclohexen in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Durch Einw. von Cyclohexen (I) auf Kresole in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> bei 100° konnte NORZ (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. [1947.] 893) Kresylcyclohexyläther darstellen. Vf. erhält unter gleichen Bedingungen ausschließlich die isomeren Cyclohexylkresole. Diese entstehen, wie Vf. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 220. [1945.] 826; Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. [1947.] 194) zeigen konnte, in guten Ausbeuten, wenn man mit BF<sub>3</sub> kondensiert. Führt man die von NORZ angegebene Kondensation bei 0° statt bei 100° durch, so lassen sich ebenfalls Cyclohexylkresole, aber in viel schlechteren Ausbeuten als mit BF<sub>3</sub>, darstellen.

Versuche: o-Kresol u. Cyclohexen I liefern ein Gemisch zweier Cyclohexyl-o-kresole. Aus der heißen Lsg. in 20%ig. NaOH scheidet sich beim Abkühlen p-Cyclohexyl-o-kresol, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>743</sub> 301,5—303°, F. 78—78,5° (aus PAe.) als Na-Salz aus. Aus der alkal. Lsg. löst sich o-Cyclohexyl-o-kresol, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>744</sub> 295—298°, F. 66 bis 67° (aus PAe.) isolieren. — Mit p-Kresol erhält man o-Cyclohexyl-p-kresol, Kp.<sub>764</sub> 295—297°, F. 54,5—55° (aus PAe.). m-Kresol liefert das Isomergemisch vom Kp.<sub>753</sub> 298—307°. Ferner: Cyclohexyl-m-kresyläther, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>744</sub> 269—271°; Cyclohexyl-p-kresyläther, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>748</sub> 272,5—273,5°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 469—70. März/April 1948. Lille, Inst. für angewandte Chemie u. Chemie der Steinkohle.) TOEPEL. 1860

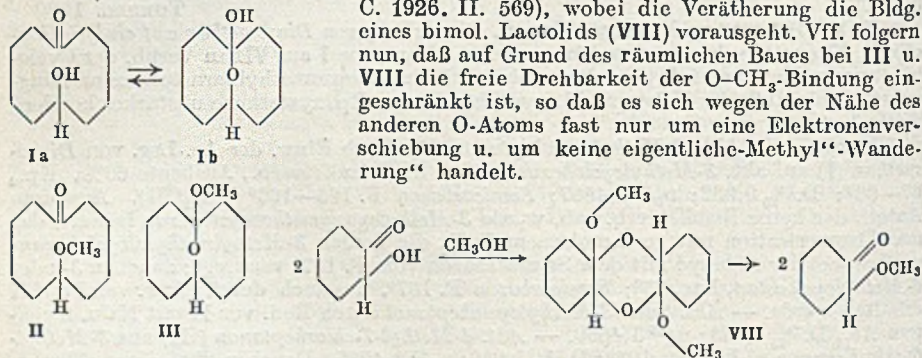
Max Mousseron und Georges Manon, Einwirkung von Diazomethan auf einige alicyclische Ketone. Cyclohexanone können durch Einw. von I aus VII in Verb. der Cycloheptanonreihe übergeführt werden, während I aus Nitrosomethylarnstoff keine Ringerweiterung gibt. Als Nebenprodd. entstehen immer Epoxymethene u. stärker kondensierte Ketone.

Versuche: Akt. 3-Methylcycloheptanon (II) durch Einw. der Ae.-Lsg. von Diazomethan (I) auf akt. 3-Methylcyclohexanon über die Bisulfitverb., Ausbeute 60%, Kp.<sub>2</sub> 67—68°; D.<sub>25</sub> 0,922; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4587; Semicarbazon F. 165—166° (CH<sub>3</sub>OH). Aus dem Anteil, der keine Bisulfitverb. gab, wurde 3-Methylepoxy-methylcyclohexan isoliert, das nach Isomerisation mit geschmolzenem ZnCl<sub>2</sub> die beiden 3-Methylmethylcyclohexane gibt, wobei der Aldehyd mit dem Semicarbazon vom F. 157° vorwiegt; daneben 3- oder 4-Methylcyclooctan, Kp.<sub>2</sub> 75°; Semicarbazon F. 157°, das auch durch Einw. von I auf II erhalten wurde. — Akt. trans-3-Methylcycloheptanol durch Red. von II mit Na u. feuchtem Ae., D.<sub>25</sub> 0,921; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4669. — Akt. 4-Methyl-7-chlorheptanon (III) aus 3-Methyl-6-chlorheptanon u. I, Kp.<sub>15</sub> 107°; D.<sub>25</sub> 1,080; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4785. Daneben 20% eines chlorierten Epoxymethens. Die Red. von III mit Aluminiumäthylat in verd. Lsg. führt zum Gemisch der cis-trans-Chlorhydrine, wobei der trans-Form 30% Cl bei der Rk. entrisen werden. Durch Behandlung mit KOH daraus akt. cis-4-Methyl-7-chlorcycloheptanol (IV), Kp.<sub>15</sub> 109—110°; D.<sub>25</sub> 1,059; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4764. Die trans-Form wird durch KOH in 5-Methyl-1,2-epoxycycloheptan umgewandelt, das nicht rein erhalten werden konnte, während NH<sub>3</sub> bei 120° zu 4-Methyl-7-aminocycloheptanol führt, das einen opt. inakt. Cu-Komplex gibt, Chlorhydrat F. 140° (Zers.). — Cis-2-Chlorcycloheptanol (V) wurde nach derselben Meth. aus 2-Chlorcycloheptanon dargestellt, Kp.<sub>15</sub> 103—104°; D.<sub>25</sub> 1,080; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4785. — Cis-1-Methyl-2-chlorcycloheptanol (VI), Kp. 112—113°; D.<sub>25</sub> 1,125; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4885. — Die dargestellten cis-2-Chlorcycloheptanole sind sehr stabil u. geben nach 6 Std. Kochen mit 5%ig. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. nur 15—20% Halogen ab. Die Dehalogenierung durch Mg-Schmelze ist gleichfalls gering, nach 6 Std. wird durch W. bei 200° alles Cl nach WALDENSCHEscher Umkehrung abgespalten, aus IV 4-Methylmethylcyclohexan, aus V Methylcyclohexan, aus VI ein Gemisch von Äthylcyclohexan u. 2-Methylcycloheptanon. — I gab mit 2-Chlorcyclopentanon, 2-Cyanocyclohexanon u. Indanon-(I) keine Ringerweiterung. — Cyclohexanon-(1)-on-(2) reagiert mit Nitrosomethylurethan (VII) u. gibt 2-Methoxycyclohexanon, F. 163°, daneben ein Epoxymethen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1989—91. 14/6. 1948.) SPAETH. 1960

J. St. L. Philpot, V. J. Graham-Horgan und J. Watson, Ein cyclisches Pentamerer von Kohlenstoffmonoxyd und ein Versuch zur Synthese eines „Käfigpolymeren“ aus Leukonsäure. Ein Mol.-Modell aus einer Reihe fünfgliedriger Ringe, die untereinander durch 5 Einfachatome verbunden sind, wurde aufgebaut u. ein Vers. unternommen, eine entsprechende Substanz, ein sog. „Käfigpolymeres“ (mit 3 oder mehr Ringen),

aus Leukonsäure (I) zu synthetisieren. Dabei wurden mehrere Polymerisationsverf. untersucht, die jedoch nur Prodd. mit vermutlich offenen Strukturen (Dimere) ergaben. Die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalysierte Essigsäureanhydrid-Dehydratisierung des I lieferte grüne, in Fettätlösungsmm. (Toluol) lösl. Kristalle, die wahrscheinlich das teilweise acetylierte, wasserfreie Monomere C<sub>6</sub>O<sub>5</sub> (I-Anhydrid, Pentacarbonyl), F. ca. 180° (sublimiert bei 140°/1 mm), darstellen. Die grüne Farbe ändert sich augenblicklich in Ggw. OH-gruppenhaltiger Verb. (analyt. Nachweismeth.). Die Dehydratisierung von I mit verd. SO<sub>3</sub> gab blaue Lösungen. I kann als *Fällungsmittel für K* analyt. Bedeutung gewinnen. (Research 1, 273—80. März 1948. Oxford.) SCHÄFF. 1970

Rudolf Criegee und Werner Schnorrenberg, *Über eine Methylactolid-Methyläther-Umlagerung*. Vff. untersuchten die Oxo-Cyclo-Tautomerie von *Cyclodecanolon-(1.6)* (I). Die Ketongruppe in Ia ließ sich mit NH<sub>2</sub>OH, Semicarbazid u. p-Nitrophenylhydrazin, die alkoh. OH-Gruppe durch Veresterung mit CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH u. p-Nitrobenzoesäure nachweisen. Mit 1/10 n. methylalkoh. HCl wurden jedoch Methylierungsprodd. von Ia → II u. Ib → III erhalten. II war hierbei aus III durch Wanderung der Methylgruppe als Kation von einem O-Atom zum anderen unter Wrkg. einer Säure als Katalysator, analog der Tautomerie Ib ⇌ Ia, entstanden. — Vff. prüften nun an einfachen aliph. Oxyketonen, CH<sub>3</sub>CO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH, ob der Einfl. der Ringgröße des Lactolrings für das Eintreten der Umlagerung entscheidend wäre, da die *Lactolid-Äther-Umlagerung* keine allg. u. bes. in der Zuckerchemie nicht bekannte Rk. ist. Pentanolon (IV), Hexanolon (V) u. Heptanolon (VI) konnten in die entsprechenden Lactolide, jedoch nicht in die Methyläther übergeführt werden. VII reagierte nicht mehr mit methanol. HCl. Vgl. einige α-Oxyketone, die Verätherung unter milden Bedingungen zeigten: α-Oxycampher (MANASSE, C. 1902. II. 1459; BREDT u. AHRENS, C. 1926. I. 3540; C. 1929. II. 2445) u. α-Oxycyclohexanon (BERGMANN u. GIERTH, C. 1926. II. 569), wobei die Verätherung die Bldg. eines bimol. Lactolids (VIII) vorausgeht. Vff. folgern nun, daß auf Grund des räumlichen Baues bei III u. VIII die freie Drehbarkeit der O-CH<sub>3</sub>-Bindung eingeschränkt ist, so daß es sich wegen der Nähe des anderen O-Atoms fast nur um eine Elektronenverschiebung u. um keine eigentliche-Methyl“-Wanderung“ handelt.



Versuche: *Cyclodecanol-(1)-on-(6)* (I), F. 71°, aus Dekalinperoxyd über die Ester des Oxydocyclodecans durch Verseifung; *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 157° (A.); *p-Nitrobenzoat* (IX), C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N, F. 152°, gelbe Blättchen aus A.; *IX-Semicarbazon*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 218° (Zers.) (Eisessig). — *Methylactolid* von I (III), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>10</sub> 111°, I in 0,1 n. absol. methanol. HCl 24 Std. bei 0° aufbewahrt, mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert u. destilliert; anschließend Wasserdampfdest., III, Fl. mit campherähnlichem Geruch; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,018; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4835; Mol.-Ref. 51,75; mit verd. HCl tritt nach wenigen Min. Verseifung ein. — *Methyläther* von I (II), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>10</sub> 133°, aus I u. 0,1 n. methanol. HCl durch 8std. Kochen, Neutralisieren mit Ag<sub>2</sub>CO u. Vakuumdest.; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,003; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4802; Mol.-Ref. 52,21; *II-Semicarbazon*, (X), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 187—188°, aus A. weiße Schuppen; II auch aus III durch 8std. Kochen mit 0,1 n. methanol. HCl; Ausbeute 98% X; 48 Std. Stehen bei Raumtemp. ergab nur 60% X u. der von Lösungsmm. freie Ansatz mit HCl auch nur 65% X, Verseifung von II durch 8std. Kochen mit 10 cm<sup>3</sup> n/10 HCl, Neutralisieren mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Eindampfen; I, F. 70°. — *Pentanolon-(1.4)*, Kp.<sub>3</sub> 69—71° (IV). Darst. (vgl. LIPP, Ber. dtsch. chem. Ges. 22. [1889.] 1196; u. POSANNER u. EHRENTHAL, C. 1903. II. 551); *Semicarbazon*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 144° (A.); *p-Nitrobenzoat* (XI), C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N, F. 50°, (aus A.) gelbe Blättchen; *XI-Semicarbazon*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 168—169°, (aus A.) schwachgelbe Kristalle. — *Methylactolid* von IV, Kp.<sub>740</sub> 114° (vgl. BERGMANN, C. 1922. III. 247, 1038); IV u. 0,1 n. methanol. HCl wurden 70 Std. bei Raumtemp. belassen, mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert u. mit Kolonne destilliert. — *Hexanolon-(1.5)* (V), (vgl. LIPP, Liebigs Ann. Chem. 289. [1896.] 181), Kp.<sub>12</sub> 108—109°; *p-Nitrobenzoat* (XII), C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N, F. 38°, (aus A.) gelbe Blättchen; *XII-Semicarbazon*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 163°. *Methylactolid* von V wie beschrieben; Kp.<sub>740</sub> 135—136°. — *Hep-*

*tanolon*-(1.6) (VI), Kp.<sub>12</sub> 128—129°, aus  $\alpha$ -Brombutylbenzoat (in 49%ig. Ausbeute) (vgl. FRANKE u. KROUPA, C. 1937. I. 2605) oder Chlorbutylbenzoat (CROKE u. PILGRIM, C. 1940. I. 539) (in 35%ig. Ausbeute) u. Acetessigester; *Semicarbazon*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 129°; *p*-Nitrobenzoat, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N, F. 33° (A.); *Methylactolid*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>32</sub> 75—76°, wie beschrieben, aus VI u. 0,1 n. methanol. HCl, leicht flüchtige Fl. von campherähnlichem; Geruch, mit W., schneller mit verd. Säure, Hydrolyse; D.<sup>20</sup> 0,9704; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4379 Mol.-Refr. 40,06. — *Octanolon*-(1.7), (VII), C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>12</sub> 138—139, wie beschrieben aus  $\epsilon$ -Brom-n-amyloxybenzoat, Acetessigester u. Na in absol. A.; Ausbeute 70%, Fl., mit W. mischbar; D.<sup>20</sup> 0,948; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4463; Mol.-Refr. 40,59. *Semicarbazon*, C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 93—94°. — *p*-Nitrobenzoat, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N, F. 20—21. (Liebig's Ann. Chem. 560. 141 bis 148. 1948. Karlsruhe, TH, Chem. Inst.) FAASS. 1980

Emil Buchta, *Die Synthese der 1.3.4-Trimethyl-6-äthyl- $\Delta^3$ -tetrahydrobenzoesäure*. Durch Diensynth. von 2.3-Dimethylbutadien mit  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrylsäure, wobei letztere erstmalig als philidienöse Komponente verwendet wird, läßt sich die 1.3.4-Trimethyl-6-äthyl- $\Delta^3$ -tetrahydrobenzoesäure, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, gewinnen. Aus PAE. Kristalle, F. 121 bis 122°. (Naturwissenschaften. 35. 255. 1948. Erlangen, Univ., Chem. Labor.) HENKEL. 2010

K. A. Lord, *Die Zersetzung von  $\beta$ . $\beta$ . $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -bis-[4-chlor-phenyl]-äthan durch basische Substanzen*. Bei der Unters. der Rk. zwischen DDT (I) u. einigen bas. Substanzen bei 30° zeigte sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit von I durch Methylamin vom Quadrat der Aminkonz. abhängt, was z. B. durch Bldg. eines Amin-I-Komplexes als Zwischenprod. erklärt werden kann. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1657—61. Okt. Harpenden, Herts., Rothamsted Exp. Station.) RIEMSCHEIDER. 2210

Reynold C. Fuson und S. Melamed, *Bis*-(*p*-nitrophenyl)-sulfid. Erhitzt man I mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, so entsteht nicht, wie bisher angenommen, ein Thiosulfoxyd, sondern V, das beim Behandeln mit alkoh. NaOH VI u. XIII ergibt. Mit einem Überschuß von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> entsteht neben V noch VII, VIII u. in geringer Ausbeute IX. Oxydation von XIV u. XV ergibt in schlechter Ausbeute die entsprechenden Sulfone.

Versuche: *Bis*-[*p*-nitrophenyl]-sulfid (I), C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. 1) Man gibt langsam 24 g Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O (II) in 150 ml W. zu einer Lsg. von 32 g *p*-Nitrochlorbenzol (III) in 100 ml heißem absol. A., erhitzt, wenn die Rk. nachläßt, 6 Std. unter Rückfluß, dekantiert die wss. Schicht u. das Öl ab u. wäscht den Rückstand mit A. u. Wasser. Aus dem Öl erhält man XIII. 2) Man gibt 7,5 g II in 50 ml Äthylenglykol (IV) zu einer Lsg. von 10 g III in 25 ml absol. A., erhitzt 3 Std., läßt erkalten u. filtriert; aus absol. A., Eisessig oder Xylol lange flache gelbe Nadeln, F. 159—160°. Mit Methylsulfat konnte kein Sulfoniumsalz erhalten werden. *Diacetyl*deriv., F. 214—215° (korr.). — *Bis*-[*p*-nitrophenyl]-disulfid (V). Man gibt eine Lsg. von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> aus 0,64 g S u. 4,8 g II in 25 ml heißem IV zu 5,52 g I in 250 ml heißem absol. A., erhitzt 24 Std. unter Rückfluß, dampft den A. im Vakuum ab, fügt W. hinzu u. extrahiert mit 200 ml 10%ig. heißer HCl das ausfallende XIII. Neben I erhält man dann aus dem Rückstand V, aus Eisessig F. 178—180°. Aus dem wss.-alkoh. Filtrat konnte nach Ansäuern ein gelber Nd. von *p*-Nitrothiophenol (VI) gewonnen werden. — *Bis*-[*p*-acetaminophenyl]-disulfid (VII), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. 1) Man erhitzt 0,06 Mol Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 50 ml IV u. 0,02 Mol I in 200 ml absol. A. 20 Std., läßt erkalten, filtriert, dampft im Vakuum ein, fügt W. zu u. extrahiert das ausfallende Öl mit Äther. Reinigt durch mehrfaches Behandeln mit alkal. Lsg., erwärmt 15 Min. mit Essigsäureanhydrid, isoliert u. krist. fraktioniert aus A.-Wasser. 2) Man gibt zu V in heißem Eisessig einige Sn-Stücke u. konz. HCl u. wiederholt dies unter Erhitzen, bis alles V gelöst ist. Man filtriert, gibt bis zur Rotfärbung eine wss. Lsg. von J u. KJ langsam zu, kühlt ab, löst das Sn(OH)<sub>2</sub> mit Alkali, extrahiert mit Ac. u. isoliert; aus Essigsäure-W. u. A.-W. F. 181—184°. — *Bis*-[*p*-acetaminophenyl]-sulfid (VIII), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, Nebenprod. von VII, F. 208—210°. — *p*-*Diacetaminophenyl*-*p*-nitrophenyldisulfid (IX), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Nebenprod. von VII, F. 212 bis 213°. — *Bis*-[*p*-aminophenyl]-sulfid (X). Man red. I mit Sn u. HCl in Eisessig; umkrist. aus Bzl.-PAE. F. 108°. — *p*.*p*'-*Bis*-[4-nitrophenylthio]-azobenzol, durch Erhitzen von 10 g V in 150 ml A. u. 6 g NaOH in 30 ml Wasser. Nach Zufügen von 1500 ml W. u. Filtrieren zieht man den Nd. mit heißer HCl aus u. krist. den Rückstand aus Eisessig um; F. 159—162°. — *p*.*p*'-*Dichlorazobenzol* (XI), C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man erhitzt 200 g II einige Std. auf 110°, fügt 60 g III zu, erhitzt 20 Std. unter Rühren auf 100°, verd. mit 500 ml W., filtriert u. wäscht mit 10%ig. HCl; aus Eisessig orange-gelbe Plättchen, F. 177—179°. — *p*.*p*'-*Dichlorazoxybenzol* (XII), C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man erhitzt 6 g III u. 20 g II, die 1 Std. auf 110° erhitzt waren, 20 Std. auf 100°, fügt 50 ml absol. A. zu, filtriert u. wäscht mit W., oder man gibt 10 ml Perhydrol innerhalb 5 Std. zu einer heißen Lsg. von XI, erhitzt 8 Std., kühlt ab u. verd. mit W.; aus wenig Eisessig oder A.-W. F. 154—156°. — *Trinitroazoxyderiv.*, C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, aus XI oder XII mit rauchender HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) als gelber Nd., F. 186—187,5°.

sulfid (XIII). Man gibt in der Wärme zu 32 g III in 100 ml absol. A. langsam 24 g II in 150 ml W., erhitzt 1 Std., fügt 8 g Na<sub>2</sub>S in 30 ml W. zu, erhitzt 10 Std. am Rückfluß, dekantiert die wss. Schicht u. das Öl ab, kühlt u. filtriert. Dann unterwirft man den Nd. in 50 ml konz. HCl u. 300 ml W. einer W.-Dampfdest., bis 1200 ml Destillat übergegangen sind, filtriert den Rückstand heiß ab, kühlt u. neutralisiert mit NaOH; aus Bzl.-Pac. F. 138—142°. Entsteht auch aus III u. VI. — *Bis*-[2,4-dinitrophenyl]-disulfid (XIV), C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, aus 13,3 g 2,4-Dinitrochlorbenzol, 8 g II u. 1 g S. — *Bis*-[2,4-dinitrophenyl]-sulfon, aus XIV mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,5); aus Eisessig Nadeln, F. 240 bis 241°. Aus dem Filtrat wurde nach dem Eindampfen im Vakuum u. Neutralisieren der wss. Lsg. mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> das *K-Salz der 2,4-Dinitrophenylsulfonsäure* gewonnen; gelbe Kristalle, bei Entzündung mit purpurner Flamme explodierend. — *Bis*-[2-nitro-4-carbäthoxyphenyl]-disulfid (XV), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus 10,8 g 2-Nitro-4-carbomethoxychlorbenzol, 6 g II u. 0,8 g S in absol. A.; aus A. F. 149—150°. — *Bis*-[2-nitro-4-carbäthoxyphenyl]-sulfon, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S, aus XV mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,5); F. 205—206°. (J. org. Chemistry 13. 690—96. Sept. 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

SCHULZE-BENTROP. 2290

Walter S. Ide und Johannes S. Buck, *Die Benzoin synthese*. Tabellar. Übersicht über verschied. Benzoin synthesen. Es werden angeführt die Benzoin kondensation u. die Darst. von 4-Methoxybenzoin, 2'-Chlor-3,4-dimethoxybenzoin; die Umwandlung eines asymm. Benzoin in sein Isomeres durch Red. von Benzoinoxim zu  $\alpha$ -Aminobenzylphenylcarbinol, anschließende Oxydation des Carbinols zu  $\alpha$ -Aminobenzylphenylketon u. Umwandlung des letzteren zu Benzoin; die Kondensation von Arylglyoxal mit aromat. KW-stoffen, Darst. von 2,4,6-Trimethylbenzoin, 4-Brombenzoin; Rk. von Mandelsäurenitril u. Mandelsäureamid mit GRIGNARD-Reagens, Darst. von 4'-Dimethylaminobenzoin; katalyt. Red. von Benzil, z. B. Red. von 4,4'-Tolil mit Mg-MgBr<sub>2</sub>; Red. von aromat. Säuren u. ihren Derivv., wie die Darst. von Benzoin aus Benzoessäure, Mesitoin aus 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid; Umwandlung von Desoxybenzoinen zu Benzoinen. 171 Literaturangaben. (Org. Reactions 4. 269—304. 1948.)

TROFIMOW. 2380

Richard Dahlbom und Lars-Eric Österberg, *Diphenylmethoxyessigsäure und einige verwandte Verbindungen*. I entsteht aus dem Na-Salz des Benzhydrols (II) u. Monochloressigsäure. III kann auf üblichem Wege mit A. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten werden. Es wurde versucht, das Säurechlorid von I darzustellen, um daraus das Amid IV zu gewinnen. Einw. von SOCl<sub>2</sub> (V), P<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (VI) oder POCl<sub>3</sub> auf I brachte kein Ergebnis, es konnten dann nur II oder Diphenylchlormethan (VII) isoliert werden. Die Darst. von IV gelang schließlich auf anderem Wege. Verss., zur Darst. von Imidazolinderivv. Diphenylmethoxyacetonitril durch Dehydrierung von IV zu erhalten, mißlang. Dest. von IV mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ergab II, Behandlung mit V oder VI ergab VII. Es gelang jedoch, ein Imidazolinderiv. darzustellen aus 2-Chlormethylimidazolin u. dem Na-Salz von II. XII u. XV, die gewisse strukturelle Ähnlichkeit mit *Trasentil* [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·CH·COO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] u. *Benadryl* [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·CH·O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] besitzen, hatten geringen antihistamin. Effekt, die antispasmod. Wrkg. bei BaCl<sub>2</sub> u. Acetylcholin war verhältnismäßig schwach.

Versuche: *Diphenylmethoxyessigsäure* (I), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> aus dem Na-Salz von II u. Monochloressigsäure, Ausbeute 64%; aus A., F. 74—75°. — *Phenacyl ester*, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>; aus A., F. 92—94°. *Äthylester* (III), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus dem Na-Salz von II u. Bromessigsäureäthylester, 41%; Kp.<sub>0,002</sub> 105—115°, Öl; durch Alkali sehr leicht verseifbar. — *Diphenylmethoxyacetamid* (IV), C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Darst.: a) aus III, mit NH<sub>3</sub> (IX) gesätt. u. 16 Std. im Bombenrohr auf 100° erhitzt, Ausbeute 47%, b) aus I in Pyridin u. Ae. u. V unter Sättigen mit IX, 42%; aus A., F. 134—135°. —  $\beta$ -*Diäthylaminoäthyl-diphenylmethoxyacetalhydrochlorid* (X), C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N·HCl; Darst. aus I,  $\beta$ -Diäthylaminoäthylchloridhydrochlorid (XI) (SLOTTA u. BEHNISCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 68. [1935]. 754) u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Aceton; F. 143—144°. *Freie Base* (XII), C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N, aus X u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Kp.<sub>0,002</sub> 160°; Öl. — *Diphenylmethylthioglykolsäureäthylester* (XIII), C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S; Darst. aus Diphenylmethylthioglykolsäure (XIV) (HOLMBERG, J. prakt. Chem. 141. [1934.] 93), konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. A., Ausbeute 79,5%; Kp.<sub>0,001</sub> 125°; Öl. — *Diphenylmethylthioglykolamid* C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ONS, aus XIII durch Sättigen mit IX; aus A. Kristalle, F. 110—112°. —  $\beta$ -*Diäthylaminoäthyl-diphenylmethylthioglykolathydrochlorid* (XV), C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>NS·HCl, aus XIV, XI u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Aceton; aus Aceton F. 164—165°. (Acta chem. scand. 2. 856—60. 1948. Södertälje, Schweden, Astra Central Labor.)

SCHULZE-BENTROP. 2450

I. E. Balaban und M. B. Levy, *1,1,1-Trichlor-2,2-bis-[p-aminophenyl]-äthan*. (Vgl. C. 1948. II. 836.) Vff. haben durch Nitrierung von 1,1,1-Trichlor-2,2-diphenyläthan (I) u. Red. der erhaltenen *Dinitroverb.* (II) das *1,1,1-Trichlor-2,2-di-[p-aminophenyl]-äthan* (III) hergestellt, das nicht ident. war mit einem von KIRKWOOD u. Mitarbeiter (C. 1947.



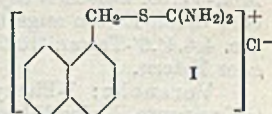
1751 u. 1948. I. 52) durch katalyt. Red. von II gewonnenen Präparat. Die Konst. von III bewiesen Vff. durch folgende Rkk.: Aus dem Dibenzoylderiv. von III (IV) gewannen sie durch Entziehung von HCl mittels Alkali das 1.1-Dichlor-2.2-di-(p-benzamido-phenyl)-äthylen (V) u. oxydierten IV zu 4.4'-Dibenzamidobenzophenon (VI).

Versuche (Alle FF. sind unkorrr.): Zu einer Suspension von 7,5 g II in 100 cm<sup>3</sup> kochendem A. wurde innerhalb 1/2 Std. eine Lsg. von 29 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 32 cm<sup>3</sup> konz. HCl hinzugefügt, 1 Std. nachher hitzt u. dann in Eis-NaOH-Lsg. gegossen. Der mit W. gewaschene Nd. wurde aus HCl mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. umgefällt. Aus A. 4,3 g blaßgelbe Nadeln, 1.1.1-Trichlor-2.2-di-(p-aminophenyl)-äthan (III), C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 148 bis 149° (Literatur 154—55°) — IV, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 234—238°. Das nach BURGER (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1725) hergestellte Präp. vom F. 165—168° zeigte nach Umkristallisation aus Eisessig (VII) den richtigen Schmelzpunkt. — Durch Einw. von alkoh. KOH auf III entstand 1.1-Dichlor-2.2-di-(p-aminophenyl)-äthylen, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus Bzl. hellgelbe Nadeln, F. 139—140° (Lit. 144—145°). Dieses Verb. wurde auch erhalten durch Red. von 1 g 1.1-Dichlor-2.2-di-(p-nitrophenyl)-äthylen (VIII) in Methanol mit einer Lsg. von 4,9 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 5,5 cm<sup>3</sup> konz. HCl (Istd. Kochen). Aufarbeitung wie bei III. — Durch Einw. von methanol. KOH auf II wurde VIII gewonnen: F. 171—172°. — In eine Lsg. von 1,5 g VIII in 30 cm<sup>3</sup> VII wurden innerhalb 2 Std. bei Zimmertemp. 5 g CrO<sub>3</sub> eingetragen; 4 Std. rückfließend erhitzt u. dann in W. gegossen, 1,1 g 4.4'-Dinitrobenzophenon (IX), Blättchen aus A., F. 187—188°. — 4.4'-Diaminobenzophenon, F. 235—237° (Literatur 244° [korr.]). — 1.1-Dichlor-2.2-di-(p-benzamido-phenyl)-äthylen (V), F. 255—260°. — Eine Lsg. von 0,75 g V in 15 cm<sup>3</sup> VII wurde innerhalb 1 1/2 Std. mit 2,5 g CrO<sub>3</sub> versetzt u. wie bei IX behandelt: 0,35 g 4.4'-Dibenzamidobenzophenon (VI), C<sub>2</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus Methanol u. dann aus A., F. 225—228°. BURGER (s. oben) fand 151—152°. — In ein Gemisch von 270 g Acetanilid u. 148 g Chloral wurde innerhalb 2 Std. 1 Liter konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Kühlung u. öfterem Schütteln eingetragen. Nach 4 Tagen wurde auf 2 kg Eis gegossen u. der Nd. mit 6—8 Liter W., dann mit gesätt. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. schließlich mit W. gewaschen: dicke plast. Masse. Sie wurde mit 200 cm<sup>3</sup> VII über Nacht stehen gelassen u. dann verrührt. Der Nd. wurde nach Waschen mit 2 n. Essigsäure getrocknet u. aus wss. A. umgelöst: 25 g 2.2.2-Trichlor-1-(p-acetamidophenyl)-äthanol (X), F. 212° (Zers.). — 20,9 g X wurden durch Istd. rückfließendes Erhitzen mit 150 cm<sup>3</sup> 16%ig. HCl gelöst u. mit Kohle behandelt. Aus dem Filtrat fiel durch 30%ig. NaOH u. wasserfreies Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ein dicker Teer aus, der bei Röhren nach 24 Std. fest wurde. Aus seinem Bzl.-Extrakt fällte PAe. (Kp. 60—80°) einen Nd., der 2mal aus Chlf. umgelöst wurde: 4,9 g 2.2.2-Trichlor-1-(p-aminophenyl)-äthanol, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>3</sub>, fast farblose Prismen, F. 112—113°. — Die hieraus gewonnene Benzoylverb. war nicht ident. mit dem von BURGER (s. oben) hergestellten Präp., das unrein war u. mittels VII gereinigt werden konnte. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1458—59. Sept. Manchester, Geigy Co. Ltd.)

LEHMSTEDT. 2500

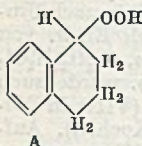
J. M. Berkebile und Arthur H. Fries, Darstellung von „Antu“ (α-Naphthylthioharnstoff) aus Naphthalin. Als Präp. empfohlen wird die Darst. von 1-(1'-Naphthyl)-2-thioharnstoff, F. 194°, einem Nagergift, durch Nitrieren von Naphthalin, Red. der α-Nitroverb. mit Fe u. HCl zu α-Naphthylamin u. dessen Umsetzung mit Rhodan ammonium u. HCl. Die gegebene Vorschrift schließt die Reinigung der 3 Stufenprod. ein. (J. chem. Educat. 25. 617—18. Nov. 1948. McPherson, Kan., Coll.) BLUMRICH. 2700

William A. Bonner, S-1-Naphthylmethylthiuroniumchlorid zur Charakterisierung organischer Säuren. S-1-Naphthylmethylthiuroniumchlorid (I-Chlorid), C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>SCl, F. 233°, aus Thioharnstoff u. 1-Chlormethylnaphthalin in sd. A., gibt mit den Alkalisalzen aliphat., aromat. Carbonsäuren u. Sulfonsäuren, am besten in alkoh. Lsg. gut definierte u. scharf schm. Salze, die teilweise durch W. hydrolyt. zerlegt werden. Die I-Salze von Sulfonsäuren werden am besten in wss. Lsg. hergestellt. I-Formiat, F. 183,5°. — I-Acetat, F. 160,5°. — I-Propionat, F. 142,5°. — I-Butyrat, F. 160,0°. — I-Valerianat, 167,0°. — I-Isovalerianat, F. 153°. — I-Capronat, F. 152,5°. — I-Isocapronat, F. 163,5°. — I-Salz der Heptylsäure, F. 156,5°. — I-Caprylat, F. 165°. — I-Pelargonat, F. 159,5°. — I-Caprinat, F. 163°. — I-Salz der Undecylsäure, F. 160,5°. — I-Laurat, F. 155,0°. — I-Myristat, F. 152,5°. — I-Palmitat, F. 150,5°. — I-Stearat, F. 150,0°. — I-Crotonat, F. 180,5°. — I-Lävulinat, F. 146,5°. — I-Trichloracetat, F. 143°. — I-Phenylacetat, F. 166,5°. — I-Salz der Brenzschleimsäure, F. 220,0°. — I-Benzozal, F. 181,5°. — I-o-Benzoylbenzoat, F. 193,5°. — I-β-Naphthoat, F. 188,5°. — I-Cinnamat, F. 179,5°. — I-Salz der Anissäure, F. 189,0°. — I-Salicylat, F. 170,0°. — I-Benzolsulfonat, F. 186°. — I-p-Toluolsulfonat, F. 178,0°. — I-β-Naphthalinsulfonat, F. 179,5°. — I-p-Phenolsulfonat, F. 106,0°. — I-Benzolsulfinat, F. 177° (Zers.). — Die I-Salze



von Dicarbonsäuren sind in A. ziemlich leicht löslich. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3508 bis 3509. Okt. 1948. Stanford, Calif., Univ.) OHLLE. 2700

C. Mentzer und D. Billet, *Gewinnung von kristallisiertem  $\alpha$ -Tetralon und  $\alpha$ -Tetralol*. In Fortführung der Verss. über die Kondensation enolisierbarer Ketone mit Phenoläthern wurde festgestellt, daß das erhaltene 1-Anisyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin nicht aus I, sondern aus II gebildet wird. Bei der Darst. von I durch Autoxydation von III bildet sich gleichzeitig II, da das Prod. einen Essigsäureester gibt, dessen Analyse mit den für I-Acetat erwarteten Werten nicht übereinstimmt; dieser Ester gibt nach Verseifung mit IV das Phenylurethan von II. Vff. nehmen an, daß sich bei der Oxydation von III zunächst das Photooxyd A bildet, welches durch Dehydratation in I, durch Red. in II übergeht. Als Red.-Mittel könnte in diesem Fall III fungieren, das dann seinerseits zu II oxydiert würde. Durch Anwendung des Reagens von GIRARD u. SANDULESCO (Helv. chim. Acta 19. [1936.] 1095) gelang die Isolierung von reinem I u. II; beide konnten erstmalig in krist. Form erhalten werden. Reines I reagiert weder mit Acetanhydrid noch mit Anisol in Ggw. von  $AlCl_3$ , ist also offenbar nicht enolisierbar.



Versuche: Die Autoxydation von Tetralin (III) wurde nach Org. Syntheses 20. 94 durchgeführt. Aus dem erhaltenen rohen  $\alpha$ -Tetralon (I) wurde mit Phenylisocyanat (IV) nach 24std. Stehen Phenylcarbaminsäure- $\alpha$ -tetralylester erhalten, F. 121°. — 72 g rohes I wurden mit 41 g  $CH_3COOH$ , 100 g „Reagens T u. A.“ 2 Std. unter Rückfluß gekocht, die Mischung am nächsten Tag auf Eis gegossen, mit 27 g  $NaHO$  in 300 cm<sup>3</sup> W. neutralisiert u. mit Ac. ausgeschüttelt, daraus 5,5 g  $\alpha$ -Tetralol (II), Kp.<sub>17</sub> 138—141°, das nach längerem Stehen unter Kühlung krist., F. 33°. Die wss. Lsg. wurde mit 10%ig.  $H_2SO_4$  im Überschuß versetzt, das ausgeschiedene Öl nach 2 Tagen mit Ac. ausgeschüttelt u. daraus reines I erhalten; Kp.<sub>17</sub> 140°; F. +8°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 835—36. Juli/Aug. 1948. Lyon, Fac. des Sciences, Labor. de Chimie biolog.) SPAETH. 2700

Jean Décombe, *Über die Kondensation von Formaldehyd mit dem  $\alpha$ -Tetralon*. (Vgl. C. 1942. II. 1567.) Die Rk. des Formols mit  $\alpha$ -Tetralon in Ggw. von  $K_2CO_3$  oder unter Zugabe von  $NaOH$  in kleinen Anteilen unter Kühlung führt im Gegensatz zur Auffassung von KENNER (J. chem. Soc. [London] 1937. 1170) nicht zum  $\beta$ -Methylen-tetralon, sondern zum Methylenbis-tetralon, F. 107° Vf. begründet dies damit, daß die erhaltene Verb. schwer mit Phenylhydrazin reagiert u. man ein definiertes Prod. dieser Rk. nicht erhalten kann, daß sie weder in konz. wss., noch in wasserfreier äther. Lsg. mit  $HCl$  reagiert u. daß sie bei der Hydrierung den KW-stoff  $C_{24}H_{18}$ , F. 133°, liefert, während Methylentetralon das fl.  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -tetralon geben müßte. Weiter gibt die Kryoskopie in Bzl. den Wert 302 (Mol.-Gew. von Methylenbis-tetralon 308). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1991—93. 14/6. 1948.) FÖRSTER. 2700

Homer Adkins, A. G. Rossow und James E. Carnahan,  $\beta$ -Tetralon. Durch Hydrieren (105—175 at, 200°) von  $\beta$ -Naphthol in absol. A. in Ggw. von  $CuCrO_2$  wurden 80% 1.2.3.4-Tetrahydro-2-naphthol (I) (Kp.<sub>13</sub> 140—141°,  $n_D^{25}$  1,5632—37) erhalten, das nur einige % 5.6.7.8-Tetrahydro-2-naphthol enthielt (reines I:  $n_D^{25}$  1,5630  $\pm$  2). — Äquimol. Mengen I u. Äthylen wurden mit  $Cu-Zn-Ni-Ba-Cr$ -Oxyd-Katalysator im Schüttelautoklav auf 250° erhitzt. Über die  $NaHSO_3$ -Verb. wurden mehr als 40%  $\beta$ -Tetralon gewonnen, Kp.<sub>8</sub> 121—132°, F. 17—18°,  $n_D^{25}$  1,5555. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4247—48. Dez. 1948. Madison, Wisc., Univ.) LEHMSTEDT. 2700

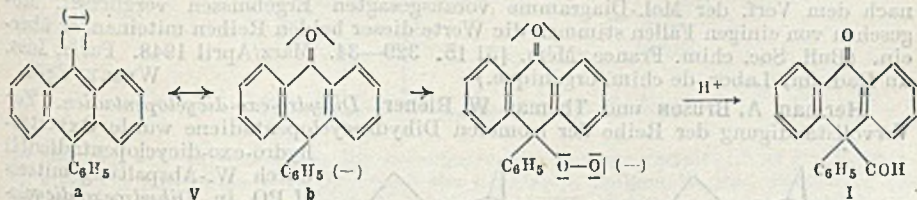
B. R. Brown und D. Ll. Hammick, *Synthese einiger asymmetrischer Naphthalin- und Acenaphthen-Kohlenwasserstoffe*. Die Synthesen wurden zur Unters. der Bldg. von Mol.-Verb. zwischen asymm. aromat. KW-stoffen u. opt.-akt. Polynitrodiphenylsäuren oder deren Estern angestellt. Nur 7-Methylacenaphthen (I) gab solche Mol.-Verb. mit rac. 4.6.4'.6'-Tetranitrodiphenylsäuredimethylester (II), aber nicht mit opt.-akt. Säuren oder Estern.

Versuche: 1-Phenyl-1. $\alpha$ -naphthyläthylen (III) färbte in Spuren konz.  $H_2SO_4$  tief purpurn. Keine Pikratblgd.; Trinitrobenzol-(IV)-Verb.  $C_{24}H_{17}O_6N_3$ , goldgelbe Nadeln aus A., F. 90—93°; Zers. beim Umkristallisieren aus A. oder  $CHCl_3$ . — 5,8 g III wurden in 120cm<sup>3</sup> A. mit RANEY-Ni (Zimmertemp., 2,5 at.) hydriert: 3,2 g 1-Phenyl-1. $\alpha$ -naphthyläthan (V),  $C_{18}H_{14}$ , Sechsecke aus A., F. 65—66°. Pikrat,  $C_{24}H_{19}O_7N_3$ , hellgelbe Kristalle aus A., F. 74—79°. IV-Verb.  $C_{24}H_{19}O_6N_3$ , gelbe Nadeln aus A.; beide Verb. zers. sich beim Umkristallisieren. — 1-Phenyl-1. $\beta$ -naphthyläthylen (VI) färbte konz.  $H_2SO_4$  karminrot. Pikrat  $C_{24}H_{17}O_7N_3$ , orangegelbe Stäbchen aus A., F. 81—82°. IV-Verb.  $C_{24}H_{17}O_6N_3$ , kanariengelbe Nadeln aus A., F. 100—101°. — VI wurde (wie III) hydriert zu 1-Phenyl-1. $\beta$ -naphthyläthan (VII),  $C_{18}H_{16}$ , aus Methanol Sechsecke, F. 37—38°, Pikrat  $C_{24}H_{19}O_7N_3$ , hellgelbe Nadeln aus A., F. 87—88°. — IV-Verb.

$C_{24}H_{16}O_6N_3$ , gelbe Nadeln, F. 109—110°. Die Unbeständigkeit der Mol.-Verbb. von III u. V ( $\alpha$ ) gegenüber der Beständigkeit der entsprechenden VI- u. VII-Verbb. ( $\beta$ ) führen die Vff. auf die räumliche Nähe der peri-H-Atome u. der der Phenylkerne zurück, welche bei den  $\alpha$ -Verbb. keine ebene Lage des Mol. zulassen. Styrol und Naphthalin wurden nach SPILKER (Ber. dtsh. chem. Ges. 65. [1932.] 1886) in Rk. gebracht: Öl,  $C_{18}H_{16}$ , Kp.<sub>20</sub> 225—235°. Aus diesem schieden sich nach 6 Monaten Kristalle ab, die nach 1-wöchigem Stehen bei 0° abzentrifugiert, auf Ton gestrichen u. 2mal aus A. umgelöst wurden. Tafeln ident. mit V. — Das abzentrifugierte Öl wurde in heißem A. mit dem gleichen Gewicht Pikrinsäure in kochendem A. vermischet. Das Pikrat wurde durch verd. NaOH zerlegt u. mit Ae. aufgearbeitet: Kristalle aus Methanol, ident. mit VII. — Aus 2- $\beta$ -Naphthylbuten-(2) wurde ein unreines Pikrat (orange Prismen, F. 56 bis 58°) u. eine unreine IV-Verb. (gelbe Nadeln, F. 70—73°) in alkoh. Lsg. gewonnen; beide zers. sich beim Umkristallisieren. — 2- $\beta$ -Naphthylbutan bildete ein gelbes Pikrat  $C_{20}H_{16}O_6N_3$ , verfilzte Nadeln aus A., F. 64—68°, u. eine citronengelbe IV-Verb.  $C_{20}H_{16}O_5N_3$ , Nadeln aus A., F. 80—83°, die sich beide beim Umlösen zersetzten. — Die GRIGNARD-Lsg. aus 1,44 g Mg, 8,5 g  $CH_3J$  u. 60 cm<sup>3</sup> Ae. wurde zu der eiskalten Lsg. von 8,4 g Acenaphthenon (VIII) in 70 cm<sup>3</sup> Bzl. hinzugefügt. Nach Abdest. des Ae. wurde mit verd. HCl geschüttelt u. die Bzl.-Schicht auf 20 cm<sup>3</sup> eingengt. Nach Zugabe einer Lsg. von 15 g Pikrinsäure in A. fielen ziegelrote Nadeln des Pikrats des 7-Methylacenaphthylens (IX) aus,  $C_{19}H_{13}O_7N_3$ , 8,8 g nach 3-maligem Umlösen aus A., F. 178 bis 179°. Durch Ausäthern des mit verd. NaOH versetzten Pikrats wurde IX,  $C_{13}H_{10}$ , als bewegliches orangefarbenes Öl erhalten. Kp.<sub>0,15</sub> 130—136°; IV-Verb.  $C_{19}H_{15}O_6N_3$ , zinnoberröte Nadeln aus A., F. 191—193°. — IX wurde in A. mit RANEY-Ni hydriert zu I (Zimmer-temp., 2 at), Pikrat  $C_{11}H_{15}O_5N_3$  krist. aus A. in oranogeroten Nadeln, F. 12 bis 122°. — Dessen Zers. lieferte I,  $C_{13}H_{12}$ , Öl, Kp.<sub>28</sub> 145—155°, IV-Verb.  $C_{11}H_{15}O_6N_3$ , gelbe Nadeln aus A., F. 134—135°. — Mit II gab I in A. glänzende gelbe Tafeln  $C_{13}H_{20} \cdot 2 C_{16}H_{10}O_{12}N_4$ , F. 136—137°, die sich in Abwesenheit von überschüssigem I durch Methanol, A., P.Ae. oder  $CCl_4$  zersetzten. — 16,8 g VIII bildete mit der GRIGNARD-Lsg. aus 18,8 g Brombenzol 7-Phenylacenaphthylen (X), das als Pikrat (20 g),  $C_{24}H_{15}O_7N_3$ , isoliert wurde, orangefarbene Kristalle, F. 123°. Dessen Zers. gab X,  $C_{18}H_{12}$ , gelbe Tafeln aus A., F. 57—58°. IV-Verb.  $C_{24}H_{15}O_6N_3$ , aus A. orange Nadeln, F. 133—134°. — X (2,3 g) wurde wie oben zu 7-Phenylacenaphthilen (1,7 g) hydriert,  $C_{18}H_{14}$ , farblose Nadeln aus A. u. dann aus Methanol, F. 105—106°. Der KW-stoff lieferte kein Pikrat. IV-Verb.  $C_{24}H_{17}O_6N_3$ , gelbe Nadeln aus A., F. 116—117°. (J. chem. Soc. [London] 1918. 1395—98. Sept. Oxford, Dyson Perrins Labor.)

LEHMSTEDT. 2750

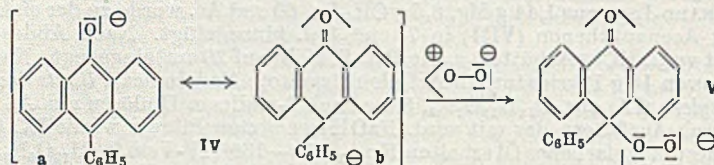
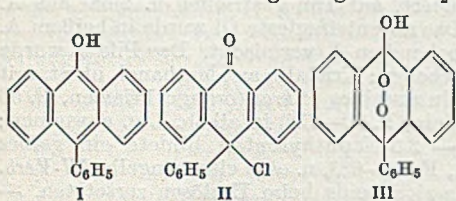
Charles Dufrasse, André Étienne und Jean Rigaudy, *Konstitution der Peroxyde von Julian*. Bei den von JULIAN u. Mitarbeitern (C. 1947. 195 u. früher) beschriebenen Peroxyden handelt es sich nicht um endocycl. Photooxyde, sondern um Hydroperoxyde, wie am Beispiel des aus Phenylanthron (VI) über das tautomere Phenylanthranol (IV) erhaltenen Peroxydes I gezeigt wird. I konnte nämlich auch durch Einw. von  $H_2O_2$  in Ggw. von Alkali auf Phenylchloranthron erhalten werden, außerdem gibt I bei der Red. Oxyphenylanthron (III); die pyrolyt. Spaltung von I in Anthrachinon u. Phenol läßt sich ebenfalls aus der Hydroperoxydstruktur am besten erklären. Wenn I ein Photooxyd wäre, müßte der zugehörige Methyläther ident. mit dem Photooxyd von 9-Phenyl-10-methoxyanthracen, F. 225° (Zers.), sein, es wurde aber ein Prod.  $C_{21}H_{16}O_3$  (II) erhalten, F. 149—150°, das davon verschied. war. Der Vgl. der Absorptionsspektren im UV von I u. II zeigte außerdem eine große Ähnlichkeit mit dem Spektr. von III,



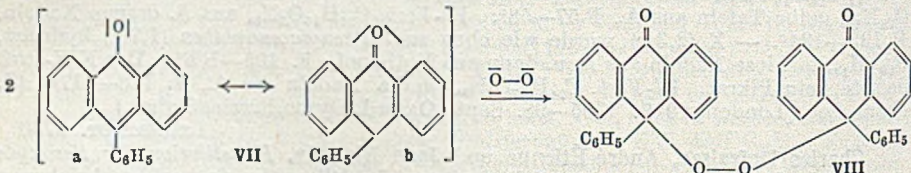
dagegen keine mit den Spektren der Photooxyde von Phenylmethoxyanthracen u. Diphenylanthracen. Die Bldg. von I wird in der Weise erklärt, daß die Autoxydation gar nicht bei IV, sondern bei dessen Anion (V) einsetzt, das mesomer ist; von den Grenzformen ist Vb für die Bldg. des Peroxydes maßgebend u. entspricht VI, obgleich VI selbst nicht autoxydabel ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1773—76. 31/5. 1948.)

SPAETH. 2800

Jean Rigaudy, *Autoxydation von Mesophenylantranol: Gleichzeitige Bildung zweier Peroxyde*. Mesophenylantranol (I) gibt durch Autoxydation als Hauptprod. VI, ein Hydroperoxyd, u. daneben VIII, das dem Typus der Tritylperoxyde entspricht. Durch Behandlung von Phenylchlorantron (II) mit NaJ in Aceton wird das Cl-Atom abgespalten u. das Radikal VII gebildet, das an der Luft ebenfalls VIII gibt. VIII wurde auch durch Einw. von Hg in Ggw. von O<sub>2</sub> auf die Bzl.-Lsg. von II erhalten in Übereinstimmung mit LIEBERMANN u. Mitarbeiter (Ber. dtsh. chem. Ges. 37. [1904.] 3337). Die F.-Differenz für VIII, F. 290°, gegenüber den Angaben von LIEBERMANN, F. 219°, führen Vff. auf Verunreinigungen u. Verschiedenheiten in der Technik der F.-Best. zurück. Die Entstehung von VIII bei der Autoxydation von I muß ebenfalls über VII



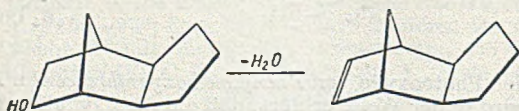
führen, was in alkal. Lsg. nicht eintreten kann, da I in diesem Fall ausschließlich als Anion vorliegt u. als solches (IV) über V zu VI oxydiert wird. Die Bldg. von VII kann nur aus dem freien I erfolgen. Mesomere Grenzformen für VII sind u. a. VIIa u. VIIb,



letzteres kann mit O<sub>2</sub> VIII bilden. I kann also zu den 3 bisher bekannten Arten von Peroxyden führen, nämlich zu VI durch Autoxydation des Anions, zu VIII u., theoret., zu III durch Photooxydation. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1911—13. 7/6. 1948.) SPAETH. 2300

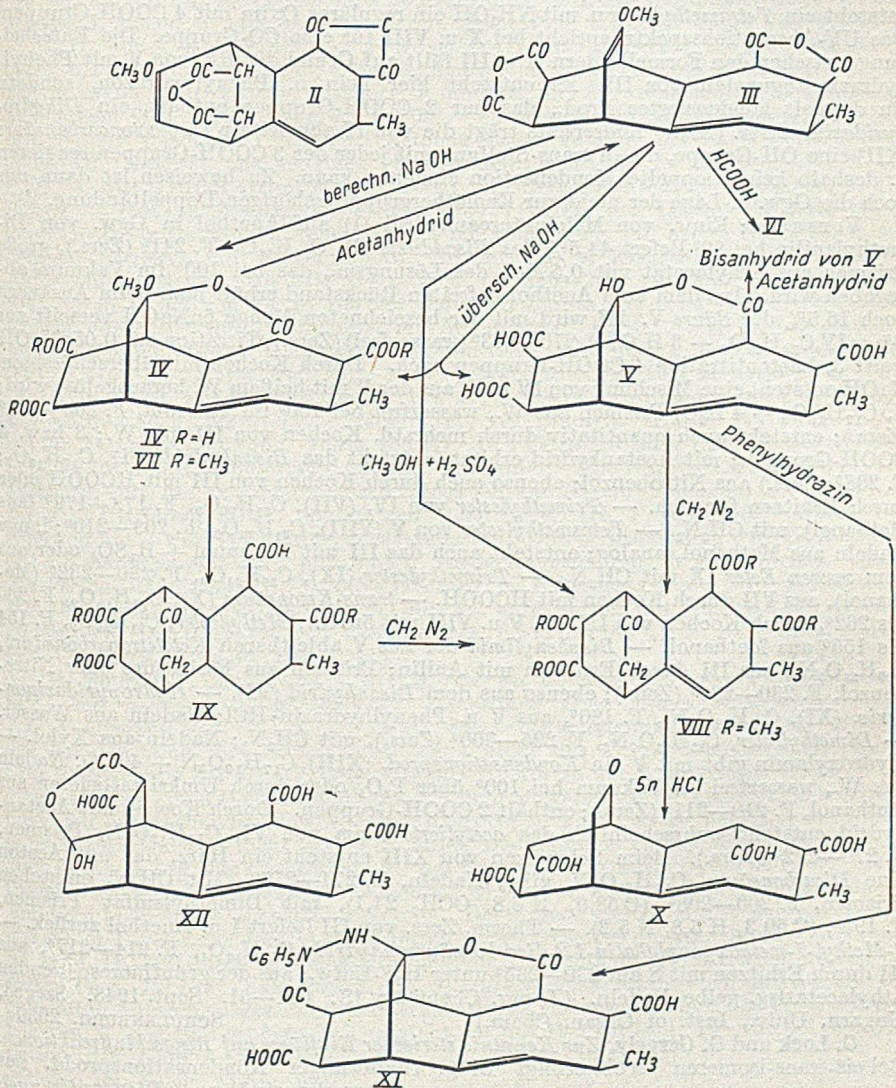
Buu Hoi, R. Royer, R. Daudel und M. Martin, *Anwendung des Verfahrens der „Moleküldiagramme“ auf die Erforschung der Reaktionen organischer Moleküle*. 2. Mitt. Über das Reten. (1. vgl. Bull. Soc. chim. France., Mém. [5] 14. [1947.] 823.) Die Reaktionsfähigkeit des Retens (1-Methyl-7-isopropylphenanthrens) wird vom Standpunkt der organ. Experimental- u. der theoret. Chemie untersucht. Neue Abkömmlinge der Verb. werden beschrieben; die Versuchsergebnisse werden mit den theoret., rechner. nach dem Verf. der Mol.-Diagramme vorausgesagten Ergebnissen verglichen. Abgesehen von einigen Fällen stimmen die Werte dieser beiden Reihen miteinander überein. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 329—34. März/April 1948. Paris, Inst. du Radium, Labor. de chim. organique.) WESLY. 2850

Herman A. Bruson und Thomas W. Riener, *Dihydro-exo-dicyclopentadien*. Zur Vervollständigung der Reihe der isomeren Dihydrocyclopentadiene wurde Oxytetra-



hydro-exo-dicyclopentadien (I) durch W.-Abspaltung mittels H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Dihydroexo-dicyclopentadien (II) übergeführt. — II, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, aus I vom F. 53° (aus Nitrobenzol) mit sirupöser 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 150—230° (1 Std.) unter Abdest. des W.; nach dem Waschen mit W., Kp.<sub>39</sub> 89—91°, Kp.<sub>783</sub> 182°, D.<sub>25</sub> 0,9571, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4993. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2809. Aug. 1948. Philadelphia, Pa., Resinous Prod. and Chem. Co. Inc.) GOLD. 2950

V. Bruckner und J. Kovács, *Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an Anethol*. Die sonst zu einem heteropolymeren Hauptprod. führende Rk. von Maleinsäureanhydrid (I) mit Anethol liefert in Ggw. von wenig Dimethylanilin 60% eines Bisaddukts (II oder III). Bei Annahme einer endo-cis-Anlagerung u. eines trans-Anethols ist die Bldg. von 4 Stereoisomeren (2 Racemate) zu erwarten. Alle Eigg. des Bisaddukts sind im Einklang mit III u. seinem Spiegelbild. Vakuumdest. liefert die Komponenten zurück, Erhitzen mit *S* 7-Methoxynaphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid. Die -OCH<sub>3</sub>-Gruppe



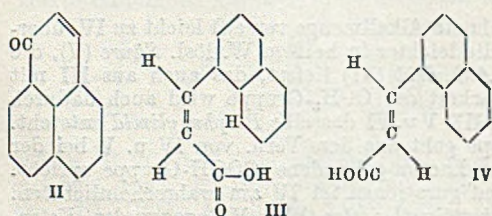
verhält sich wie ein Enoläther. Die berechnete Alkalimenge verseift leicht zu IV, überschüssiges Alkali bildet außerdem noch die leichter in heißem W. lösl. Säure (V), die mit Acetanhydrid dasselbe OCH<sub>3</sub>-freie Anhydrid (VI) liefert, das auch aus III mit HCOOH entsteht. Die leichte Abspaltbarkeit der OCH<sub>3</sub>-Gruppe wird auch dadurch bewiesen, daß beim Kochen mit Anilin aus III, V u. VI dasselbe Bisphenylimid entsteht. Die Stellung der enolisierten OCH<sub>3</sub>-Gruppe geht aus dem Verh. von IV u. V bei der Titration hervor, das für 3 freie u. eine Lacton-gebundene COOH-Gruppe spricht. Von den möglichen spannungsfreien Konfigurationen ist IV am wahrscheinlichsten. Mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> liefert IV den Lactonmethylester (VII), V dagegen den Keton-säuretetramylester (VIII). Die Aufspaltung des Lactonrings durch CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bei V wird

noch durch folgende Tatsachen bestätigt: VIII entsteht auch direkt aus III durch Kochen mit Methanol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder nach Behandeln mit HCOOH; VII gibt durch Verlust einer CH<sub>3</sub>-Gruppe einen *Trimethylester* (IX), der sauer reagiert u. mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in VIII übergeht. Diese Rkk., bes. die Lactonspaltung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, vertragen sich nur mit der Formulierung V. Kochen von III, IV, V oder VIII mit 5nHCl liefert eine OCH<sub>3</sub>-freie Säure, die isomer mit V, 4 COOH-Gruppen trägt. Offenbar muß man hier eine *trans-Säure* (X) annehmen, da sie weder ein Lacton noch ein Anhydrid gibt. Mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> entsteht ein *Tetramethylester* u. mit NH<sub>2</sub>OH ein reguläres Oxim mit 4 COOH-Gruppen. Das UV-Absorptionsspektr. spricht bei X u. VIII für eine CO-Gruppe. Die Entscheidung zwischen den Formelbildern II u. III fällt auf Grund der Rk. von V mit Phenylhydrazin zugunsten von III. Es entsteht hier kein n. Phenylhydrazon, sondern ein doppelt kondensiertes Prod., das nur 2 COOH-Gruppen enthält, ein *Dihydropyridazinonderiv.* (XI). Andererseits trägt die von II abgeleitete *Oxylactoncarbonsäure* (XII) eine OH-Gruppe, die in *trans*-Stellung mit jeder der 3 COOH-Gruppen reagieren u. deshalb keine doppelte Kondensation eingehen kann. Zu beweisen ist dann nur noch die Ggw. u. Lage der nicht zur Enoläthergruppe gehörigen Doppelbindung.

Versuche: Einw. von Maleinsäureanhydrid (I) auf Anethol in Ggw. von Dimethylanilin bei 80° liefert 44,5% des *Bisaddukts* III, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, F. 241° (Zers.), große Prismen aus Äthylacetat mit 0,5 Mol. des Lösungsm., das bei 100° im Vakuum abgegeben wird. Aus dem vom Anethol befreiten Rückstand erhält man beim Ansäuern noch 16,5% der *Säure* V. III wird mit der bezeichneten Menge 5nNaOH verseift zur *Säure* IV, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub> + 3 H<sub>2</sub>O; F. 270—273° (wasserfrei) (Zers.); Titration mit 0,05nNaOH weist 3, Lactontitration 4 COOH-Gruppen nach. Durch Kochen mit überschüssigem NaOH entsteht eine Mischung von IV u. V, aus der V mit heißem W. herausgelöst wird; V, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> + 4 H<sub>2</sub>O, Prismen aus W., wasserfrei bei 100° im Vakuum, F. 265—270° (Zers.); entsteht auch quantitativ durch mehrstd. Kochen von III mit W.; 3 bzw. 4 COOH-Gruppen; mit Acetanhydrid erhitzt, entsteht das *Bisanhydrid* (VI), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>; F. 238° (Zers.) aus Nitrobenzol; ebenso auch durch Kochen von III mit HCOOH oder durch Erhitzen für sich. — *Trimethylester* von IV, (VII), C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>, F. 178—179° (aus Methanol), mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. — *Tetramethylester* von V (VIII), C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>, F. 208—210°; lange Nadeln aus Methanol, analog; entsteht auch das III mit Methanol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder aus dem *sauren Ester* IX mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. — *Trimethylester* (IX), C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>, F. 230—232° (Methanol), aus VII durch Kochen mit HCOOH. — *trans-Ketonsäure* (X), C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>, F. 260 bis 262°, durch Kochen von III, IV, V u. VIII mit 5nHCl; *Methylester*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>, F. 154 bis 155° aus Methanol. — *Bisphenylimid* der aus V ableitbaren *Ketolectracarbonsäure*, C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus III durch Erhitzen mit Anilin; Prismen aus Essigsäure oder Nitrobenzol, F. 280—285° (Zers.); ebenso aus dem *Bisanhydrid* (VI). — *Hydropyridazinonderiv.* (XI), C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, F. 180°, aus V u. Phenylhydrazin-HCl; Nadeln aus Wasser. — *Dimethylester*, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, F. 295—300° (Zers.), mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; Nadeln aus Xylol. — Hydroxylamin gibt mit V ein *Kondensationsprod.* (XIII), C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>N + 4 H<sub>2</sub>O, Nadeln aus W., wasserfrei im Vakuum bei 100° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder durch Umkristallisieren aus Methanol, F. 210—211° (Zers.); enthält 2 COOH-Gruppen. Durch Kochen mit Acetanhydrid entsteht wahrscheinlich das *acetylierte Oxim* von VI, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N, Prismen, F. 270—272° (Zers.). Beim Schmelzen von XIII entsteht ein Harz, das mit Aceton eine *Dicarbonsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N, gibt; Nadeln, F. 274—275°. Mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> entstehen Prismen, F. 206—208° (C 58,9, H 5,8, OCH<sub>3</sub> 24,1), mit Dimethylsulfat Prismen, F. 195°, (C 59,3, H 5,8, N 5,2). — Therm. Zers. von III liefert I u. Anethol zurück. — *3-Methyl-7-methoxynaphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, F. 214—217°, aus III durch Erhitzen mit S auf 230—235° unter H<sub>2</sub>S-Entw.; aus der grünfluoreszierenden Äthylacetatlg. gelbe Nadeln. (J. org. Chemistry 13. 641—51. Sept. 1948. Szeged, Ungarn, Univ., Inst. of Organ. Chem.)

SCHULENBURG. 2950

G. Lock und G. Gergely, *Zur Kenntnis sterischer Einflüsse auf Ringschlußreaktionen.* Bei cis-trans-isomeren Verb. erfolgt Bldg. ringförmiger Kondensationsprod. nur

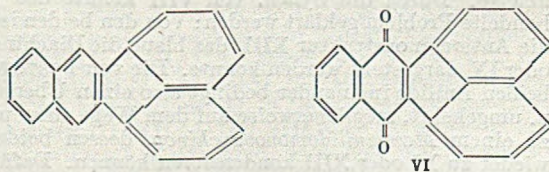


über die cis-Form. Dies trifft auch für die Cyclisierung von  $\beta$ -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (I) zu Perinaphthinon-(1) (II) zu. I ist nur zum Ringschluß befähigt, wenn sie als cis-Verb. (III) vorliegt. Die trans-Form (IV) reagiert infolge ster. Hinderung nicht unter Ringschluß. 1-Naphthylmalonsäure (VII), die nur in einer Konfiguration (cis) auftritt,

geht aus diesem Grund mit HF unter Ringschluß in die Oxycarbonsäure über.

Versuche:  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -naphthyl-(1)-acrylsäureäthylester (V). 17 g 1-Acetylnaphthalin mit 20 g Bromessigsäureäthylester, 8 g Zn u. 80 cm<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> auf kochendem W.-Bad erhitzen bis Rk. eintritt. 3 solcher Ansätze vereinigen, 12 Std. weiter erhitzen, vom Zn abgießen, mehrmals mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. W. waschen, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Lsg. trocknen, im Vakuum destillieren, 44 g Fl. von Kp.<sub>12</sub> 180—205°. Zerlegung in 3 Fraktionen: 1. Kp.<sub>13</sub> 175—180° (6,8 g), 2. Kp.<sub>13</sub> 190—195° (13,5 g), 3. Kp.<sub>13</sub> 195—200 (21,3 g) V, Rötliche, ölige Fl., C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, 4,4 g V mit 500 cm<sup>3</sup> 25%ig. KOH in CH<sub>3</sub>OH 24 Std. kochen, mit W. verdünnen, mit HCl nicht ganz neutralisieren. CH<sub>3</sub>OH verdampfen, mit Ae. ausschütteln, ansäuern, mit Ae. extrahieren. Rückstand 3,4 g der Säure von V. (88%), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus Ä.-P.Ae. F. 185°. —  $\beta$ -[Naphthyl-(1)-buttersäure (VI). 5,3 g V in 40 cm<sup>3</sup> A. lösen, 0,1 g Pt-Oxyd zusetzen, 1 Mol H<sub>2</sub> hydrierend anlagern, vom Pt abfiltrieren, mit 25%ig. alkoh. KOH kochen, ansäuern, A. abdest., mit Ae. ausziehen. 2,9 g Rückstand aus heißem W. umkrust., 1,1 g VI, F. 109°. — 3-Methylperinaphthindanon-(I). 0,8 g VI mit 20 g HF versetzen, 1 Std. bei 10° stehen lassen, Vakuum-Dest. liefert 0,63 g (86%) gelbes Öl. Umkrust. aus Ae.-P.Ae., gelbe Nadeln, leicht lösl. in A., Ae., C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, F. 62°. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O. Mit NH<sub>2</sub>OH Oxim, F. 130° (korr.). Mit CrO<sub>3</sub> Naphthalsäureanhydrid, F. 270° (korr.). — Perinaphthindanon-(1)-carbonsäure-(2) (VIII). 20 g VII mit 100 g HF bei 0°, dann bei 20° in Cu-Kolben stehen lassen. HF abdampfen, mit heißer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. aufnehmen, filtrieren, mit HCl ansäuern. Nd. aus 2 Liter Essigsäure unter Zusatz von Aktivkohle umkrust., 16 g VIII (87°). Zers. bei 240—260°. — Decarboxylierung von VIII durch Lösen von 1 g in 100 cm<sup>3</sup> Chinolin, Zusatz von 0,1 g Cu-Pulver u. 1 Std. Kochen unter Rückfluß. Aufnehmen mit Ae., mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. waschen, Ae. verdampfen. Gelber Rückstand, Vakuum-Dest. liefert 0,51 g Perinaphthindanon-(I) (IV), F. 155°. — Darst. von IV. 20 g 1-Naphthaldehyd, 13 g Malonsäure u. 1 cm<sup>3</sup> Piperidin 1 Std. auf W.-Bad, dann kurz auf 140—150° erhitzen. Aus CH<sub>3</sub>OH oder Essigsäure 26 g (92%) IV. Nadeln. F. 212° (korr.). Durch HF oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 20° keine Veränderung. Darst. von III. 10 g IV in 1,3 Liter C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in Quarzflasche bei 60—70° mit Hg-Dampflampe 20 Std. bestrahlen. Mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. schütteln, Lsg. ansäuern, mit Ae. extrahieren, nach Trocknen auf 100 cm<sup>3</sup> einengen, 100 cm<sup>3</sup> P.-Ae. zufügen, filtrieren, Filtrat eindampfen, 2,9 g (29%) III, F. 143—145°. Durch Umlagerung mit J wird IV, F. 210°, zurückerhalten. Durch Bromierung wird  $\beta$ -[Naphthyl-(1)]- $\alpha$ - $\beta$ -dibrompropionsäure mit 93,5% Ausbeute erhalten, F. 186° (Zers.). Darst. von Perinaphthindanon-(I) (II). 0,5 g III in 10 cm<sup>3</sup> HF eintragen u. 1 Std. stehen lassen, HF abdampfen, mit W. verdünnen, mit Ae. aufnehmen, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. waschen, abdampfen. Der Rückstand, im Vakuum dest., 0,372 g II (82%). F. 155°, Oxim F. 165° (Mh. Chem. 79. 521—30. Dez. 1948.) FREE. 2950

H. Moureu, P. Chovin und G. Rivoal, Über die Kondensation von o-Phenylendiacytonitril mit  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen; Darstellung eines neuen Kohlenwasserstoffes, 2.3.1'.8'-Dinaphthylen. (Vgl. C. 1947. 856.) o-Phenylendiacytonitril (I) gibt bei der Kondensation mit Acenaphthenchinon nicht das Dinitril, sondern III, indem eine Nitrilgruppe bei der Rk. eine teilweise Hydrolyse zur Amidgruppe erleidet. Obgleich III mehr dem Dicyannaphthalin als dem Dicyanathracen ähnelt u. sich ersteres leicht zur entsprechenden Dicarbonsäure hydrolysieren läßt, ist das bei III genau wie bei dem Anthracenderiv. nicht der Fall. Milde Bedingungen führen sowohl in alkal. als auch in saurer Lsg. nur zum Diamid V. Bei Anwendung von N<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> bei höheren Temp. findet Decarboxylierung statt, u. es bildet sich IV, während bei niedrigeren Temp. die Amidgruppen nicht angegriffen werden. Die Konst. von IV ergibt sich einwandfrei aus seiner Darst.; aus dem Vgl. der Daten u. Spektren für die von OROHN u. REGGEL (C. 1948. II. 392) durch Cyclodehydrierung von 1.2'-Dinaphthyl erhaltenen beiden Isomeren IV u. 1.2.1'.8'-Dinaphthylen (7.8-Benzofluoranthen) ergibt sich, daß die von den genannten Autoren vorgeschlagenen Strukturen zu vertauschen sind; das Prod. mit dem höheren F., das zum größten Teil entsteht, ist mit IV identisch. IV gibt bei der Oxydation das Chinon VI. Die gleiche Rk.-Folge wurde auf das Kondensationsprod. aus I u. Phenanthrenchinon (VII) angewandt u. dabei II auf einem neuen Wege dargestellt, ohne daß auch hier die entsprechende Säure isoliert werden konnte.



Versuche: 2.3.1'.8'-Dinaphthylendiamid-(1.4) (V), C<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. 2.3.1'.8'-Dinaphthylendinitrilamid-(1.4) (III) wurde in A. susp. siert u. 48 Std. mit KOH auf 110° erwärmt. Die gelbe Mischung wurde in warmes W. eingegossen, einige Min. zum Sieden

erhitzt u. auf dem W.-Bad stehengelassen, bis sich ein gelber Nd. absetzte, Ausbeute an V 74%, aus Nitrobenzol (VIII) blaßgelbe Kristalle, F. 417°; lösl. in lauwärmer konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber Farbe, die langsam in der Kälte bläulich wird u. sich beim Erwärmen wieder aufhellt. — 2.3.1'.8'-Dinaphthylen, 8.9-Benzofluoranthen (IV), C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>. Rohes V wurde mit der 10—12fachen Menge 100%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> langsam auf 155° u. später kurz auf 170° erhitzt, nach dem Abkühlen in viel W. aufgenommen, filtriert u. das grüne Pulver 15 Min. mit Bzl. unter Rückfluß erwärmt, heiß filtriert u. stark eingengt, wobei IV mit 90% Ausbeute erhalten wurde, blaßgelbe Nadeln, F. 215,5—216° (CH<sub>3</sub>COOH, Bzl.); lösl. in A., CH<sub>3</sub>COOH u. Bzl., nicht lösl. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kälte, in der Wärme mit gelbgrüner Farbe lösl., beim Verdünnen dieser Lsg. tritt starke Fluoreszenz auf. Das UV-Spektr. von IV wird angegeben u. mit dem von Perylen verglichen. Das in Bzl. dargestellte Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, ist ohne Pikrinsäureüberschuß in Lsg. nicht beständig; rote Kristalle, F. 160°. — Chinon VI, C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. IV wurde in der Wärme in CH<sub>3</sub>COOH gelöst, 20 Min. mit CrO<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>COOH gekocht, nach 1 Std. in W. eingegossen u. das Prod. abfiltriert, das aus Bzl. kristallisiert u. durch Vakuumsublimation bei 200—210° gereinigt wurde, rote Lamellen, F. 221—223°; wenig lösl. in A. u. Ac., leicht lösl. in CH<sub>3</sub>COOH, Bzl. u. Essigester; lösl. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit dunkelblauer Farbe, die über violett braun wird. Gibt in alkal. Hydrosulfit-Lsg. eine rosarote Küpe. — 1.2.3.4-Dibenzoanthracendiamid-(8.9), C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Die Kondensation von I mit VII gab ein Gemisch des Dinitrils u. des Nitrilamids, von denen das letztere 6 Tage mit alkoh. KOH in der Wärme verseift wurde. Die Mischung wurde in warmes W. eingegossen u. der gelbe Nd. nach dem Abkühlen abfiltriert, aus VIII Mikrokristalle, F. 396°; fluoreszierend leicht bläulich. Durch Ansäuern der alkal. Lsg. wurde ein bräunliches, undefiniertes Prod., F. 200—210°, erhalten. — 1.2.3.4-Dibenzoanthracen (II). Das vorst. Prod. wurde in der Wärme mit 100%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> behandelt, das Prod. in W. aufgenommen u. abzentrifugiert, aus Bzl. lange gelbe Nadeln, F. 173°, schwankt etwas je nach den Vers.-Bedingungen. Pikrat, rote Kristalle, F. 204—206° (Bzl.); dieses gibt mit einigen Tropfen alkoh. NH<sub>3</sub> einen strohgelben Nd., F. 196°, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit violetter Farbe lösl., stimmt mit anderen Angaben für II überein. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 99—103. Jan./Febr. 1948. Paris, Labor. Municipal.) SPAETH. 2950

Ch. Marschalk, *Konstitutionsprobleme in der Reihe des Tetracens*. 2. Mitt. *Halogenierte Derivate des Tetracendachinons*. (1. vgl. C. 1949. I. 1113.) Zum weiteren Beweis dafür, daß die von Postowsky u. Mitarbeitern (C. 1942. I. 1878) erhaltenen Cl-Derivv. von II Antiochinonstruktur haben, wurden chlorierte Derivv. mit Diachinonstruktur dargestellt. II gibt bei Behandlung mit Cl<sub>2</sub> in XVIII in der Kälte ein Additionsprod. VII, das beim Erhitzen unter HCl-Abspaltung in X übergeht. Das Cl-Atom in X ist sehr beweglich, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt in der Kälte langsam, in der Hitze schnell Verseifung zu I ein. CH<sub>3</sub>COOH gibt mit X eine Mischung von I u. VI; letzteres wurde auch aus I direkt erhalten. Farbe u. Absorptionsspektr. von VI sind typ. für ein Antiochinonderiv., so daß bei der Einw. von CH<sub>3</sub>COOH eine Umlagerung eingetreten sein muß. VII oder X reagieren mit XII zu V, das sich als verschied. von IV erwies u. daher Diachinonstruktur besitzen muß. V konnte auch aus I durch Behandlung mit Borsäure u. XII dargestellt werden, so daß I bei der Kondensation mit XII als Diachinon, bei der Rk. mit PCl<sub>5</sub> oder Acetanhydrid als Antiochinon reagiert. Bei der Behandlung von II mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnte unter bestimmten Rk.-Bedingungen ein Prod. erhalten werden, das mit VII isomer war, sich aber als noch unbeständiger erwies. Dieses Prod. gab mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine violette Lsg. von X, ebenso wurde X durch Erhitzen erhalten. Die mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Cl<sub>2</sub> erhaltenen Cl-Additionsprodd. gehen beide bei Behandlung mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Überschuß in XIX bei 120—130° in III über; ohne Lösungsm. im Rohr wird XVI gebildet. Diese Umlagerung ist für die Einw. von SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> spezif., denn mit Cl<sub>2</sub> im Überschuß in der Hitze wurde über ein Zwischenprod., dem wahrscheinlich die Struktur IX zukommt, VIII erhalten, dessen Cl-Atome beweglich sind, da die Hydrolyse mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zunächst XIV u. dann XV lieferte. Durch die Synth. von VIII konnte das von Postowsky ursprünglich behandelte Problem geklärt werden: Von den beiden isomeren Dianiliden hat das violette die Antiochinonstruktur XIII, das blaue die Diachinonstruktur XI, da letzteres aus VIII oder IX dargestellt werden konnte. Die von Postowsky beobachtete Umlagerung der beiden Anilide ineinander bedingt also einen Übergang von der Dia- in die Antioform u. umgekehrt, möglicherweise auf dem Wege einer partiellen Hydrolyse von XI u. XIII zu einem *Monoanilidomonozychinon*, dessen beide mesomere Formen sich mit XII wieder zu XI oder XIII kondensieren können. Dafür spricht die von Postowsky festgestellte Anwesenheit dieses Hydrolyseproduktes. — Die Konst.-Aufklärung der Halogen-tetracenchinone zeigt, daß alle bisher beobachteten direkten Oxydationen von halogenierten Tetracenen zu den Antiochinderivv. führen; die Hypothese einer verschiedenartigen Bindung der beiden Cl-Atome in Dihalogen-tetracenen von Postowsky ist daher



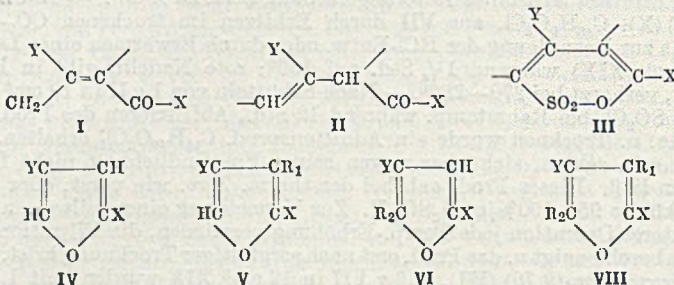
überflüssig. — Die Absorptionsspektren von II u. XVII sowie deren Cl-Derivv. werden graph. dargestellt.

Versuche: *10.12-Dichlor-9.11-dioxo-9.10.11.12-tetrahydrotracen* (VII),  $C_{18}H_{10}O_2Cl_2$ . In die Suspension von 2 g *Tetracendiachinon* (II) in 20 cm<sup>3</sup> Tetrachloräthan (XVIII) wurde nach Kühlung während 4 Std. ein trockener Cl<sub>2</sub>-Strom eingeleitet, bis eine Probe in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine grünlich-gelbe Färbung gab, die langsam rotviolett wurde. Nach Entfernung des Cl<sub>2</sub>-Überschusses mit trockenem CO<sub>2</sub> wurde mit absol. Ae. verd. u. das abfiltrierte Prod. aus Xylol umkrist., schwach gefärbte Prismen, Ausbeute 1,6 g. Beim Erhitzen tritt unter Rotorangefärbung Zers. zu X ein. — *12-Chlortetracenchinon*-(9.11) (X),  $C_{18}H_8O_2Cl$ , aus VII durch Erhitzen im trockenen CO<sub>2</sub>-Strom auf 190—200° bis zur Beendigung der HCl-Entw. oder durch Erwärmen einer Lsg. von VII in Nitrobenzol (XIX) während 1¼ Std. auf 150°; rote Nadeln, gibt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine violette Lsg., verharzt bei 270—280°. — Nach Schütteln von 1 g II in 10 cm<sup>3</sup> trockenem XIX mit 2 g SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemp. während 12 Std., Abfiltrieren des Prod., Waschen mit absol. Ae. u. Trocknen wurde ein Additionsprod.  $C_{18}H_{10}O_2Cl_2$  erhalten, das nicht homogen zu sein schien, sich aber wegen seiner Empfindlichkeit nicht fraktioniert kristallisieren ließ. Dieses Prod. gab bei der therm. Zers. wie vorst. oder durch Eintragen in gekühlte 95—100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> X. Zur Vermeidung einer teilweisen Hydrolyse muß bei letzterer Operation jede Temp.-Erhöhung vermieden, die Filtration nach Eingießen in Eis beschleunigt u. das Prod. erst nach sorgfältiger Trocknung krist. werden. — *12-Chlortetracenchinon*-(9.10) (III), 0,6 g VII in 12 cm<sup>3</sup> XIX wurden mit 1,2 g SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1½ Std. unter SO<sub>2</sub>- u. HCl-Entw. auf 120—125° erwärmt. Nach Verdünnen mit absol. Ae. wurden die gelben Kristalle in möglichst wenig CH<sub>3</sub>COOH gelöst u. durch Zugabe von CrO<sub>3</sub> gereinigt (die Zugabe von CrO<sub>3</sub> ist nicht unbedingt erforderlich u. verändert das Rk.-Prod. nicht, sie erleichtert nur die Reinigung), das schwach graugelb gefärbte Prod. wurde mit einigen Tropfen W. ausgefällt, Nadeln, F. 258° (Pyridin). 1 g des vorst. beschriebenen Dichlorderiv. aus II u. SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gab bei gleicher Behandlung ebenfalls 0,5 g III, während X ein uneinheitliches Prod., F. 238°, lieferte, das VI für eine Mischung von Cl-Derivv. von *Tetracenantiochinon* (XVII) hält. III gibt mit Anilin (XII) *12-Anilidotetracenchinon*-(9.10) (IV), F. 238°, das sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit braungelber Farbe löst, die bei Zugabe einiger Tropfen HCHO blau wird. — *11.12-Dichlortetracenchinon*-(9.10) (XVI), 0,5 g X wurden mit 1,5 cm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3 Std. im Rohr auf 130—140° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwichen SO<sub>2</sub> u. HCl; die erhaltenen hellgelben Nadeln waren XVI, Ausbeute 0,29 g, F. 254° (CH<sub>3</sub>COOH; Xylol), gibt mit VII *11.12-Dianilidotetracenchinon*-(9.10) (XIII), violette Prismen, F. 246°. Daß die Einw. von SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> spezif. ist, wurde durch Vers. mit Cl<sub>2</sub> in Trichlorbenzol bei 180° oder 140—150° oder in XVIII bei 130° bis 140° bewiesen, bei denen Derivv. von II erhalten wurden, die mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> X gaben. Wenn diese Prodd. dagegen mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in XIX bei 125—130° behandelt wurden, wurde III erhalten. — *12-Oxytetracenchinon*-(9.10) (I), durch Behandlung von X mit 90%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> langsam bei Raumtemp., schnell beim Erwärmen auf 70°. — *12-Acetyltetracenchinon*-(9.10) (VI),  $C_{20}H_{12}O_4$ , durch Erhitzen von X in CH<sub>3</sub>COOH in Ggw. von geschmolzenem Na-Acetat u. Ausfällung mit W. oder durch Acetylierung von I, gelbe Kristalle, F. 230° (W.); die sd. CH<sub>3</sub>COOH-Lsg. gibt mit etwas HCl wieder I; ohne Zusatz von Na-Acetat wird aus X ein Gemisch von I u. VI erhalten. Auch absol. wasserfreie XII gibt mit VI infolge Austausch der Acetylgruppe I. — *12-Anilidotetracenchinon*-(9.11) (V),  $C_{24}H_{16}O_2N$ . 0,2 g X u. 2 cm<sup>3</sup> XII wurden 5 Min. auf dem W.-Bad erwärmt; nach dem Verdünnen mit A. wurden 0,2 g V erhalten, rote Kristalle, F. 203—204° (CH<sub>3</sub>COOH); die rotviolette Lsg. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verändert sich nicht durch Zusatz von HCHO. V wurde auch durch Kondensation von I mit XII in Ggw. von Borsäure durch ½-1std. Kochen u. ebenfalls aus VII erhalten. — *12-Dichlor-10-chlor-9.11-dioxo-9.10.11.12-tetrahydrotracen* (IX),  $C_{18}H_8O_2Cl_3$ , durch Einleiten von trockenem Cl<sub>2</sub> in die gekühlte Suspension von 1,2 g X in XIIIIV in Ggw. von etwas J, Entfernung des Cl<sub>2</sub>-Überschusses mit CO<sub>2</sub> u. Ausfällung mit absol. A., Ausbeute 1,1 g, gelbe Kristalle, aus Xylol, F. 215° (Zers.); ist bei Raumtemp. unter Ausschluß von Feuchtigkeit beständig. — *10.12-Dichlortetracenchinon*-(9.11) (VIII),  $C_{18}H_8O_2Cl_2$ , Darst. wie X aus VII, rote Nadeln, F. 265° (Xylol), gibt mit 90%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zunächst *12-Chlor-11-oxytetracenchinon*-(9.10) (XIV) u. bei 130—135° in Ggw. von Borsäure *11.12-Dioxytetracenchinon*-(9.10) (XV). — *10.12-Dianilidotetracenchinon*-(9.11) (XI). 1 Teil VIII oder IX wurde ¼ Std. mit 20 Teilen XII auf dem W.-Bad erwärmt u. das Prod. nach dem Verdünnen mit CH<sub>3</sub>COOH abfiltriert, blaue Prismen mit metall. Reflexion, F. 313° (Pyridin), ident. mit dem von Postowsky aus der Isomerenmischung der Rk. von XII mit XV in Ggw. von Borsäure isolierten blauen Produkt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 777—84. Juli/Aug. 1948.)

George F. Wright und Henry Gilman, *Synthese substituierter Furane*. Zusammenfassender Bericht (Vortrag) über die Herst. substituierter Furane, aufgeteilt nach Rkk. entsprechend dem Charakter des Furans, das wie Butadien, Divinyläther oder als arom. Verb. reagiert. (Ind. Engng. Chem., 40. 1517—22. Aug. 1948.)

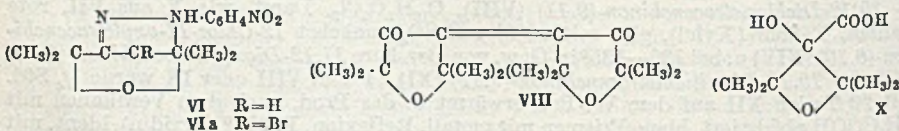
OFFE. 3061

Th. Morel und P. E. Verkade, *Eine neue Methode zur Synthese von Furanderivaten*. 1. Mitt. *Einführung*. Auf Grund der Verss. von W. TREIBS (Ber. dtsh. chem. Ges. 70. [1937.] 85) arbeiteten Vff. eine neue Meth. zur Synth. von *Furanderivv.* aus: Ein Gemisch von 1 Mol. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 2 Mol. Acetanhydrid wirkt auf  $\alpha$ ,  $\beta$ - oder  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesätt.



Ketone (I oder II) mit einer Verzweigung des C-Skeletts in der  $\beta$ -Stellung unter Bldg. von  $\delta$ -Sultonen (III) ein, die 2 konjugierte Doppelbindungen im Heteroring aufweisen. Bei der Pyrolyse von III entstehen SO<sub>2</sub> u. ein *Furanderivat*. Auf diese Weise sind die *Furane* IV—VII zugänglich (X, Y, R<sub>1</sub>, u. R<sub>2</sub> sind KW-stoffreste). Bei V u. VI können 1, bei VII 1 oder 2 Paar benachbarte Substituenten Glieder eines angrenzenden Ringes sein. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 539—44. Sept./Okt. 1948. Delft, Techn. Univ.) LEHMSTEDT. 3061

Henri Richet, *Untersuchungen über die Halogenderivate des Tetramethylketohydrofurans*. Vf. beschreibt Verbesserungen der Darst. von *2.5-Dimethylhexin-(3)-diol-(2.5)* (I) (vgl. F. P. 860 185; C. 1941. I. 3003) durch Kondensation von Acetylen mit Acetacetone u. Methylal in Ggw. von KOH. Dabei wurden Dehydratisierungsmittel wie Na, CaH<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt; am besten bewährte sich Zugabe von 30% NaOH. I geht in wss. Lsg. in Ggw. von HgSO<sub>4</sub> in *2.5-Dimethyl-2.5-epoxyhexanon-(3)* (II) über. Eigg. u. Rkk. von II u. seiner Halogenderivv. sind Hauptgegenstand der vorliegenden Untersuchung. Dargestellt wurden die *4-Monobromverb.* (III), die *4.4-Dibromverb.* (IV) u. die *4-Monochlorverb.* (V) von II; jodierte Derivv. u. die Dichlorverb. konnten nicht erhalten werden. III, IV u. V geben nur schwierig Ketonderivv., mit p-Nitrophenylhydrazin erfolgt bei den bromierten Derivv. Weiterkondensation am Br-Atom zu VI bzw. VIIa. — Einwrkg. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr oder Mg u. einer Spur C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br in Ae. führt bei III u. IV zu Enthaloogenierung unter Bldg. von II bzw. III, daneben tritt zum Teil Substitution des Br durch Äthyl zu *2.5-Dimethyl-2.5-epoxy-4-äthylhexanon-(3)* bzw. *2.5-Dimethyl-2.5-epoxy-4-äthyl-4-bromhexanon-(3)* (VII) ein. V reagiert bei der Rk. wie II u. in der Ketoform. Bei Verseifung von III mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder KOH erfolgte zum Teil Abspaltung von HBr u. Dimerisierung der Mol.-Reste zu VIII, zum Teil Disproportionierung des prim. entstandenen Ketoalkohols zu II u. *2.5-Dimethyl-2.5-epoxy-3.4-dioxohecan* (IX), das auch durch SeO<sub>2</sub>-Oxydation von II erhalten wurde. Theoret. Überlegungen des Vf. über die Beweglichkeit des Br-Atoms in der Enolform von III erklären das Verhalten. IV wird durch CaCO<sub>3</sub> nur unter Druck in geringer Ausbeute zu IX verseift, unter Wrkg. von KOH entsteht aus IV wie auch aus X durch Benzilsäureumlagerung X, dessen Struktur als 2.4-Epoxyverb. durch Messung der magnet. Suszeptibilität ( $\lambda = 105,2$ ) u. Pyrolyse zwischen 120° u. 450° zu Aceton u. Dimethylbrenztraubensäure bewiesen wird. —

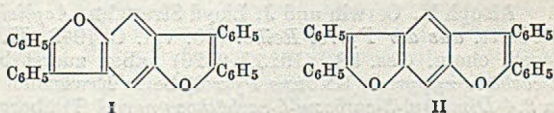


Versuche: *2.5-Dimethylhexin-(3)-diol-(2.5)* (I), aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. Aceton in Methylol bei +5° unter Wrkg. von KOH u. 30% NaOH, neben wenig *3-Methylbutin-(1)-ol-(3)* (Ia) u. Eingießen in Eis, Reinigung am besten durch Abdest. von Ia u. Auskristallisieren

des Rückstandes. Bei  $-5^{\circ}$  bildet sich in der Hauptsache Ia. — 2.5-Dimethyl-2.5-epoxyhexanon-(3) (II),  $C_8H_{14}O_2$ , Kp. 149 $^{\circ}$ . — III,  $C_8H_{13}O_2Br$ , aus äquimol. Mengen II u.  $Br_2$  unter Kühlung mit Eis, Kp.<sub>760</sub> 197,5 $^{\circ}$ , Kp.<sub>25</sub> 106 $^{\circ}$ , Kp.<sub>18</sub> 90 $^{\circ}$ ,  $n_D^{10}$  1,4730,  $D_4^{10}$  1,315, raucht u. verfärbt sich in der Luft; Semicarbazon  $C_8H_{16}O_2N_3Br$  (in der Arbeit angegeben  $C_8H_{18}O_5N_2Br$ ), Zers. 280—300 $^{\circ}$ ; VI,  $C_{14}H_{17}O_3N_3$ , F. 290 $^{\circ}$  (Zers.). — IV,  $C_8H_{12}O_2Br_2$ , aus II u. der berechneten Menge  $Br_2$  auf dem W.-Bad, campherartig riechende Kristalle aus Pae., F. 52 $^{\circ}$ , Semicarbazon  $C_8H_{15}O_2N_3Br_2$  (Arbeit:  $C_8H_{15}O_2N_2Br_2$ ) Zers. 280—300 $^{\circ}$ , VIa,  $C_{14}H_{16}O_3N_3Br$ , F. 310 $^{\circ}$  (Zers.). — V,  $C_8H_{13}O_2Cl$ , aus II in  $CCl_4$  u.  $Cl_2$  bei n. Temp. in Ggw. von wenig  $Br_2$ , Kp.<sub>760</sub> 184,5 $^{\circ}$ ,  $n_D^{18}$  1,447,  $D_{18}$  1,0925; 2.5-Dimethyl-3-äthyl-2.5-epoxy-4-monochlorhexanol-(3),  $C_{10}H_{16}O_2Cl$ , aus V u.  $C_2H_5MgBr$ , F. 103—105 $^{\circ}$ . — 2.5-Dimethyl-2.5-epoxy-4-äthyl-4-bromhexanon(3). — VII,  $C_{10}H_{17}O_2Br$ , Kp.<sub>18</sub> 105—107 $^{\circ}$ ,  $n_D^{11}$  1,4740,  $D_{10}$  1,318. — 2.5-Dimethyl-3-äthyl-2.5-epoxyhexanol-(3) (IIa),  $C_{10}H_{20}O_2$ , aus II u.  $C_2H_5MgBr$ , Kp.<sub>12</sub> 82 $^{\circ}$ ,  $n_D^{10}$  1,4495,  $D_{10}$  0,9818. — VIII,  $C_{16}H_{24}O_4$ , gelbe Kristalle, F. 137,5 $^{\circ}$ . — 2.5-Dimethyl-2.5-epoxy-4-aminohexanon-(3), in geringer Ausbeute bei Rk. von III mit  $NaNH_2$ , F. 78 $^{\circ}$ . — 2.4-Dimethyl-2.4-epoxypentanol-(3)-carbonsäure-(3) (X),  $C_8H_{14}O_3$ , aus IV u. überschüss. 30—40%ig. KOH, oder aus IX u. konz. KOH, F. 123—124 $^{\circ}$ , Methylester, Kp.<sub>12</sub> 104 $^{\circ}$ , F. 40 $^{\circ}$ . — Monoxim von IX,  $C_8H_{15}O_3N$ , aus II nach OLIVIER (Bull. Soc. Chem. 51. [1932.] 99), gelbe Kristalle, F. 167—170 $^{\circ}$  (Zers.), wird am besten durch 25—50%ig.  $H_2SO_4$  hydrolysiert, Dioxim von IX, Zers. 245 $^{\circ}$ . — 2.5-Dimethyl-2.5-epoxy-4.4-dicyanhexanon-(3),  $C_{10}H_{12}O_2N_2$ , aus IV u. KCN am Rückfluß, F. 134 $^{\circ}$ . — 2.5-Dimethyl-2.5-epoxy-4-cyanhexanon-(3) (XI),  $C_9H_{13}O_2N$ , aus III u. KCN in absol. A., Kp.<sub>38</sub> 108 $^{\circ}$ , Kp.<sub>18</sub> 90 $^{\circ}$ , Kp.<sub>13</sub> 81 $^{\circ}$ ,  $n_D^{13}$  1,4451,  $D_{13}$  1,1271; Oxim beginnende Zers. 80 $^{\circ}$ , F.  $\sim$  110 $^{\circ}$ . — 2.5-Dimethyl-2.5-epoxy-4-aminomethylhexanon-(3) (im Original -3-aminohexanon-4) (XII), aus XI durch Hydrierung in absol. A. in Ggw. von RANEY-Ni, aus  $CCl_4$ , F. 80 $^{\circ}$ , Oxim F.  $\sim$  175 $^{\circ}$ , daneben entsteht der entsprechende Aminoalkohol u. das dimere sek. Amin (XIIa). Bei Red. von XI mit Zn u. HCl ist XIIIa Hauptprod., mit Na u. A. entstehen Tetramethyloxyhydrofuran, Kp.<sub>11-14</sub> 90—100 $^{\circ}$  neben XII u. XIIa. Durch Hydrolyse von XI mit HCl u. Neutralisation wird das Na-Salz der  $\beta$ -Ketosäure  $C_8H_{11}O_4$  (löslich in Ae.) in geringer Ausbeute erhalten. — Cyanhydrin von II,  $C_8H_{15}O_2N$ , aus II u. wasserfreier HCN in Ggw. von KCN, aus A. F. 77 $^{\circ}$ ; Amid,  $C_9H_{17}O_3N$ , aus der vorst. Verb. mit konz.  $H_2SO_4$ , aus Bzl. F. 103 $^{\circ}$ . — Verss. zur katalyt. Hydrierung von II sind beschrieben, die Ausbeuten an dem entsprechenden Hexanol sind schlecht. — Die RAMAN-Spektren von II, III, IV, V, XI, IIa u. 2.5-Dimethyl-2.5-epoxy-3-acetoxyhexanon sind angegeben. (Ann. Chimie [12] 3. 317—54. Mai/Juni 1948. École Normale Supérieure.) KRÉSZÉ. 3061

R. J. W. Le Fèvre, C. R. Taylor und R. N. Whittam, Die Kondensation von Benzoin mit Hydrochinon oder Resorcin. Bisher war es fraglich, ob das p- oder m-Benzotetra-phenyläthylfuran (I oder II), die aus Hydrochinon oder Resorcin durch Kondensation mit Benzoin in Ggw. von 73%ig.

$H_2SO_4$  entstehen, linear oder angular anneliert sind. Die Dipolmomente, welche in Bzl. gemessen wurden, sind für I < 0,5 D u. für II 1,65 D, woraus auf linearen Bau von I u. II zu schließen ist. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1992. Nov. Sidney, Univ.) LEHMSTEDT. 3061



Souren Avakian, Jack Moss und Gustav J. Martin, Die Synthese und die mikrobiologischen Eigenschaften von  $\beta$ -[2-Benzothienyl]- $\alpha$ -aminopropionsäure. Zur Unters. der das Wachstum von Coli- u. Typhusbazillen hemmenden Eig. wurde  $\beta$ -[2-Benzothienyl]- $\alpha$ -aminopropionsäure (III) synthetisiert. Die Prüfung der biol. Wirksamkeit von III an Lactobacillus arabinosus nach WOOLEY u. SEBRELL, (C. 1946. II. 474) bzw. SNELL u. WRIGHT (C. 1942. II. 2048) ergab, daß III weniger hemmend ist als das von ANDERSON beschriebene 5-Methyl-d.l-tryptophan (vgl. Science [Washington] 101. [1945.] 565).

Versuche: 2-Chlormethylbenzothiophen (I),  $C_9H_7ClS$ , F. 44—45 $^{\circ}$  (aus Pae.), Kp.<sub>5</sub> 129—131 $^{\circ}$ , aus Benzothiophen u. 40%ig. Formalin + HCl-Gas unter guter Kühlung bei 25—10 $^{\circ}$ . —  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\alpha$ -formylamido- $\beta$ -[2-Benzothienyl]-propionsäureäthylester (II),  $C_{17}H_{19}O_5NS$ , F. 106—107 $^{\circ}$  (aus Bzl. + A.-Ac.), aus I mit Formylaminomalonsäureäthylester (vgl. GALAT, C. 1947. 1748) u. Na-Alkoholat unter Rückfluß. —  $\beta$ -[2-Benzothienyl]- $\alpha$ -aminopropionsäure (III),  $C_{11}H_{11}O_2NS$ , F. 279—280 $^{\circ}$ , aus II mit konz. HCl unter Rückfluß u. Neutralisation mit wss.  $NH_3$ . — Best. des Angriffspunktes der Chlormethylgruppe in I durch Überführung in das Nitril u. die Säure. Vgl. mit der von CROOK u. DAVIES hergestellten Benzothiophen-2-essigsäure (V) (C. 1938. I. 2180). 2-Benzothiophenacetonitril (IV),  $C_{10}H_7NS$ , Kp.<sub>0.2</sub> 124—126 $^{\circ}$ ,

F. 66—67° (aus Bzl. + PAc.) aus I in A. durch langsames Zugeben von wss. KCN u. Erhitzen. *Benzothiophen-2-essigsäure V*, F. 108—109° (aus verd. A.) bei der Verseifung von IV mit KOH in verd. Alkohol. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3075—76. Sept. 1948. Philadelphia 44, Pa., The National Drug Co., Res. Labor.) ZOPFF. 3071

Jean Roche und Raymond Michel, *Wirkung von Jod auf proteingebundenes und freies Tryptophan*. Während es schon PAULY (C. 1910. II. 739) nicht gelungen war, freies Tryptophan (I) zu jodieren, findet sich in der Literatur (u. a. MUVS, COONS u. SALTER sowie ABELIN) der Hinweis, daß I bei der Jodierung der Proteine beteiligt sei. Da andererseits bekannt war, daß mit fortschreitender Jodierung — auch unter den verschiedenartigsten Bedingungen — der I-Geh. der Proteine sinkt, wurde die Abhängigkeit des I-Geh. vom Jodierungsgrad u. die Wrkg. von J auf freies I untersucht. Zur I-Best. diente eine Modifikation der Meth. von LUGG (C. 1937. II. 3633), die bei einem I-Geh. von 0,5% u. darüber eine 5%ig. Genauigkeit zuließ. — Das Ausmaß des I-Schwundes zeigte sich vom verwendeten Protein (*Casein*, *Thyreoglobulin* u. v. von der Jodierungsmeth. abhängig. Bei der Dejodierung solcher Präpp. mit Na-Stannit (nach BRAND u. KASSELL, C. 1940. I. 1880) wurde kein I freigesetzt, obgleich unter entsprechenden Bedingungen aus dem Dijodtyrosin des Proteins Monojodtyrosin bzw. Tyrosin frei wird. Das spricht gegen das Vorhandensein von jodhaltigen Derivv. im Protein. — Bei der Jodierung von freiem I traten weder bei neutraler noch bei schwach alkal. Rk. J-Derivv. von I auf, sondern das gesamte J wurde ohne Zwischenstufe zu HJ reduziert. Daraus kann geschlossen werden, daß auch im Protein I durch J oxydiert wird. *Tyrosin* u. *Histidin* sind demnach die einzigen Aminosäuren, deren J-Derivv. nach der Jodierung in erheblichem Maße in Proteinen vorkommen. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 97—103. Jan. 1948. Marseille, Fac. de Méd. et de Pharm., Labor. Chim. biol.) PETERS. 3081

W. R. Fearon, *Tryptochrom, ein Pigment, das sich vom Tryptophan ableitet*. Bei Behandlung einer sehr verd. Lsg. von Tryptophan (I) in 60—80%ig. Essigsäure mit K-Jodat, Hypochlorit, Bromat oder freiem Br bildet sich eine violette Färbung von intensiv grünlichoranger Fluorescenz aus. Das entstandene Pigment kann mit Isobutylalkohol oder Chlf. extrahiert werden, es zeigt in letzterem eine scharfe Absorptionsbande bei 565—555 m $\mu$ , eine schwache bei 520—515 m $\mu$ . Für das Pigment wird der Name „Tryptochrom“ vorgeschlagen. Nach Kristallisation aus Chlf.-Leichtbenzin zeigt die Verb. folgende Zus.: C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Zur Rk. ist die Anwesenheit der freien  $\alpha$ -Aminogruppe des I erforderlich, desgleichen ein unsubstituiertes  $\alpha$ -C-Atom im Pyrrolring. Red. in Essigsäure mit Mg oder Zn liefert ein Leukoprod., das an der Luft sich zum Pigment reoxydiert. Aus den Vers.-Ergebnissen wird geschlossen, daß das Pigment ein Indirubinoidderiv. darstellt. (Nature [London] 162. 338. 28/8. 1948. Dublin, Trinity Coll., Dep. of Biochem.) SCHORMÜLLER. 3081

Alolph H. Corwin und J. Lloyd Straughn, *Acylierung von Pyrrolcarbonsäureestern*. 21. Mitt. aus der Pyrrol-Reihe. (20. vgl. C. 1948. II. 597.) FISCHER u. WALACH (Ber. dtsh. chem. Ges. 58. [1925.] 2820) haben zuerst beobachtet, daß 2.4-Dimethyl-3.5-dicarbäthoxyppyrol (KNORRS Pyrrol) beim Erwärmen in konz. oder rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 2.4-Dimethyl-3-carboxy-5-carbäthoxyppyrol (I) übergeht u. die Rk. als eine Verseifung angesehen. Die Vff. haben entsprechende Verss. an ähnlichen Pyrrolen unter Abwandlung der Substituenten u. ihrer Stellungen vorgenommen u. sind dabei zu dem Schluß gekommen, daß es sich bei diesen Rkk. um eine der von TREFFERS u. HAMMETT (C. 1938. I. 565) beschriebenen Acylierungen handelt. Die Ggw. der Acylenen verrät sich durch die Gefrierpunktniedrigung in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die nach NEWMAN, KUIVILA u. GARRETT (C. 1945. II. 769) maximal den VAN'T HOFFSchen „i Faktor“ 5 annehmen kann (vorhanden Schwefelsäuremonoester, Acylien, 2 Bisulfationen u. ein Hydroxoniumion). Die vorliegenden Verss., die zu unvollständigem Umsatz führen, zeigen „i“-Werte um 3,5. Entsprechend führt Zusatz von Methanol bei der Darst. von I nur zu 33%ig. Ausbeute an Methyl ester. Bei der Deutung der Versuchsergebnisse werden verschied. von den Substituenten u. dem Pyrrol-N ausgehende Effekte unterschieden. Die bevorzugt in  $\beta$ -Stellung eintretende u. durch Steigerung der Elektronendichte begünstigte Acylierung wird durch benachbarte Methylgruppen gesteigert, durch Carbäthoxy- u. Carboxylgruppen gehemmt. Das schwach bas. Pyrrol-N fördert durch Abgabe von Elektronen die Bldg. von Acylien, wird jedoch bei Häufung der Alkylsubstituenten so stark bas., daß Salzbdg. eintritt. Endlich kann statt der Acylierung Sulfurierung eintreten.

Versuche: Methyl ester von 2.4-Dimethyl-3-carboxy-5-carbäthoxyppyrol (I) durch Auflösen von KNORR-Pyrrol in 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. langsamen Zusatz von wasserfreiem Methanol. F. 131° (aus verd. A.). (Ausbeute) 33%. — 2-Carbomethoxy-3-carbäthoxy-4-

*methyl-5-carboxypyrrrol* durch Behandeln von 2-Carbomethoxy-3.5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrrol mit 20%ig. Oleum bei 50° unter Ausschluß von Feuchtigkeit u. Aufarbeitung (auch der folgenden Verb.) durch Aufgießen auf Eis. F. 204—205° (aus verd. Aceton oder Aceton + Hexan), 91%. — 2.5-Dicarboxy-3-carbäthoxy-4-methylpyrrrol, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N, bei Einw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 2-Carboxy-3.5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrrol bei 95—100° oder mit 20%ig. rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 75°. F. 245—247° (Zers.). 80—85%. — 2.5-Dicarboxy-3-carbomethoxy-4-methylpyrrrol, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N, aus 2-Carboxy-3-carbomethoxy-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrrol mit 20%ig. rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. F. 243° (Zers.). — 2-Carbäthoxy-3-methyl-4-carboxypyrrrol (II), C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, aus 3.5-Dicarbäthoxy-4-methylpyrrrol mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 35°, Nadeln vom F. 240° (Zers.; aus verd. A.). Keine Veränderung beim Stehen in 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Charakterisierung von II durch Decarboxylierung zu 2-Carbäthoxy-3-methylpyrrrol beim Erhitzen in Glycerin u. nachfolgender Dest., F. 56° (aus verd. A.). — 2.3-Dimethyl-4.5-dicarbäthoxy-pyrrrol (III), durch Veresterung von 2.3-Dimethyl-4-carbäthoxy-5-carboxypyrrrol mit absol. A. u. HCl, F. 110—111° (aus verd. A.). Bei Behandlung von III mit konz. oder rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird unverändert Ausgangsmaterial zurückerhalten. Ebenso bei 2.4.5-Trimethyl-3-carbäthoxy-pyrrrol. Ebenso bleibt 2-Carbomethoxy-3-carbäthoxy-4-methylpyrrrol in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unverändert, unterliegt aber in rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der Sulfurierung. Bei der nicht weiter untersuchten Verb. vom F. 130—131° (aus wenig W.) handelt es sich vermutlich um das in 5-Stellung sulfurierte Derivat. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2968—70. Sept. 1948. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Chem. Labor.) ZOPFF. 3081

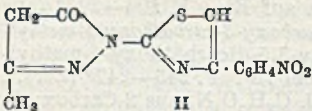
Albert Dunet und Antoine Willemart, *Aminophthalid und Oxyphthalimid*. Das von RACIN (Liebigs Ann. Chem. 239. [1887.] 91) u. TCHERNIAC (J. chem. Soc. [London] 109. [1916.] 1241) dargestellte *Aminophthalid* (F. 178°) ist mit dem von REISSERT erstmalig dargestellten *Oxyphthalimidin* (I) (F. 178°) (C. 1948. II. 1301 u. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. [1948.] 887) identisch. Aus diesen Arbeiten zur Nachprüfung ergab sich die Darst. von *Phthalazonen* u. *N-substituierten Oxyphthalimidin*. —

Versuche: Die Prodd. aus der Nacharbeit der obenverhännten alten Arbeiten ergaben keine F.-Depression mit Oxyphthalimidin (I). — *Phthalazon*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>, F. 184, 5° (aus W.): Nach der Meth. von TEPPEMA (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 42. [1923.] 30) aus 7,45 g I in 25 cm<sup>3</sup> W. u. 10 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat (50%ig) Nadeln, 85 (% Ausbeute). — *Phenylphthalazon*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, F. 105° (aus A.) wie oben, jedoch mit Phenylhydrazin, Lösungsm. Anisol; 58%. Keine F.-Depression mit dem Prod. aus o-Phthalsäurealdehyd u. Phenylhydrazin. — *N-Methyl-* u. *N-Äthoxyphthalimidin*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N (II) F. 131° u. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (III) F. 100°: Nach RACIN kleinere Ausbeuten als nach TCHERNIAC; II, 30%, III, 65%. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1081—83. Nov./Dez. 1948. Paris, École Nationale Supérieure de Chimie, Labor. f. organ. Chem.) ROTTER. 3081

M. Sulzbacher, E. Bergmann und F. R. Pariser, *Herstellung einiger cyclischer Acetale*. Äthylenglykol (I) bildet mit Aldehyden oder Ketonen *cyclische Acetale* (1.3-Dioxolone) (II), die wegen möglicher Hydrolyse zu I-Monoalkyläthern von Interesse sind. Das Rk.-Gemisch wurde in Ggw. von etwas p-Toluolsulfonsäure als Katalysator mit Bzl. azeotrop dest.; aus dem überdest. W. ließ sich die Größe des Umsatzes ersehen. Nach der Rk. wurde mit verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder MgCO<sub>3</sub> behandelt u. dann fraktioniert. Vff. stellten II (teils bekannt; viele Literaturhinweise) aus folgenden Carbonylverb. her (in Klammern Ausbeuten u. Rk.-Zeiten): *Heptaldehyd* C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (81%, 2,5 Std.), Kp.<sub>20</sub> 94°, D.<sub>4</sub><sup>19,5</sup> 0,9077, n<sub>D</sub><sup>19,5</sup> 1,43060. — *Benzaldehyd* (III) C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (82,7, 2,5), Kp.<sub>10</sub> 101°, D.<sub>4</sub><sup>19,5</sup> 1,1156, n<sub>D</sub><sup>19,5</sup> 1,52696. — *4-Methoxy-III* C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (84,4, 3,25), Kp.<sub>17</sub> 158—160°, D.<sub>4</sub><sup>18,5</sup> 1,1776, n<sub>D</sub><sup>18,5</sup> 1,53622. — *2-Chlor-III* C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl (83,5, 1), Kp.<sub>16</sub> 150—152°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2639, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,2631. — *Methylisobutyrylketon* C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (84,4), Kp.<sub>10</sub> 48°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,908, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4180. — *Mesityloxid* C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (66, 9, 3,5), Kp.<sub>760</sub> 156°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9471, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,43963. — *Pinakolon* C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (80,5, 4,5), Kp.<sub>760</sub> 139°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9239, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,42356. — *Cyclohexanon* (IV) C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (84,5 1,5), Kp.<sub>10</sub> 65°, D.<sub>4</sub><sup>21</sup> 1,026, n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,4580. — *2-Methyl-IV* C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (83,3, 1,4), Kp.<sub>15</sub> 82°, D.<sub>4</sub><sup>19,5</sup> 1,0000, n<sub>D</sub><sup>19,5</sup> 1,45579. — *Acetophenon* C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (85,3 3,5), Kp.<sub>30</sub> 110°. — *Methylbenzylketon* C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (78,5, 1,5), Kp.<sub>40</sub> 133—134°, D.<sub>4</sub><sup>19,5</sup> 1,0520, n<sub>D</sub><sup>19,5</sup> 1,51028. — *Benzophenon* C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (81,4, 5), Kp.<sub>10</sub> 168°, D.<sub>4</sub><sup>19,5</sup> 1,1794, n<sub>D</sub><sup>19,5</sup> 1,59013. — *Dibenzylketon* C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (85,8, 1,15), Kp.<sub>18</sub> 200—202°, F. 69° (aus Methanol). — II sind meist farblose Fl.; ihre Mol.-Refraktionen stimmen mit den berechneten gut überein. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2827—28. Aug. 1948. Rehovoth, Pal., Daniel Sieff Res. Inst., u. London, Grosvenor Labor.) LEHMSTEDT. 3102

Torsten Ekstrand, *Methylpyrazolonthiocarbamid und aromatische Halogenketone*. 3-Methylpyrazolon-(5)-1-thiocarbamid (I) gibt mit n-Nitrophenacylbromid (V), wie erwartet, II; mit Phenacylchlorid (IV) wurde dagegen keine Thiazolverb. erhalten,

sondern III. Die gleiche Rk. wurde auch von VI gegeben. Da aus der Mutterlauge kein Methylpyrazolon isoliert werden konnte, muß eine Aufspaltung des Ringes eingetreten sein.



Versuche: II,  $C_{13}H_{10}O_3N_4S$ . 5 g I u. 8 g V wurden 30 Min. in A. zum Sieden erhitzt. Nach Stehen über Nacht bei 0° wurden 8 g II erhalten, F. 235—236° (A.). — *Phenacylrhodanid* (III),  $C_9H_7ONS$ . 5 g I u. 5 g IV in A. wurden 4 Std. auf dem W.-Bad

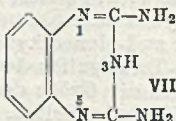
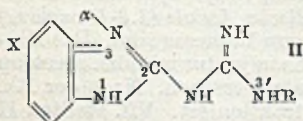
erwärmt. Nach Einengen u. Kühlen wurden 5 g III erhalten, F. 72—73° (Pac.). — *Desylrhodanid*,  $C_9H_{11}ONS$ , wie vorst. aus 5 g I u. 7,5 g Desylchlorid (VI), Ausbeute 5,7 g, F. 110° (A.-W.). (Acta chem. scand. 2. 294—95. 1948. Södertälje, Astra, Central Labor.)

SPAETH. 3122

M. V. Bhatt, B. H. Iyer und P. C. Guha, *2-Thiol-4.5-diphenylimidazol* *derivate*. Vff. stellen eine Anzahl substituierter *2-Thiol-4.5-diphenylimidazole* dar, die sie entweder durch Schmelzen von Benzoin mit Thioharnstoff u. substituierten Thioharnstoffen (Methode 1) oder durch Behandeln der 2-Mercapto-4.5-diphenylimidazole mit Halogenderivv. in A. (Methode 2) erhalten. Es werden beschrieben: Nach Methode 1: *2-Mercapto-1-[o-tolyl]-4.5-diphenylimidazol*, F. 288—289° (Zers.); *2-Mercapto-1-[p-tolyl]-*, F. 319—320° (Zers.); *2-Mercapto-1-[p-methoxyphenyl]-*, F. 297° (Zers.); *2-Mercapto-1-[p-nitrophenyl]-*, F. 284° (Zers.); *p-Phenylen-bis-1-[2-mercapto-4.5-diphenylimidazol]*, schm. nicht bis 340°. Nach Methode 2: *2-Propylthio-4.5-diphenylimidazol*, F. 174°; *2-Allylthio-*, F. 181—182°; *2-Acetylthio-*, F. 150—151°; *2-[β-Oxyäthylthio]-*, F. 167°; *2-Benzylthio-*, F. 185—186°; *2-[p-Nitrophenylthio]-*, F. 209°; *2-[2.4.6-Trinitrophenyl]-thio-*, F. 186° (Zers.); *2-Thio-4.5-diphenylimidazol-2-essigsäure*, F. 216°; *2-Acetylthio-1.4.5-triphenylimidazol*, F. 153—154°; *2-[4-Dinitrophenylthio]-1.4.5-triphenylimidazol*, F. 199—200°; *2-[2.4.6-Trinitrophenylthio]-1.4.5-triphenylimidazol*, F. 205—206° (Zers.); *2-[2.4-Dinitrophenylthio]-1-p-tolyl-3.5-diphenylimidazol*, F. 233°; *2-Benzylthio-1-p-tolyl-4.5-diphenylimidazol*, F. 191°; *2-Benzylthio-1-p-methoxyphenyl-4.5-diphenylimidazol*, F. 191—192°; *2-[2.4.6-Trinitrophenylthio]-1-p-methoxyphenyl-4.5-diphenylimidazol*, F. 168° (Zers.). (Current Sci. 17. 184—85. Juni 1948. Bangalore, Indian Inst. of Science, Org. Chem. Labor.)

AROLD. 3122

F. E. King, R. M. Acheson und P. C. Sponsley, *Benzimidazolanaloge des Paludrins*. Da Paludrin (I) möglicherweise nicht selbst, sondern ein Umwandlungsprod. von ihm auf Malariaerreger wirkt, wurden Derivv. des *2-(N<sup>3</sup>-Isopropylguanidino)-benzimidazols* (II) u. *2-Guanidinobenzimidazols* (III) synthetisiert. II [X = Cl, R = —CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] unterscheidet sich von I nur durch Ersatz der Bindung a durch 2 H-Atome. Die neuen Verb. sind zwar nicht tox. als I, haben aber keine Antimalariawrk. bei *Plasmodium gallinaceum*. Bei *P. relictum* wirken nur die *5.6-Dichlorderivv.* etwas plasmodicid. — Die Synthesen erfolgten durch Einwrkg. von o-Phenylendiaminen auf



Versuche: Ein Gemisch aus 2,16 g V, 1,68 g IV, 4 cm<sup>3</sup> konz. HCl u. 15 cm<sup>3</sup> W. wurde 1 Std. rückfließend erhitzt. Beim Alkalisieren fielen 2,3 g III aus, blaßbraungelbe Tafeln oder farblose Nadeln, F. 245° (Zers.); *Nitrat*,  $C_8H_9N_5 \cdot HNO_3$ , Nadeln aus W., F. 228° (Zers., Literatur 216°); *Pikrat*,  $C_8H_9N_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$ , gelbe Nadeln aus W., F. 264—265° (Zers.); *Dihydrochlorid*,  $C_8H_9N_5 \cdot 2HCl \cdot H_2O$ , aus A.-Ae. u. etwas konz. HCl, Nadelchen, die bald in *Bipyramiden* übergehen, F. 237° (Zers.). — 13,5 g 4-Chlor-V-dihydrochlorid wurden mit 5,38 g IV in 75 cm<sup>3</sup> kochendem W. in Leuchtgasatmosphäre kondensiert. Durch Alkali fielen 5 g *5-Chlor-III*,  $C_8H_8N_5Cl$  aus, blaßgelbe Würfel aus W., bei 140° getrocknet, F. 207° (Zers.); *Dihydrochlorid*,  $C_8H_8N_5 \cdot 2HCl$ , aus n-Propanol (VIII)-HCl farblose Prismen, F. 211° (Zers.); *Pikrat*,  $C_8H_8N_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$ , aus viel W. gelbe Nadelchen. — Aus 7 g 4-Methoxy-V u. 2,8 g IV in W. 3,5 g *5-Methoxy-III*,  $C_8H_{11}ON_5$ , blaßgelbbraune Prismen aus W., F. 203° (Zers.); *Dihydrochlorid*,  $C_8H_{11}O \cdot 2HCl$ , farblose Nadelchen aus VIII-HCl, F. 219—220° (Zers.); *Pikrat*,  $C_8H_{11}ON_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$ , orangefarbiges Pulver, F. 258—259° (Zers.), Sintern ab 254°. — 3,8 g 3-Nitro-4-aminotoluol wurde in Methanol (IX) über RANEY-Ni red. u. das Filtrat in 5 cm<sup>3</sup> konz. HCl gegossen. Das durch Vakuumverdampfung erhaltene Dihydrochlorid wurde mit 2,1 g IV u. 15 cm<sup>3</sup> W. 45 Min. gekocht. Das durch Alkali ausgefällte harzige Prod. überführte man in das *5-Methyl-III-Pikrat*,  $C_9H_{11}N_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$  (6 g), orange Nadeln aus wss. A., F. 264°

(Zers., Verfärbung bei 240°); *Dihydrochlorid*,  $C_9H_{11}N_5 \cdot 2HCl$  aus dem *Pikrat* in VIII-HCl, farblose Prismen, F. 228—229° (Zers.). — 3,38 g 4,5-Dimethoxy-V-dihydrochlorid, 1,2 g IV u. 10 cm<sup>3</sup> W. gaben bei 1-std. Erhitzen eine tiefrote Lsg., die mit Kohle entfärbt wurde; 2,7 g 5,6-Dimethoxy-III-hydrochlorid,  $C_{10}H_{13}O_2N_5 \cdot HCl \cdot H_2O$ , Prismen aus W., F. 285° (Zers.);  $C_{10}H_{13}O_2N_5 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  nach Trocknen im Vakuum bei 120°. Die *Base*  $C_{10}H_{13}O_2N_5 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  (über  $P_2O_5$  getrocknet), irreguläre Prismen aus W., F. 163° (Zers.),  $C_{10}H_{13}O_2N_5$  (Vakuum, 120°); *Pikrat*  $C_{16}H_{19}O_2N_5 \cdot C_6H_5O_7N_3 \cdot H_2O$  (100°, Vakuum), aus wss. A. orange Nadeln, F. 280° (Zers.), verlor im Vakuum bei 120°  $\frac{1}{2}H_2O$ . — 4,75 g 1,2-Dichlor-4,5-dinitrobenzol wurden in 20 cm<sup>3</sup> IX mit RANEX-Ni bei 2—3 at hydriert, filtriert u. in 4,4 cm<sup>3</sup> konz. HCl gegossen. Nach Verdampfen im Vakuum wurden 1,68 g IV u. 12 cm<sup>3</sup> W. zugefügt, 10 Min. gekocht u. 50 Min. auf dem Dampfbad nach-erhitzt; 3,9 g 5,6-Dichlor-III-hydrochlorid,  $C_8H_7N_5Cl_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ , Nadeln aus W., F. 287 bis 290° (Zers.); 5,6-Dichlor-III,  $C_8H_7N_5Cl_2$  (Vakuum, 100°), blaßbraune Nadeln aus W., F. 244° (Zers.); *Pikrat*,  $C_8H_7N_5Cl_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ , aus wss. A. gelbe Prismen, F. 319° (Zers.). — Das Diamin aus 5-Nitro-4-amino-o-xytol gab beim Erhitzen mit HCl u. 1,42 g IV 3 g 5,6-Dimethyl-III-hydrochlorid,  $C_{10}H_{13}N_5 \cdot HCl \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , hellbraune Prismen aus W., F. 265° (Zers.); 5,6-Dimethyl-III,  $C_{10}H_{13}N_5 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  (100°, Vakuum), aus wss. A. rehbraune Nadeln, F. 191°; *Pikrat*,  $C_{10}H_{13}N_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$ , ziegelrote Prismen aus wss. A., F. 258—259° (Zers.). — 4,2 g IV reagierten auf dem Dampfbad heftig mit 4 cm<sup>3</sup> 98—100%ig. HCOOH (CO-Entw.), u. nach einigen Min. erstarrte die Fl. zu *Guanylharnstoffformiat*,  $C_2H_6ON_4 \cdot HCO_2H$ , aus W. 4 g Prismen, F. 170° (Zers.); *Pikrat*,  $C_2H_6ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$ , gelbe Prismen aus W., Zers. über 250°. — 5 g Na-VI u. 4,8 g  $(CH_3)_2CH-NH_2 \cdot HCl$  wurden 20 Std. in 50 cm<sup>3</sup> n-Butanol (X) rückfließend erhitzt u. nach Filtern im Vakuum eingedampft. Der in X wieder gelöste u. dann filtrierte Rückstand hinterließ beim Eindampfen *Isopropylidicyandiamid* (XI),  $C_5H_{10}N_4$  (über  $P_2O_5$  bei 115°/0,06 mm getrocknet) als farblosen Sirup, der für die Synthesen diente; er erstarrte bei sehr langem Stehen zu einem Wachs, F. 84—86°, lösl. in polaren Fl. u. in Wasser. — Beim Kochen von 5,9 g XI mit 12 g Acetanhydrid blieb die Lsg. durch Rk.-Wärme 10 Min. im Sieden; nach 30 Min. rückfließendem Erhitzen u. 3-tägigem Stehen wurde der Nd. mit Essigsäure u. Ac. gwaschen u. eine weitere Menge aus dem Filtrat mit Ae. gefällt. Aus A. blaßgelbe Prismen des 2-Isopropylamino-6-oxo-4-methyltriazins,  $C_7H_{12}ON_4$ , F. 271° (Zers.). — 5,4 g V, 10 cm<sup>3</sup> konz. HCl, 6,3 g XI u. 20 cm<sup>3</sup> W. wurden 1 Std. gekocht. Alkali fällte ein zähes gelbes Öl, das man in A. löste u. mit 12,6 g  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  in W. versetzte. Aus der Lsg. der Cu-Verb. in 20 cm<sup>3</sup> konz. HCl fällte man durch die gesätt. Lsg. von 14 g  $Na_2S$  das Cu aus u. schied aus dem Filtrat durch NaOH ein gelbes Harz aus, das langsam fest wurde; II,  $C_{11}H_{15}N_5$ , farblose Prismen aus wss. A., F. 163°; *Pikrat*,  $C_{11}H_{15}N_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$ , gelbe Nadeln aus wss. A., F. 263—264° (Zers.); *Dihydrochlorid*,  $C_{11}H_{15}N_5 \cdot 2HCl$ , farblose Prismen aus A.-HCl, F. 230—232° (Zers.). — 4-Chlor-V-2HCl aus 8,65 g 4-Chlor-2-nitranilin wurde mit XI in 20 cm<sup>3</sup> W. 45 Min. gekocht u. das Prod. als harziges rotgrünes Cu-Salz isoliert. Aus der freien Base in A.-HCl 5-Chlor-II-dihydrochlorid,  $C_{11}H_{15}N_5Cl_2 \cdot 2HCl$  (XII), Prismen aus VIII u. etwas HCl, F. 215—217° (Zers.); *Pikrat*,  $C_{11}H_{15}N_5Cl_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ , gelbe Nadeln aus wss. A., F. 248° (Zers.); beim Eingießen einer heißen Lsg. von 1 g XII in 5 cm<sup>3</sup> W. in 0,49 g  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  in 2,5 cm<sup>3</sup>  $NH_3$  (D. 0,880) u. 2,5 cm<sup>3</sup> W. fiel die *Cu-Verb.* aus,  $C_{11}H_{13}N_5ClCu$ , rote Prismen aus verd. A., F. 285° (Zers.), leichtlösl. in  $CHCl_3$ . — Ausgehend von 8,4 g 2-Nitro-4-methoxyanilin erhielt man das rohe 5-Methoxy-II als gelb-braunes Harz. Es wurde in etwas heißem A. gelöst u. mit 12,5 g Pikrinsäure in 50 cm<sup>3</sup> heißem A. vermischt; 8 g *Pikrat*,  $C_{12}H_{17}ON_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$ , orange Prismen aus viel A., F. 224—225° (Zers.); es wurde fein gepulvert, mit 5,1 cm<sup>3</sup> konz. HCl u. 70 cm<sup>3</sup> W. geschüttelt u. mit Ae. ausgezogen. Der aus dem Filtrat durch NaOH abgeschiedene Nd. wurde aus verd. A. umgelöst: 5-Methoxy-II,  $C_{12}H_{17}ON_5 \cdot H_2O$ , farblose Prismen, F. 117—122° (Zers.); die wasserfreie Base,  $C_{12}H_{17}ON_5$  wurde durch Trocknen (100°, Vakuum) als braunes Glas erhalten, F. 97°; *Dihydrochlorid*,  $C_{12}H_{17}ON_5 \cdot 2HCl$  aus IX-HCl u. Fällen mit Ae., weißes Pulver, F. 207° (Zers.). — Ähnlich wurde aus 7,6 g 3-Nitro-p-toluidin 5-Methyl-II-Pikrat,  $C_{11}H_{17}N_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$  (11 g, 100°, Vakuum) erhalten, orange Prismen aus verd. A., F. 217°; es wurde durch HCl in 2-Äthoxyäthanol (XIII) in 5,5 g *Dihydrochlorid*,  $C_{12}H_{19}N_5 \cdot 2HCl$  (nicht ganz analysenrein) übergeführt, aus VIII-HCl durch Ae. gefällt, weißes Pulver, F. 214—217° (Zers.). — Aus 10,8 g 4,5-Dinitroveratrol 16,5 g 5,6-Dimethoxy-II-Pikrat,  $C_{13}H_{19}O_2N_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$  (100°, Vakuum), orangebraune Nadeln aus wss. VIII, F. 278° (Zers.). Eine Suspension von 1 g rohem Pikrat in 10 cm<sup>3</sup> XIII wurde mit 0,25 g HCl in 3 cm<sup>3</sup> VIII behandelt; nach 10 Min. auf dem Dampfbad ließ man erkalten. Nach Ausäthern des Nd. wurde das rohe *Dihydrochlorid* (0,65 g),  $C_{13}H_{19}O_2N_5 \cdot 2HCl$  aus VIII u. etwas HCl umkristallisiert, Nadeln, F. 244—246° (Zers.). Durch Alkali wurde 5,6-Dimethoxy-II,  $C_{13}H_{19}O_2N_5$  (120°

Vakuum) gefällt, blaßbraune Prismen aus wss. A., F. 215° (Zers.). Cu-Verb., (C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cu · 1/2 H<sub>2</sub>O, purpurrote Prismen aus wss. A., F. 227—228° (Zers.), leicht-lösl. in A. u. CHCl<sub>3</sub>. — Aus 11,85 g 1.2-Dichlor-4.5-dinitrobenzol wurden 11 g rohes 5.6-Dichlor-II, F. 298° (Zers.) (198°?) erhalten. Man führte es nach Waschen mit etwas A. in XIII über in das Dihydrochlorid (XIV), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> · 2HCl, aus VIII-HCl mkr. Prismen, F. 224—225° (Zers.); Pikrat, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus viel wss. VIII gelbe Prismen, F. 296° (Zers.). XIV wurde durch W. hydrolysiert zum Hydrochlorid (XV), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> · HCl · H<sub>2</sub>O, Nadeln, F. 157—160° (Zers.), Sintern bei 145°. 5.6-Dichlor-II, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (100%, Vakuum), blaßbraune Prismen aus wss. A., F. 204°. Bei Verss., aus XIV in sd. wss. Lsg. mit CuCl<sub>2</sub> oder CuSO<sub>4</sub> eine Cu-Verb. herzustellen, entstand XV, bzw. das Sulfat, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O, hellbraune Prismen, F. 248—249° (Zers.). — Aus dem Diamindihydrochlorid aus 3-Nitro-4-amino-o-xytol wurden 5,8 g (53%) 5.6-Dimethyl-II-hydrochlorid, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub> · HCl · H<sub>2</sub>O erhalten, fast farblose Prismen aus W. (Kohle), F. 245° (Zers.). — 7,7 g n-Butylaminhydrochlorid u. 7 g Na-VI wurden in 50 cm<sup>3</sup> X 24 Std. rückfließend erhitzt. Von Filtrat u. Waschfl. (54 cm<sup>3</sup>) wurden 15 cm<sup>3</sup> eingedampft u. mit dem Amino-dihydrochlorid aus 4,4 g 4.5-Dinitroveratrol kondensiert, 4,3 g 2-(N<sup>3</sup>-n-Butylguanidin)-5.6-dimethoxybenzimidazol-pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (100%, Vakuum), rote Nadelchen aus viel wss. VIII, F. 256° (Zers.). Zers. mit HCl in XIII gab das Dihydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> · 2HCl, farblose Nadeln, F. 232° (Zers.). Aus verd. A. fiel das Sesquihydrat der Base, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> · 1 1/2 H<sub>2</sub>O, in farblosen Prismen aus, F. 115—120° (Zers.); nach Trocknen bei 110° im Vakuum C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O. — 1,08 g V, 0,89 g Na-VI, 10 cm<sup>3</sup> W. u. 1 cm<sup>3</sup> konz. HCl wurden 5 Min. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 0,9 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) hinzugefügt u. der Nd. aus W. umkrist.: 1,4 g VII-Nitrat (XVI); C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub> · HNC<sub>3</sub> farblose Nadeln, F. 269° (Zers.). Na-Pikrat u. XVI in W. gaben das VII-Pikrat, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus wss. A., F. 268° (Zers.). VII, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O (120°, Vakuum), blaßbraune Prismen aus verd. A., F. 191° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1366—71. Sept. Oxford, Dyson Perrins Labor.) LEHMSTEDT. 3122

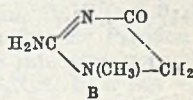
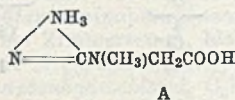
L. Kesztyüs, Über die Azoverbindungen des Histamins. In der Absicht, die Vorgänge bei Nachw. u. Best. von Histamin u. Histidin mittels der PAULYSCHEN Diazo-Rk. u. überhaupt die bei Kupplung von Imidazolen mit Diazoniumsalzen auftretenden Farbstoffe zu untersuchen, setzte Vf. Histamindihydrochlorid (I) mit diazotiertem Anilin (II) bzw. p-Nitranilin (III) nach dem üblichen Verf. um. Aus dem entstandenen Farbstoffgemisch wurde mit 2,5%ig. kalter HCl 2-Benzolazohistamin (IV) bzw. 2-p-Nitrobenzolazohistamin (V) extrahiert (Bisazo- u. Trisazoverbb. der Monoazoglyoxalin-Farbstoffe sind prakt. unlösl. in verd. HCl). Daß die Kupplung am 2-C-Atom erfolgt, wird daraus gefolgert, daß bisher alle Monoazoverbb. des Glyoxalins nach Unterss. von FARGHER u. PYMAN (vgl. J. chem. Soc. [London] 115. [1919.] 217 u. 236) 2-Arylazoisimidazole waren. — IV u. V waren am isolierten Froschherzen (0,1 mg) u. am Katzenblutdruck (1 mg) ohne Wirkung.

Versuche: 18,6 g II in 50 cm<sup>3</sup> HCl (D. 1,18) + 150 cm<sup>3</sup> W. mit 14,4 g NaNO<sub>2</sub> in 80 cm<sup>3</sup> W. diazotiert. Die Lsg. wird unter Rühren u. starker Kühlung in eine mit 40 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkalisierte Lsg. von 36 g I in 1000 cm<sup>3</sup> W. getropft. Nd. nach 24 Std. abgesaugt, mit eiskaltem W. gewaschen, mit 2,5%ig. kalter HCl (120, 100, 100 cm<sup>3</sup>) extrahiert. IV scheidet sich aus dem Extrakt bei Verdünnen u. Alkalisieren mit Soda ab. Aus heißem W. 3mal umkrist. rote Prismen, F. 237°; Ausbeute 12 g = 25% der Theorie, lösl. in A., Ae., Aceton, Chlf., Bzl., kaum lösl. in Eisw., C<sub>11</sub>H<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. 13,8 g III in 25 cm<sup>3</sup> HCl + 75 cm<sup>3</sup> W. unter Erwärmen gelöst, Lsg. in 400 cm<sup>3</sup> Eiswasser gegossen, 7,2 g NaNO<sub>2</sub> in 40 cm<sup>3</sup> W. zugegeben. Filtrierte Lsg. unter Rühren u. Kühlen in Lsg. von 18 g I + 20 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getropft. Nd. nach 24 Std. abgesaugt, gewaschen, mit 60 + 2mal 50 cm<sup>3</sup> HCl (2,5%ig., kalt) extrahiert. Extrakt auf 1000 cm<sup>3</sup> verd., mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkal. gemacht. Rotbraune Tafelkristalle von V, mehrmals aus Bzl. umkrist. F. 251°, Ausbeute 8 g = 33%, lösl. in A. u. Aceton, kaum lösl. in kaltem Ae., Chlf., Bzl., C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. — Reduzierende Spaltung von IV u. V mit HCl + SnCl<sub>4</sub> bisher nicht gelungen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 205. 287—90. 1948. Debrecen, Univ., Physiol. u. Allg. Pathol. Inst.) E. LEHMANN. 3122

Isidor Greenwald und Irving Levy, Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Kreatinin und einige seiner Derivate. Nach WILSON (J. biol. Chemistry 56. [1923.] 183) u. PLIMMER (J. chem. Soc. [London] 1925. 2651) reagiert Kreatin (I) trotz der in der üblichen Formel enthaltenen Aminogruppe nicht mit HNO<sub>2</sub>, während umgekehrt Kreatinin (II), dessen Formel keine Aminogruppe enthält, damit sehr rasch reagiert; dagegen liegen die Verhältnisse in HCl-Lsg. genau entgegengesetzt, so daß PLIMMER bereits annahm, daß die gewöhnlichen Formeln nur für saure Lsg. gelten, während in Lsg. mit höherem p<sub>H</sub> für I Formel A u. für II Formel B gilt. Die jetzt von Vff. an I



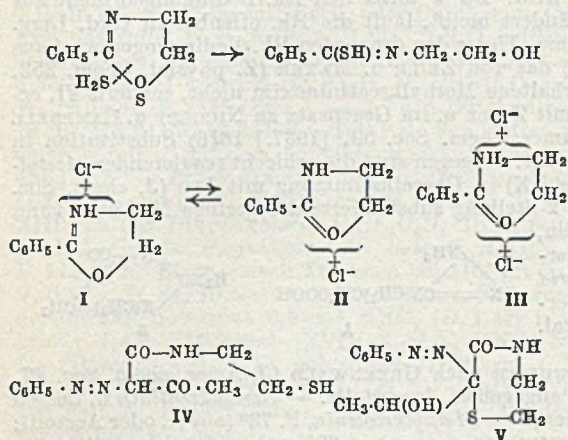
u. II, einigen Substitutionsprodd. u. verwandten Verbb. aufgefundenen Rkk. mit HNO<sub>2</sub> entsprechen mit wenigen Ausnahmen dieser Auffassung. Z. B. liegen danach bei p<sub>H</sub> ca. 3,9 etwa 90% bei p<sub>H</sub> 1,4 < 50% II als A vor. Das bereits von SCHMIDT [1912.] aus II in HNO<sub>3</sub> mit HNO<sub>2</sub> neben viel Methylhydantoinoxim (V) in kleinen Mengen isolierte Kreatininnoxim (III) reagiert noch besser als II, was vermuten läßt, daß die Rk. über III u. V verläuft. Obwohl Methylhydantoin (IV) prakt. nicht reagiert, liefert V merkliche, Dimethylhydantoinoxim (VI) sogar erhebliche Mengen N<sub>2</sub>, was auf einer Umlagerung durch das zum Lösen verwendete Alkali beruht, die im sauren Rk.-Medium nicht wieder rückgängig gemacht wird. Da V unter den Rk.-Bedingungen nicht aus IV entsteht, sondern dabei unverändert bleibt, läuft die Rk. offenbar in verd. Lsgg. von II zu IV, in konz. über die Oxime. Unter den genannten Rk.-Bedingungen wird aus Methylkreatininhydrochlorid (VII) das von ZEILE u. MEYER (Z. physiol. Chem. 252. [1938.] 101) auf anderem Wege erhaltene Methylkreatininnoxim nicht, sondern VI, erhalten, was in Übereinstimmung mit ZEILE u. im Gegensatz zu NICOLET u. CAMPBELL [1928.] sowie CORNTHWAITE (J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 1616) Substitution in 3- u. nicht in 2-Stellung vermuten läßt. Dagegen sind die schlecht reagierenden *Acetylkreatinin* (VIII) u. *Benzoylkreatinin* (IX) in Übereinstimmung mit ING (J. chem. Soc. [London] 1932. 2047) offenbar in 2-Stellung substituiert; die geringe N<sub>2</sub>-Entw. kann auf vorheriger Hydrolyse beruhen, obwohl auch das nicht hydrolysierbare *Dimethylkreatininhydrochlorid* (X) reagiert. Methylkreatinin unterliegt leichter Ringspaltung in alkal. Lsg. als II.



Versuche: *Kreatininderiv.* wurden nach GREENWALD (J. Amer. chem. Soc. 47. [1925.] 1443), soweit nicht anders angegeben, dargestellt. — *Benzalkreatinin* u. dessen *Hydrochlorid* nach NICOLET (s. oben). — *Methylkreatinin*, F. 73° (aus A. oder Aceton); 18 g Methylkreatinin-HSO<sub>4</sub> (CORNTHWAITE, s. oben) in 200 cm<sup>3</sup> heißem absol. A. unter Schütteln mit 12 cm<sup>3</sup> konz. wss. NH<sub>3</sub> versetzt, filtriert u. mit absol. A. gewaschen, der A. bei 35° eingengt, mit Ä. versetzt, abgesaugt, u. der Nd. getrocknet. — *Kreatininnoxim* (III), Zers. >252°. — *Methylhydantoinoxim* (V), F. 196°; 5 g II in 10 cm<sup>3</sup> W. suspendiert, wurden langsam zu 8,4 g NaNO<sub>2</sub>, 25 cm<sup>3</sup> W. u. 7 cm<sup>3</sup> Eisessig gegeben, nach 2-tägigem Stehen bei 10° abgesaugt, gewaschen u. getrocknet, 4,4 g, daraus mit heißem A. 2,3 g V (*Diacetylderiv.*, F. 187°); aus dem Rückstand durch Umläufen mit Essigsäure aus 0,25nNaOH 1,5 g III (*Diacetylderiv.*, F. 208°). — *Dimethylhydantoinoxim* (VI), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 236°, ähnlich aus VII, lösl. in A.; liefert mit HCl *Dimethylparabansäure*, F. 150—151° (aus A.). — *1-Methyl-3-benzylhydantoinoxim*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> aus N-Benzylkreatininhydrochlorid, F. 183° (aus 50%ig. A.). — X ergab mit AgCl, Filtrieren u. Einengen beim Umsatz mit NaNO<sub>2</sub>-Essigsäure eine weniger (A) u. eine mehr (B) in A. lösl. Fraktion, die beide für VI stimmende Analysen ergaben A) F. u. Misch.-F. mit VI 206° bzw. 208—210°; B) F. 140—142°, beide liefern bei Säurebehandlung keine Dimethylparabansäure, welche jedoch aus dem bei 175° sehm. Rohprod. eines anderen Ansatzes erhalten wurde. — *Benzoylkreatininnoxim*, F. 129—130°, 1,76 g IX wurden mit 0,04nNaOH verrieben u. mit 30%ig. NaNO<sub>2</sub> u. 20%ig. Essigsäure umgesetzt, nach 24 Std. filtriert, gewaschen, getrocknet, mit Bzl. ausgezogen u. aus 0,1nNaOH mit Essigsäure gefällt: 90%. Liefert mit konz. HCl Benzoesäure, Methylparabansäure u. Hydroxylaminchlorhydrat. (J. org. Chemistry 13. 554—59. Juli 1948. New York, Univ., Coll. of Medicine, Dep. of Chemistry.) KIMPEL. 3122

Alan A. Goldberg und William Kelly, *Die Addition von Schwefelwasserstoff an 2-Phenyl-Δ<sup>2</sup>-oxazolin und Benzoyläthylenimin: Eine versuchte Synthese von verknüpften Thiazolidin-Butyroazlacton-Ringsystemen.* Bei der Einw. von H<sub>2</sub>S auf 2-Phenyl-Δ<sup>2</sup>-oxazolin wurde eine Verb. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ONS vom F. 96° erhalten, die, da sie mit Na<sub>2</sub>[Fe(NO)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] keine Farbrk. gibt, keine SH-Gruppe zu enthalten scheint. Die fragliche Verb. liefert mit Na-Äthylat u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J 2-Phenylloxazolin u. Äthylmercaptan u. mit Na-Äthylat u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>OCl 2-Phenylloxazolin u. Benzylmercaptan; daher nehmen Vff. die intermediäre Bldg. eines Iminothioäthers an; die Entstehung von Phenylloxazolin läßt auf das Vorhandensein des Komplexes C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O schließen, so daß der fraglichen Verb. die Konst. eines *N*-[β-Oxyäthyl]-thiobenzamids zuerteilt wird. Bewiesen wurde diese Annahme durch Synth. der Verb. aus Thiobenzoesäureäthylester u. Äthanolamin nach der Meth. von DELÉPINE (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 153. [1911.] 281). Beim Kochen von 2-Phenylloxazolinmonohydrochlorid mit W., entsteht *Benzoesäure-β-aminoäthyl-esterhydrochlorid* (GABRIEL u. HEYMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 23. [1890.] 2495); Erhitzen des trocknen Hydrochlorids zum Schmelzen bewirkt quantitative Umlagerung in *Benz-β-chloräthylamid* (WISLICENUS u. KÖRBER, Ber.

dtsh. chem. Ges. 35. [1902.] 164), das auch bei der Einw. von konz., wasserfreier HCl auf Phenylloxazolin bei 0° gebildet wird. Unter der Einw. von H<sub>2</sub>S wird der Δ<sup>2</sup>-Oxazolin-Ring an der 1:2-O-C-Bindung geöffnet. Daraus kann gefolgert werden, daß sich auch die Bldg. von *Benzoessäure*-[β-oxäthylamid] durch Addition von W. an Phenylloxazolin unter Ringöffnung an der 1:2 (u. nicht 1:5)-OC-Bindung vollzieht. Während die 2:3-CN-Bindung des Oxazolins gegen H<sub>2</sub>S beständig ist, lagern Benziminoäther H<sub>2</sub>S an unter Abspaltung von NH<sub>3</sub> an Bldg. von Thiobenzoessäureäthylester (Marsui, C. 1909. II. 423; DELÉPINE, Bull. Soc. Chim. France 9, [1911.] 904). Die beschriebenen



Rkk. lassen sich erklären durch Annahme der Bldg. eines Gleichgewichts der Ammonium- u. Oxonium-Form (I u. II) beim Monohydrochlorid u. einer Ammonium-Oxonium-Form (III) beim Dihydrochlorid. Die von den äußeren Bedingungen abhängige Hydrolyse der Iminoätherhydrochloride, die entweder zu Estern (R·CO<sub>2</sub>·R<sub>1</sub>) oder Amiden (R·CO·NH<sub>2</sub>) führt, läßt sich ebenfalls durch Annahme von Ammonium- u. Oxoniumformen deuten. Das bei der Alkylierung von N-[β-Oxyäthyl]-thiobenzamid entstandene Phenylloxazolin bildet sich aus dem intermediär gebildeten N-[β-Oxyäthyl]-S-

alkylthiobenziminoäther durch intramol. Cyclisierung. Phenylloxazolin löst sich in heißer verd. HCl u. kann aus der Lsg. beim Versetzen mit Alkalilauge zu 85% zurückgewonnen werden, dagegen setzt sich Benzoyläthylenimin mit heißer verd. HCl in exothermer Rk. um unter Bldg. von *Benzoessäure*-[β-chloräthylamid]. Das bei 55° während mehrerer Std. beständige Benzoyläthylenimin isomerisiert sich bei 115°, schneller bei 125° unter 12 mm Druck, zu Phenylloxazolin. Im Gegensatz zu Phenylloxazolin reagiert Benzoyläthylenimin rasch mit H<sub>2</sub>S unter Bldg. von β-Benzaminoäthylmercaptan. Bei der Einw. von H<sub>2</sub>S auf das aus Benzolazoacetessigsäurechlorid u. Äthylenimin dargestellte Benzolazoacetäthyläthylenimid erhielten Vff. statt des erwarteten Mercaptans (IV) eine Verb. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, der vermutlich die Konst. eines 3-Oxo-2-[α-oxyäthyl]-2-benzolazo-2.3.5.6-tetrahydrothiazins-(1.4) (V) zukommt.

Versuche: 2-Phenylloxazolin, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON, aus Benzoessäure-β-bromäthylamid] beim Erhitzen mit wss. alkoh. NaOH auf 40—45° oder beim Kochen mit KCN in Ggw. von Cu in alkoh. Methanol oder, neben Benzylmercaptan, bei der Einw. von Benzylchlorid auf N-[β-Oxyäthyl]-thiobenzamid (s. unten) in Na-Äthylatlg., Öl, F. 12°, Kp.<sub>14</sub> 122 bis 124°; *Hydrochlorid*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON·HCl, Kristallpulver, F. 80—81°; die 15%ig. wss. Lsg. hat p<sub>H</sub> 2,4—2,6; *Pikrat*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen, F. 181°; *Methyljodid*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON·J, cremefarbene Nadeln aus A. + Ac., F. 116—117°. — *Benzoessäure*-[β-benzaminoäthylester], C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus 2-Phenylloxazolin u. Benzoylchlorid in Sodalslg. bei 10—15° oder in Pyridin, Kristalle aus verd. Methanol, F. 88—89°. — *Benzoessäure*-[aminoäthylester]-hydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N·HCl, aus 2-Phenylloxazolin beim Kochen mit verd. HCl, F. 129—130°; *Pikrat*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Plättchen aus W., F. 202 bis 204°. — *Benzoessäure*-[β-oxäthylamid], C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus 2-Phenylloxazolin beim Kochen mit W., Nadeln aus Essigester, F. 66°. — *Benzoessäure*-[β-chloräthylamid], C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ONCl, beim Sättigen einer Lsg. von 2-Phenylloxazolin in absol. A. + Ac. mit HCl bei 4°, Kristalle aus verd. Methanol, F. 106—108°. — *Äthylenimin*, aus β-Bromäthylamin u. wss. KOH unterhalb 10°, Kp. 55°. — *Benzoyläthylenimin*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON, aus vorst. Verb. u. Benzoylchlorid in wss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. unterhalb 0°, Öl, F. 8—9°. Gibt beim Schütteln mit n-HCl unter Eiskühlung *Benzoessäure*-β-chloräthylamid. Liefert bei der Dest. 2-Phenylloxazolin. — *N*-[β-Oxyäthyl]-thiobenzamid, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ONS, aus 2-Phenylloxazolin u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S in Methanol in einer Druckflasche bei 30° oder beim Erhitzen von Thiobenzoessäureäthylester u. Äthanolamin auf dem W.-Bad, Nadeln aus verd. Methanol, F. 94—96°; unlösl. in verd. HCl. Liefert beim Kochen mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in Na-Äthylatlg. 2-Phenylloxazolin. — *Benzylmercaptan*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S, aus vorst. Verb. u. Benzylchlorid in Na-Äthylatlg., Öl, Kp.<sub>13</sub> 82°. — 2,4-Dinitrophenylbenzylsulfid,

$C_{13}H_{10}O_4N_2S$ , aus vorst. Verb. u. 2,4-Dinitrochlorbenzol, F. 130°. — *N*-Isopropylthio-benzamid,  $C_{16}H_{13}NS$ , aus Thiobenzoesäureäthylester u. Isopropylamin anfangs unterhalb 0°, später auf dem W.-Bad, gelbe Kristalle, F. 53–55°, Kp.<sub>13</sub> 182–186°. — *S*-Benzyl-*N*-isopropylthio-benzamid,  $C_{17}H_{19}NS$ , aus vorst. Verb. u. Benzylchlorid in sd. absol. A., zähes gelbes Öl, Kp.<sub>13</sub> 196–202°; Pikrat,  $C_{17}H_{19}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$ , gelbe Prismen aus verd. A., F. 112°. — Thiobenzoesäurebenzylester,  $C_{14}H_{12}OS$ , aus vorst. Verb. beim Kochen mit 2nHCl (neben Benzylmercaptan u. Isopropylamin) oder beim Kochen mit A. u. 5nNaOH, Prismen aus Methanol, F. 42°. —  $\beta$ -Benzaminoäthylmercaptan,  $C_9H_{11}ONS$ , aus Benzoyläthylenimin u. alkoh.  $(NH_4)_2S$ -Lsg., Plättchen aus Bzl. + Ligroin, F. 70 bis 71°; gibt mit  $Na_2[Fe(NO)(CN)_5]$  eine starke Purpurrotfärbung. — [ $\beta$ -Aminoäthyl]-benzylsulfid,  $C_9H_9NS$ , aus  $\beta$ -Aminoäthylmercaptan u. Benzylchlorid in Na-Äthylat-lsg., Öl, Kp.<sub>13</sub> 150–152°. — Benzyl- $[\beta$ -phthalimidoäthyl]-sulfid,  $C_{17}H_{15}O_2NS$ , aus vorst. Verb. beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig, Plättchen, F. 76–78°. — [ $\beta$ -Benzaminoäthyl]-benzylsulfid,  $C_{16}H_{17}ONS$ , aus vorst. Verb. durch Benzoylierung in wss.  $NaHCO_3$ -Lsg. oder aus  $\beta$ -Benzaminoäthylmercaptan beim Kochen mit Benzylchlorid in Na-Äthylat-lsg., Nadeln aus verd. Methanol, F. 79°. —  $\beta$ -[Acetylsulfanil-amino]-äthylbromid,  $C_{10}H_{13}O_2N_2BrS$ , aus  $\beta$ -Bromäthylaminhydrobromid u. Acetylsulfanilylchlorid in wss. Aceton, Nadeln aus verd. Methanol, F. 168–170°. — Acetyl-sulfanyläthylidenimid,  $C_{10}H_{12}O_2N_2S$ , aus vorst. Verb. u. wss. NaOH bei 20°, Nadeln aus W., F. 116–118°. —  $\beta$ -[Acetylsulfanilamino]-äthylmercaptan,  $C_{10}H_{14}O_2N_2S_2$ , aus vorst. Verb. u.  $(NH_4)_2S$  in Methanol bei Zimmertemp., blaßrosafarbene Prismen aus verd. Methanol, F. 126–128°; gibt mit  $Na_2[Fe(HO)(CN)_5]$  eine intensive purpurrote Färbung. —  $\beta$ -Sulfanilaminoäthylmercaptanhydrochlorid,  $C_8H_{12}O_2N_2S_2 \cdot HCl$ , aus vorst. Verb. beim Kochen mit alkoh. HCl, Prismen, F. 210–212°. — Benzolazoacetessigsäure-äthylester, aus Benzoldiazoniumchlorid u. Acetessigesten in verd. A. in Ggw. von Na-Acetat unterhalb 10°, F. 76–78°. — Benzolazoacetessigsäure, gelbe Nadeln, F. 164°;  $NaC_{10}H_9O_3N_2$ , gelbe Nadeln, F. 210–222°. — Benzolazoacetoacetylchlorid,  $C_{10}H_9O_2N_2Cl$ , aus vorst. Säure u.  $PCl_5$  in Chlf. unter Eiskühlung, goldbraune Plättchen aus Bzl., F. 122–124°. — Benzolazoacetoacetyläthylenimid,  $C_{12}H_{13}O_2N_3$ , aus vorst. Chlorid u. Äthylenimin in W. bei 10°, goldgelbe Nadeln aus Bzl. + Ligroin, F. 88–89°. — 3-Oxo-2-[ $\alpha$ -oxyäthyl]-2-benzolazo-2,3,5,6-tetrahydrothiazin-(1,4) (V),  $C_{12}H_{15}O_2N_3S$ , aus vorst. Imid u. alkoh.  $(NH_4)_2S$ , Kristalle aus Chlf. + Methanol, F. 164–166°; gibt keine Färbung mit  $Na_2[Fe(NO)(CN)_5]$ ; unlösl. in heißer alkoh. NaOH, wird beim Kochen mit verd. alkoh. NaOH sowie beim Aufbewahren in 12%ig. alkoh. HCl oder 5n-alkoh.  $NH_3$  nicht verändert. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1919–26. Nov. Ward, Blenkinsop & Co. Ltd., Res. Labor., Shepton, Mallet, Somerset.) HILLGER. 3132

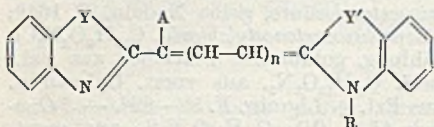
Torsten Ekstrand, Thiazolderivate von Aminopropenen. Die Verb. IV, IX u. XI wurden auf ihre sympathomimet. Wrkg. untersucht. IV u. IX haben eine etwas stärker stimulierende Wrkg. als 1-Phenyl-2-aminopropan auf das Cerebrum, sind aber auch weniger toxisch. XI zeigte im Gegensatz dazu eine sedative Wirkung.

Versuche: 1-Cyan-2-acetylaminopropan (I), durch vorsichtige Zugabe von 27,2 g Essigsäureanhydrid zu 22,3 g 1-Cyan-2-aminopropan unter Kühlung. Nach 12 Std. dest. man im Vakuum; F. 40–45°. — 2-Acetylaminothiobutynamid (II). Man sättigt eine mit Eis gekühlte Lsg. von 0,5 g Na in 155 ml A. mit  $H_2S$ , fügt 20 g I zu, hält 12 Std. bei 70° in einer verschlossenen Flasche u. dest. den A. im Vakuum ab; aus A. F. 138 bis 140°. — 1-[4'-Methylthiazolyl-2']-2-acetylaminopropan (III). Man schüttelt 24 Std. 10 g II in einer Mischung von 6,5 g Chloracetone u. 50 ml A., dampft die klare Lsg. im Vakuum ein u. dest.; Öl, Kp.<sub>0,05</sub> 190°. — 1-[4'-Methylthiazolyl-2']-2-aminopropan (IV),  $C_8H_{12}N_2S$ . Man kocht 1 Std. 11 g III in 35 ml HCl, neutralisiert mit 60 ml 5nNaOH, extrahiert mit Chlf., trocknet, verdampft das Lösungsm. u. dest.; Öl, Kp.<sub>0,08</sub> 130°. — Dihydrochlorid,  $C_7H_{12}N_2S \cdot 2HCl$ , durch Sättigen einer Lsg. von IV in absol. Ae. mit trockenem HCl; aus absol. A. stark hygroscop. Kristalle, F. 178–180°. — 1-Cyan-2-[*N*-benzoyl]-methylaminopropan (V). Man gibt zu einer Lsg. von 55 g NaOH in 110 ml W. 60 g 1-Cyan-2-methylaminopropan (VI) (vgl. BRUYLANTS, Bull. Soc. chim. Belgique 32, [1923.] 256) u. fügt bei 15° 96 g Benzoylchlorid tropfenweise unter Rühren zu; aus heißem W. F. 69–71°. — 2-[*N*-Benzoyl]-methylamidothiobutynamid (VII),  $C_{12}H_{16}ON_2S$ , Darst. wie II aus V. Zum Umkristallisieren löst man 28 g in 80 ml sd. A. u. gibt 200 ml Leichtbenzin zu; F. 144–145°. — 1-[4'-Methylthiazolyl-2']-2-[*N*-benzoyl]-methylaminopropan (VIII),  $C_{15}H_{18}ON_2S$ , Darst. wie III, hellgelbes Öl, Kp.<sub>0,003</sub> 100°. — 1-[4'-Methylthiazolyl-2']-2-methylaminopropan (IX),  $C_8H_{14}N_2S$ . Man kocht VIII mit 75 ml konz. HCl u. 50 ml W. 6 Std., filtriert die beim Köhlen entstehende Benzoesäure ab, macht mit 5n-NaOH alkal. u. extrahiert mit Chlf., trocknet u. dest.; hellgelbes Öl, Kp.<sub>0,002</sub> 50°; Dipikrat,  $C_{26}H_{20}O_{14}N_8S$ , aus A. F. 135–136°; Dihydrochlorid,  $C_8H_{16}ON_2Cl_2S$ , [(besser:  $C_8H_{14}ON_2S \cdot 2HCl$ ) — der Referent.] aus A.

161—162°, stark hygroskopisch. — 1-Cyan-2-[N-acetyl]-methylaminopropan, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Man acetyliert VI mit Essigsäureanhydrid; Kp.<sub>0,1</sub> 190°. — 2-[N-Acetyl]-methylaminothiobutyramid, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S, aus A. mit Leichtbz. F. 125—126°. — 2-Acetamino-2-[4'-methylthiazolyl-2']-propan (X), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S, Darst. wie III aus  $\alpha$ -Acetaminothioisobutyramid (vgl. JOHNSON u. GATEWOOD, J. Amer. chem. Soc. 51. [1929.] 1815); aus Aceton F. 192—195°. — 2-Amino-2-[4'-methylthiazolyl-2']-propan (XI), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S. Man kocht X 1 Std. mit 50 ml konz. HCl, macht mit 5nNaOH alkal. u. extrahiert mit Chlf.; Öl, Kp.<sub>0,03</sub> 130°; Dihydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S [(besser: C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S·2HCl), — der Referent.] F. 177—179°. (Acta chem. scand. 2. 727—32. 1948. Södertälje, Schweden, Astra, Central Labor.) SCHULZE-BENTROP. 3142

John J. Ritter und H. Sokol, Darstellung gewisser Mercaptothiazole und Thiazyl-disulfide. 5 neue n-Alkylthiomethylketone u. 2 neue p-Alkylphenanylechloride werden dargestellt. Eine Reihe von 9 neuen 2-Mercaptothiazolen, die in 4-Stellung mit n-Alkyl-, Aryl- oder p-Alkylarylgruppen substituiert sind, werden nach gleicher Meth. hergestellt u. dienen als Hilfsmittel in der synthet. Kautschukherstellung. Die Mercaptothiazole wurden zu den entsprechenden Bis-(thiazyl-2)-disulfiden oxydiert. Alle Verbb. werden eingehend beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3419—21. Okt. 1948. New York, N. Y., Chem. Labor. of New York Univ.) JÄGER. 3142

A. van Dormael und J. Nys, Neue Methoden zur Synthese entquarterner Cyanine. Eine neue Meth. zur Darst. nicht-quartärer Cyanine, Carbocyanine u. Styrole besteht in der Decarboxylierung der entsprechenden Farbstoffe, die in  $\alpha$ -Stellung eine Carbonylgruppe, wie eine Carbäthoxy-, Carbamido-, Carbanilido-, Carbohydrazido- oder Carbohydrazongruppe tragen. Sie eignen sich bes. zur Darst. asymm. Carbocyaninbasen.

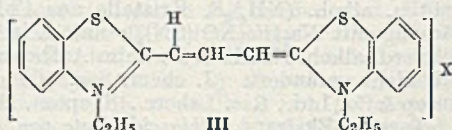
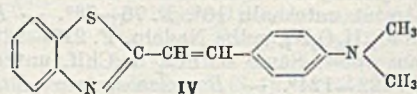


I R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Y=Y'=S, n=1, A=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

II R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Y=X'=S, n=1, A=H

IV R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Y=S, Y'=Se, n=1, A=H,

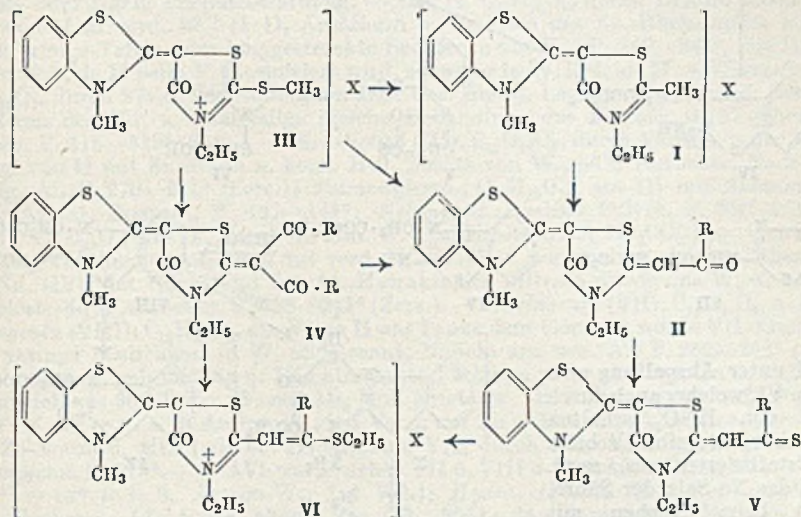
V R=CH<sub>3</sub>, Y=Y'=S, n=0, A=H



Versuche:  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\gamma$ -[3'-äthylbenzthiazolylden-(2')]-propenylbenzthiazol-(2) (I), C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 162—162,5°;  $\lambda_{\max}$  489,1  $\mu$ . —  $\gamma$ -[3'-Äthylbenzthiazolylden-(2')]-propenylbenzthiazol-(2) (II), C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 139—140° (aus Pac.), aus I mit 60% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in sd. Eisessig, Verdünnen mit Eis u. Fällen mit NH<sub>3</sub>,  $\lambda_{\max}$  458  $\mu$ . — N,N'-Diäthylthiacarbocyaninjodid (III), C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>J, F. 267—269° (Zers.), durch Verseifen des aus I mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J erhaltenen quartären Salzes mit sd. 50% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $\lambda_{\max}$  560  $\mu$ . —  $\gamma$ -[3'-Äthylbenzthiazolylden-(2')]-propenylbenzthiazol-(2) (IV), C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>SSe, analog aus vss. Pyridin, F. 157—158°;  $\lambda_{\max}$  459  $\mu$ . — [3'-Methylbenzthiazolylden-(2')]-methinylbenzthiazol-(2) (V), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 175—176° (aus A.), analog aus  $\alpha$ -Carbäthoxy-[3'-methylbenzthiazolylden-(2')]-methinylbenzthiazol-(2) (F. 148—149°;  $\lambda_{\max}$  385,5  $\mu$ ) oder aus  $\alpha$ -Benzylidencarbonylhydrazono-[3'-methylbenzthiazolylden-(2')]-methinylbenzthiazol-(2) (F. 267—268°;  $\lambda_{\max}$  390  $\mu$ ) mit HCl (1:1);  $\lambda_{\max}$  383,5  $\mu$ , Ausbeute 100%. — N,N'-Dimethylthiacyanin, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>J, F. 278—280° (Zers.);  $\lambda_{\max}$  424  $\mu$ . —  $\beta$ -[Benzthiazolyl-(1)]-p-dimethylaminostyrol (VI), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S, F. 200,5—201° (aus Methanol), aus  $\beta$ -[Benzthiazolyl-(2)]- $\beta$ -carbäthoxy-p-dimethylaminostyrol (F. 149—150°;  $\lambda_{\max}$  400  $\mu$ ) oder  $\beta$ -[Benzthiazolyl-(2)]- $\beta$ -carbanilido-p-dimethylaminostyrol (F. 223 bis 224°;  $\lambda_{\max}$  408  $\mu$ ) mit sd. HCl (1:1) oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1). (Bull. Soc. chim. belges 57. 547—54. 31/12. 1948.) GOLD. 3142

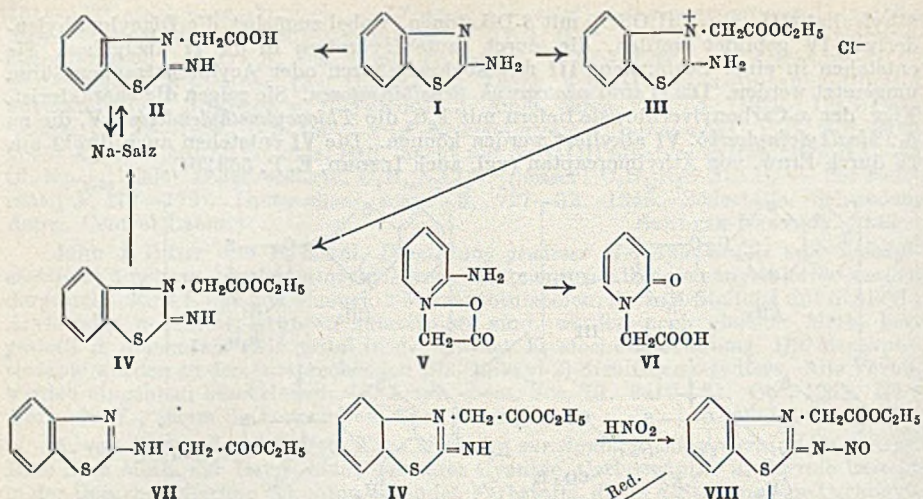
A. van Dormael und Th. Ghys, Acylmethylenderivate. 2. Mitt. Acylmethylensubstituierte Merocyanine. (1. vgl. Bull. Soc. chim. belges 57. [1948.] 24.) Die in der 1. Mitt. beschriebenen Methoden der Synth. von Acylmethylenderivv. heterocycl. Basen werden auf quartäre Merocyanine übertragen. So liefert die Acylierung von 5-[N'-Methylbenzthiazolylden-(2')]-2-methylidihydrothiazolon-(4)-chloräthylat (I, x=Cl) mit Säurechloriden die Acylmethylenderivv. II. Besser verläuft die direkte Rk. von 5-[N'-Methylbenzthiazolylden-(2')]-2-methylmercaptodihydrothiazolon-(4)-methyl-

äthylsulfat (III,  $x = \text{CH}_3\text{OSO}_2$ ) mit  $\beta$ -Diketonen, wobei zunächst die Diacylmethylen-deriv. IV gebildet werden, die durch saure Hydrolyse in die II übergehen. Sie entstehen in einer Stufe, wenn III mit Acylessigsäuren oder Acylbrenztraubensäuren umgesetzt werden. Die II sind *photograph. Sensibilisatoren*. Sie zeigen die charakterist. Eigg. der  $\omega$ -Carbonylverbb.; sie liefern mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  die *Thioacylmethylen-deriv. V*, die zu  $\beta$ -Thioalkylvinylverbb. VI alkyliert werden können. Die VI entstehen auch direkt aus IV durch Einw. von Äthylmercaptan (vgl. auch ILFORD, E. P. 553264).



Versuche: 5-[*N'*-Methylbenzthiazolyliden-(2')]-3-äthyl-2-acetylmethylen-dihydrothiazolon-(4) (II,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ),  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ , F. 307—308° (aus Chlf. oder Pyridin), aus 5-[*N'*-Methylbenzthiazolyliden-(2')]-2-methyldihydrothiazolon-(4)-äthylechlorid (I,  $x = \text{Cl}$ ) in Pyridin mit Acetylchlorid in Ggw. von Triäthylamin unter Kühlen mit Eis, dann bei n. Temp. u. später bei 100°, nach dem Eindampfen der Rk.-Lsg.; (Ausbeute) 33%. — 5-[*N'*-Methylbenzthiazolyliden-(2')]-3-äthyl-2-diacetylmethylen-dihydrothiazolon-(4) (IV,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ),  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ , F. 296—298° (aus Nitrobenzol), aus 5-[*N'*-Methylbenzthiazolyliden-(2')]-2-methylmercaptodihydrothiazolon-(4)-methyläthylsulfat (III,  $x = \text{CH}_3\text{OSO}_2$ ) mit Acetylaceton in sd. A. in Ggw. von Triäthylamin; 53%; liefert mit sd. konz.  $\text{HCl}$  II ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ), das auch direkt aus III ( $x = \text{CH}_3\text{OSO}_2$ ) mit Acetessigsäure in sd. A. in Ggw. von Triäthylamin (24%) oder mit Acetylbrenztraubensäureäthylester (46%) erhältlich ist. — 5-[*N'*-Methylbenzthiazolyliden-(2')]-3-äthyl-2-benzoylmethylen-dihydrothiazolon-(4) (II,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ , F. 312—314° (aus Chlf.); analog mit Benzoylessigsäure, 44%. — 5-[*N'*-Methylbenzthiazolyliden-(2')]-3-äthyl-2-propionyl-methylen-dihydrothiazolon-(4) (II,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ),  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ , F. 287—289° (aus Chlf.); analog mit Propionylbrenztraubensäureäthylester, 17%. — 5-[*N'*-Methylbenzthiazolyliden-(2')]-2-thioacetylmethylen-3-äthyl-dihydrothiazolon-(4) (V,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ),  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}_2$ , F. 248—250°, aus II ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  in Pyridin bei 100—110° u. Extrahieren des Verdampfungsrückstandes mit Toluol. — 5-[*N'*-Methylbenzthiazolyliden-(2')]-2-[ $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthylmercaptovinyl]-dihydrothiazolon-(4)-äthyljodid, (VI,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $x = \text{J}$ ), F. 190—191°, aus IV ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) u. Äthylmercaptan in  $\text{CH}_3\text{OH}$  durch Sättigen mit  $\text{HCl}$  bei 0° u. Fällen der wss. Lsg. des in 67%ig. Ausbeute erhaltenen Hydrochlorides mit  $\text{KJ}$ ; 51%; oder aus II ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) analog mit 20%ig. Ausbeute. (Bull. Soc. chim. belges 57. 364—72. Sept. 1948.) GOLD. 3142

C. F. H. Allen und J. A. Vanallan, 3-Carboxymethylbenzothiazoline. Bei der Einw. von Chloressigsäure, ihrem Na-Salz u. ihrem Aethylester auf 2-Aminobenzothiazol (I) entstehen im 1. Fall ein einfaches Salz, im 2. u. 3. Anlagerungsverbb., die sich leicht in 3-Carboxymethyl-2-iminobenzothiazolin (II) überführen lassen. Aus dem chloressig-sauren Salz kann die Base zurückgehalten werden. Die Additionsverb. mit chloressig-saurem Na gibt beim Ansäuern II, Chloressigester gibt 2-Amino-3-carbäthoxymethyl-benzothiazolinchlorid (III), aus dem mit Alkali die Base (IV) erhalten wird. IV kann durch Verseifen wieder in das Na-Salz von II übergeführt werden. Im Gegensatz zu 2-Aminopyridylglycin (V), welches aus verd. Alkali unverändert krist. u. beim Kochen mit



NaOH unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  in VI, welches auch durch Einw. von  $\text{HNO}_2$  erhalten wird, übergeht, gibt IV beim Umkristallisieren aus verd. Alkali das Na-Salz der Säure, spaltet beim Kochen mit NaOH kein  $\text{NH}_3$  ab u. bildet mit  $\text{HNO}_2$  ein Nitrosamin VIII. Dies Verh. beweist, daß II im Gegensatz zu V, welches Betainstruktur besitzt, offenkettig gebaut ist. Statt IV wäre vielleicht auch Formel VII zu diskutieren, doch spricht für Struktur IV die Tatsache, daß mit  $\text{HNO}_2$  VIII gebildet wird. Dies geht beim Erhitzen unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung in 3-Carbäthoxybenzothiazolon (IX) über. Dies Verh. ist typ. für Iminobenzothiazoline. Red. von VIII führt über Hydrazon X offenbar zu XI. IV gibt bei Behandlung mit Essigester XII, auf welchem vergeblich 7-Ringschluß versucht wurde.

Versuche: 2-Aminobenzothiazolchloracetat  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$ : F. 119–120° (aus W.) beim Abkühlen der 90° heißen Lsg. von I, u. Chloressigsäure in Wasser. — Freie Base mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder Na-Acetat. — 3-Carboxymethyl-2-iminobenzothiazolin (II)  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , F. 258°, aus I in A., Chloressigsäure u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in W. 24 Std. im W.-Bad. — 2-Amino-3-carbäthoxymethylbenzothiazoliumchlorid (III)  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$ , F. 240–242° I, u. chloressigsäures Äthyl, in A. 15 Std. Rückfluß. — Freie Base (IV)  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , F. aus A. 122–123°, aus heißen Lsgg. von III u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Ausbeute 85%. — 3-Carbäthoxymethyl-2-nitrosiminobenzothiazolin (VIII),  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ , zur Lsg. von IV in Essigsäure bei n. Temp.  $\text{NaNO}_2$  in W., gelber Nd.; F. 148–149° (Zers.). — 3-Carbäthoxybenzothiazolon (IX),  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$ , F. 96°; VIII in Xylol 1,5 Std. unter Rückfluß,  $\text{N}_2$ -Entw.; weiße Nadeln aus Ligroin. — 2-Acetoacetylmino-3-carbäthoxymethylbenzothiazolin (XXII),  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ , Aus Acetessigester, IV u. Xylol nach Org. Syntheses, 25. [1947.] 7. Aus Bzl. F. 128°; Ausbeute 77%. — Na-Salz, XII mit  $\text{CH}_3\text{ON}_2$  2 Std. Rückfluß. — Freie Säure  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , bei Ansäuern der wss. Lsg. des Na-Salzes; aus W. F. 168. — 3-Keto-3,4-dihydro-2 H, 1,2,4a-triaza-9-thiafluoren (XI),  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , F. 260° (aus A.) aus VIII u. 50%ig. Essigsäure mit Zn bei 15–21°. (J. org. Chemistry 13. 603–607. Juli 1948. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.) O. MÜLLER. 3142

John C. Pew, Ein Flavanon aus dem Kernholz der Douglaskiefer. Aus dem Kernholz der DOUGLASKIEFER (I) wurde das opt. akt. 3.3'.4'.5.7-Pentaoxyflavanon (II) isoliert, das durch Zn-Staub u.  $\text{HCl}$  zu Eriodictyol (III) red. u. durch Luft zu Quercetin (IV) oxydiert wurde. Durch Red. von IV mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  entstand rac. II. In den Kernhölzern von Nothofagus dombeyi (V) u. Prunus serotina (VI) wurde Naringenin (VII) u. ein weiteres neues Flavanon, 3-Oxy-VII (VII) aufgefunden.

Versuche, (F. F. korr.): *Opt. akt. 3.3'.4'.5.7-Pentaoxyflavanon* (II), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>, 2,38 kg I (= 2 kg wasserfrei) wurden 72 Std. mit 20 Liter Methanol-W. (1:1) verrührt u. der Probsaft im Vakuum auf 1 Liter eingeengt. Nach Filtrieren u. Ausziehen mit 4 × 50 cm<sup>3</sup> Chlf. wurde die Fl. mit 300 u. 6 × 100 cm<sup>3</sup> Ac. extrahiert, der Ac. nach Einengen auf 100 cm<sup>3</sup> mit 50 cm<sup>3</sup> PAe. verd. u. nach Kristallisation mit 450 cm<sup>3</sup> PAe. vermisch. 14,3 g rohes II, aus 50%ig. A. Nadeln, F. 240—242° (Zers.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 46° (c = 4, in Aceton-W., 1:1 Vol.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 13° (c = 4, absol. A.); II krist. aus 20 Teilen W. mit 1 Mol., aus 50 Teilen W. mit 5 Mol. Kristallw. u. gab in alkoh. Lsg. mit HCl u. Zn, Mg oder NaHg Purpurrotfärbung. — *rac.* II, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>, durch 15 Min. Kochen der Lsg. von II in verd. HCl (1:1), Ausäthern u. Umlösen des Ae.-Rückstandes aus W., linsenförmige Tafeln oder langgestreckte Sechsecke aus W., F. 240—242°, mit II keine Depression, da II beim F. racemisiert wird, schwerer in W. lösl. als II. — *Quercetin* (IV), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, durch 27std. Überleiten von Luft über die sd. Lsg. von 1 g II in sd. 2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Filtrieren des Nd. u. zweimalige gleiche Behandlung des Filtrats, 0,757 g hellgelbe Nadeln, F. 316—318° (Zers.). — *Eriodictyol* (III), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>, durch Verrühren der Methanollsg. von II mit Zn-Staub u. konz. HCl, Zusatz von W., 55% Ausbeute, Nadeln aus 50%ig. A., F. 270—272° (Zers.); *Tetracetylverb.*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>, aus III mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, Prismen, F. 137—141°; *Nebenprod.*, weißes Pulver, F. 201—202°. — *rac.* II, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>, aus IV, durch 15 Min. W.-Bad Erhitzen der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. von IV mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Verdünnen, Ansäuern mit verd. HCl (1:4) u. nochmalige gleiche Behandlung des Nd. (IV); der Rückstand des Ae.-Extrakts der Filtrate wurde aus W. u. verd. A. umgelöst. 45% Ausbeute, F. 238—241° (Zers.). — *Naringenin* (VII), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, u. *3-Oxy-naringenin* (VIII), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, aus V wie II aus I; aus dem Gemisch wurde VII durch seine sehr geringe Löslichkeit in W. abgetrennt, Nadeln aus wss. A., F. 252—253° (Zers.), die alkoh. Lsg. gab mit Mg u. HCl kirschrote Färbung, nicht aber mit Zn u. HCl. VIII schied sich aus 300 Teilen W. mit 1½ Mol. Kristallw. ab, Nadeln, F. 237—241° (Zers.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 45° (c = 4, in Aceton-W., 1:1 Vol.), mit Zn u. HCl in A. kirschrot; durch Red. mit Zn-Staub u. HCl (wie bei II) entstand VII, durch Luftoxydation in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *Kaempferol*, F. 279°. — Aus VI wurde neben VII u. VIII *d-Catechin* isoliert, F. 173—176°, [α]<sub>D</sub><sup>27</sup> + 14° (c = 3, Aceton-W., 1:1 Vol.); *Hydrat* (19,8% W.), F. 94—96°, keine Red.-Färbung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3031—34. Sept. 1948. Madison, Wisc., Forest Products Labor.)

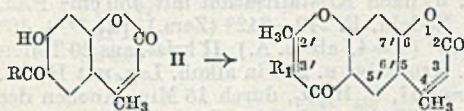
LEHMSTEDT. 3211

H. P. Kansara und N. M. Shah, *Cumarin-4-essigsäuren aus verschiedenen substituierten Phenolen*. Durch Kondensation von Resorcin- u. Pyrogallolderivv. mit Acetondicarbonsäure (I) wurden *substituierte Cumarin-4-essigsäuren* (II) synthetisiert. Hierbei wurde die schwierige Isolierung von I umgangen. Beim Erhitzen über den F. wurden alle II unter Bldg. von *4-Methylcumarinen* decarboxyliert.

Versuche: Allgemeine Darst. von II: 8 g Citronensäure u. 10 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden nach ½std. Schütteln 15 Min. auf 65—70° erhitzt (CO-Entw.) u. dann auf < 10° abgekühlt. In das Gemisch wurden dann 1/30 Mol. eines Phenols u. 5—7 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> < 10° eingetragen u. über Nacht im Eisschrank belassen. Der durch Eis abgeschiedene Nd. wurde in 5%ig. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. aufgenommen u. aus dieser mit HCl gefällt. — *7-Oxy-6-äthyl-II* (III), C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, aus 3,5 g 4-Äthylresorcin 2 g, F. 206° (Zers.) aus verd. A.; *Äthylester*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, aus III mit A. u. etwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Nadeln aus A., F. 165 bis 166°; *Methylester*, Nadeln, F. 159°; *Acetylverb.* von III, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus III mit Acetanhydrid u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Nadeln aus Essigsäure (IV), F. 182—183°; *Äthylester*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, Nadeln aus IV, F. 148°; *Anilid*, aus Ester u. Anilin, 4 Std. im Rohr bei 160°, Nadeln aus A., F. 169°. — *7-Oxy-6-propyl-II* (V), C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, Nadeln aus A., F. 197—198° (Zers.); *Äthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, Tafeln aus A., F. 162—163°; *dessen Acetylverb.*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, Täfelchen, F. 121°; *Acetylverb.* von V, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, F. 179°, aus IV. — *7-Oxy-6-chlor-II* (VI), C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>Cl, F. 212°; *Äthylester*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Cl, Nadeln aus A., F. 199°; *dessen Acetylverb.*, Tafeln aus verd. A., F. 159°; *Acetylverb.* von VI, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Cl, Nadeln aus IV, F. 190°. — *7-Oxy-6-brom-II* (VII), C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>Br, seidige Nadeln aus A., F. 230° (Zers.); *Äthylester*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Br, Nadeln aus A., F. 206°; *dessen Acetylverb.*, Tafeln aus verd. A., F. 152—153°; *Acetylverb.* von VII, Nadeln aus IV, F. 274°. — *7-Oxy-8-acetyl-II*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, F. 183° (Zers.), aus verd. A. — *7-Oxy-6-carbäthoxy-II* (VIII), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, aus β-Resorcylsäuremethylester, F. 185—186° (Zers.) aus A.; *Äthylester*, Nadeln aus A., F. 195°; *dessen Acetylverb.*, Nadeln aus verd. A. F. 148°; *Acetylverb.* von VIII, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>, Nadeln aus A., F. 206°. — *7.8-Dioxy-6-äthyl-II* (IX), C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, aus 4-Äthylpyrogallol, Nadeln aus verd. A., F. 202° (Zers.); *Äthylester*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, Nadeln aus A., F. 210°; *dessen Diacetylverb.*, Nadeln, F. 94—95°; *Diacetylverb.* von IX, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, Tafeln aus IV, F. 173—174°. — *7.8-Dioxy-6-carbomethoxy-II*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>, aus Pyrogallol-4-carbonsäuremethylester, Nadeln aus A., F. 271°. (J. Univ. Bombay [N.S.] 17. Sect. A 57—61. Nov. 1948. Ahmedabad, Gujarat Coll.)

LEHMSTEDT. 3211

H. P. Kansara und N. M. Shah, *7-Oxy-6-acylcumarine mit langkettigen Acylgruppen*. Die Kondensation von 4-Acyloresorcin mit Acetessigester (I) zu *7-Oxy-6-acyl-4-methylcumarinen* (II) gelang nicht nach der üblichen PECHMANN-Meth., ließ sich aber mit  $\text{POCl}_3$  in Bzl. durchführen. Durch CLEMMENSEN-Red. wurden die II-Verbb. in *7-Oxy-6-alkyl-4-methylcumarine* (III) übergeführt, die sich als ident. mit Prodd. erwiesen, die aus Alkyloresorcin durch PECHMANN-Rk. hergestellt waren. Durch KOSTANECKI Acetylierung bildeten sich aus II Verbb. des Typs IV.



Versuche: *7-Oxy-6-stearoyl-4-methylcumarin* (V),  $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_4$ , durch 6std. Rückflusssieden von 7 g 4-Stearoyloresorcin, 3 g I, 40 cm<sup>3</sup> Bzl. u. 2 cm<sup>3</sup>  $\text{POCl}_3$ , Umlösen des Verdunstungsrückstandes aus A.; 3,5 g blaßgelbe Nadeln, F. 101°; *Acetylverb.*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_5$ , durch 4std. W.-Bad Erhitzen mit Acetanhydrid (VI) in Pyridin, Nadeln aus Essigsäure (VII), F. 74°; *Oxim*, F. 220° (Zers.); *Semicarbazon*, F. 202° (Zers.). — *7-Oxy-6-octadecyl-4-methylcumarin* (III),  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3$ . Die alkoh. Lsg. von 1 g V u. 20 g ZnHg wurden mit 25 cm<sup>3</sup> verd. HCl (1:1) 4 Std. gekocht u. heiß filtriert, Nadeln aus A., F. 115—116°. — *2',4-Dimethyl-3'-hexadecylchromono-6',7'-5,6- $\alpha$ -pyron* (IV,  $\text{R}_1 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ),  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_4$ , durch 12std. Erhitzen auf 140—150° von 1 g V, 10 cm<sup>3</sup> VI u. 1,5 g geschmolzenem Na-Acetat, Mischen mit W., Nadeln aus A., F. 123—124°. — Ähnlich wie die vorst. Präpp. wurden hergestellt: *7-Oxy-6-palmitoyl-4-methylcumarin* (II,  $\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ),  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_4$ , F. 107°; *Acetylverb.*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_5$ , Nadeln aus VII, F. 105°; *Oxim*, Nadeln, F. 218° (Zers.); *Semicarbazon*, F. 253° (Zers.); *6-Hexadecyl-III*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_3$ , durch CLEMMENSEN-Red., F. 127°; *2',4-Dimethyl-3'-tetradecylchromono-6',7'-5,6- $\alpha$ -pyron* (IV,  $\text{R}_1 = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ),  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_4$ , F. 129°. — *7-Oxy-6-lauroyl-4-methylcumarin* (II,  $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ),  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$ , Nadeln, F. 115°; *Acetylverb.*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5$ , Tafelchen aus VII, F. 121°; *Semicarbazon*, F. 256° (Zers.); *6-Dodecyl-III*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_3$ , Nadeln aus A., F. 133°; *2',4-Dimethyl-3'-decylchromono-6',7'-5,6- $\alpha$ -pyron* (IV,  $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ),  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$ , aus A. F. 127—138°. (J. Univ. Bombay [N. S.] 17. Sect. A 53—56. Nov. 1948. Ahmedabad, Gujarat Coll.)

LEHMSTEDT. 3211

N. M. Cullinane, S. J. Chard und R. Meatyrd, *Die katalytische Darstellung von Methylpyridinen*. Bei der Einw. von Methylalkohol (I) auf Pyridin (II) in Ggw. von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Al-Silicaten entstehen Methylpyridine u. a. Verbb., bei 400—500°. Man läßt die Mischung von 200 g II u. 117 g I (98% ig) innerhalb 5 Std. auf 300 g aktiviertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufpfropfen u. erhitzt noch 30 Min. Dann werden 25 g festes NaOH zugefügt, das an der Oberfläche sich bildende bräunliche Öl abgetrennt u. fraktioniert, wobei 152 g II, 4 g  $\alpha$ -Picolin, 4,3 g  $\beta$ -Picolin, 4,2 g  $\gamma$ -Picolin, 4,5 g 2,6-Lutidin u. 3 g andere Lutidine erhalten werden. Der Rückstand (6 g) enthält 2 g Hexamethylbenzol (III).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. 60 g I bei 450° geben nach 3 Std. 1,5 g III. 400 g Glycerin u. 120 cm<sup>3</sup>  $\text{NH}_4\text{OH}$  (D. 0,880), auf 300 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 325° während 12 Std. aufpfropfen gelassen, geben wie oben 12 g  $\beta$ -Picolin u. 60 g eines harzigen Rückstandes. Ähnlich aus 300 g Glycerin, 60 g Harnstoff, 150 cm<sup>3</sup> I u. 300 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 375° in 8 Std. 3 g  $\beta$ -Picolin. (J. Soc. chem. Ind. 67. 142—43. April 1948. Cardiff, The Tatam Labor., Univ. Coll.) WUTPERMANN. 3231

D. Ll. Hamnick und B. H. Thewlis, *Herstellung von Lepidin*. Aus 2-Oxylepidin (I) kann *Lepidin* (II) über das 2-Chlorolepidin hergestellt werden, das katalyt. entchlort wird. Folgende Darst. ist noch einfacher: Die Lsg. von 20 g I in 400 cm<sup>3</sup> Xylol (III) wird mit 4 g rotem P u. 48 g J 4 Std. gekocht. Nach Zugabe von 100 cm<sup>3</sup> konz. HCl dest. man das III ab, macht mit NaOH alkal. u. bläst III mit W.-Dampf ab. Aufarbeitung mit Ae.; 8,8 g II (48,6%), Kp.<sub>18</sub> 135—137°, Pikrat F. 212°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1457—58. Sept. Oxford, The Dyson Perrins Labor.)

LEHMSTEDT. 3231

R. H. Thorp und E. Walton, *Suche nach neuen Analgetica*. 2. Mitt. *Weitere Homologe des Pethidins (Dolantins) und die Pharmakologie dieser und anderer Verbindungen*. (1. vgl. WALTON u. GREEN, J. chem. Soc. [London] 1945. 315, vgl. auch WALTON u. Mitarbeiter, C. 1949. E. 1204.) Vff. stellten eine Reihe von *Dolantin*homologen dar, von denen einige noch nicht von ETSLEB (C. 1943. II. 2072) beschrieben worden sind, indem sie Norpethidin in üblicher Weise alkylierten. Diese Verbb. u. einige in der 1. Mitt. dargestellten wurden auf tox., spasmolyt. u. analget. Wrkg. geprüft. Die Toxizität der Alkylhomologen des Dolantins wächst danach mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes, während die analget. Wrkg. bis zum n-Propylprod. ansteigt.

Versuche: *1-p-Tosyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäure*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NS}$  (I), F. 228° bis 231° (aus W.), aus 50 g 4-Cyan-1-p-tosyl-4-phenylpiperidin, 30 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 15 cm<sup>3</sup> W. unter Rückfluß, rechteckige Tafeln. — *4-Phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylester (Norpethidin)*, durch Veresterung von I mit A. u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Ausfällen aus äther. Lsg.



mit CO<sub>2</sub> als Carbonat, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N · 1/2 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Hydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N · HCl, F. 134—135°; aus A./Ä. hexagonale Tafeln. — 4-Phenyl-1-methylpiperidin-4-carbonsäureäthylester (Phetidin, Dolantin), aus Norphetidincarboxat u. CH<sub>3</sub>J in alkal. wss.-alkoh. Lsg. oder mit CH<sub>2</sub>O/HCOOH bei 100°. Hydrochlorid, F. 185° (aus A./Ä.). — 4-Phenyl-1-äthylpiperidin-4-carbonsäureäthylester, aus Norphetidin u. Äthylsulfat in alkal. wss.-alkoh. Lsg.; Hydrochlorid, F. 196°. — 4-Phenyl-1-n-propylpiperidin-4-carbonsäureäthylester, entsprechend mit n-Propyljodid. Hydrochlorid, F. 196° (aus A./Ä.). — 4-Phenyl-1-isopropylpiperidin-4-carbonsäureäthylester analog. Hydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N · HCl, F. 165—166°, aus A./Ä. Blättchen. — 4-Phenyl-1-n-butylpiperidin-4-carbonsäureäthylester hydrochlorid, F. 181—183°. — 4-Phenyl-1-sec.-butylpiperidin-4-carbonsäureäthylester, aus Norphetidincarboxat, sek.-Butyljodid u. 33%ig. NaOH im geschlossenen Rohr bei 100°. Hydrochlorid, C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N · HCl, F. 179—180°, aus A./Ä. Tafeln. — 4-Phenyl-1-n-amylypiperidin-4-carbonsäureäthylester, durch Kochen mit n-Amyljodid u. 33% NaOH wie oben. Hydrochlorid, C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N · HCl, F. 178—179°, aus A./Ä. hexagonale Tafeln. — 4-Phenyl-1-[1'-methylbutyl]-piperidin-4-carbonsäureäthylester, aus Norphetidin u. 2-Brompentan im geschlossenen Rohr bei 100°. Hydrochlorid, C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N · HCl, F. 175° bis 176°, aus A./Ä. rechteckige Prismen. — 4-Phenyl-1-allylpiperidin-4-carbonsäureäthylester, wie oben mit Allylbromid, 33%ig. NaOH u. etwas A.; Hydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N · HCl, F. 162—163°, aus A./Ä. Tafeln. (J. chem. Soc. [London] 1948. 559—61. Mai. Beckenham, Wellcome Physiol. Res. Labor; Dartford, Wellcome Chem. Works.)

NEZEL. 3231

R. Charonnat, M. Harispe, J. V. Harispe und L. Chevillard, Über einige Nicotinsäureester von Mono- und Polyalkoholen und ihre halogen-alkylierten Abkömmlinge. Di-Synthesen u. die Eigg. von 26 Alkylestern der Pyridin-β-carbonsäure u. von einigen ihrer Brommethylate, Jodmethylate u. Brombenzylate werden vom pharmakol. Standpunkt aus erörtert. Zur Darst. der C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>- u. nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Ester wird Nicotinsäure (I) mit einem Überschuß des jeweiligen Alkohols in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am Rückflußkühler gekocht. Zur Darst. aller anderen Ester einwertiger Alkohole werden äquimol. Mengen dieser Alkohole u. Nicotylechlorid in Ggw. von 2 Moll. Pyridinanhydrid (Bzl. oder Chlf.) 2 Std. bei n. Temp. behandelt, der weiße Nd. von Pyridinchlorhydrat der durch Zugabe von W. gelöst u. aus der organ. Lsg. der Ester durch Vakuumdest. oder Umkrystallisieren gewonnen. Durch 3std. Kochen von 1 Mol. Ester mit 2 Moll. CH<sub>3</sub>J in Ggw. von absol. CH<sub>3</sub>OH erhält man das entsprechende J-Methylat in blaßgelben Kristallen. Analog die weißen oder blaßrosa stark hygroskop. Kristalle der Br-Methylate. Zur Darst. der farblosen oder leicht rosa gefärbten Br-Benzylate wird eine äquimol. Mischung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Br u. des jeweiligen I-Esters in Ggw. von CH<sub>3</sub>OH 6 Std. am Rückflußkühler gekocht. Eigg.: Die Monoalkoholester der I sind meist farblose oder gelbliche, am Licht nachdunkelnde, bei 4—8 mm Hg unzers. übergehende Fl., Geruch u. W.-Löslichkeit werden vom C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Ester an sehr gering. Refraktionszahl, Dispersion u. ABBE-Koeff. der Ester sind in einer Zahlentafel zusammengestellt. Unter den Estern befinden sich folgende 13, die noch nicht beschrieben worden sind: I-β-Chloräthylester, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 28°, Kp.<sub>5</sub> 130°, Kristalle farblos, Fl. gelb. — I-Isopropylester, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>27</sub> 131, Fl.; I-Allylester, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>11</sub> 118,5—119,5°, Fl.; I-Pseudotert.-butylester, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>3</sub> 108°, Fl.; I-β-Phenyläthylester, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>12</sub> 197—199°, Fl.; I-2-Methylcyclohexylester, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>4,5</sub> 145,5°, gelbliche Fl.; I-4-Methylcyclohexylester, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>6</sub> 153,5—155,5°, Fl.; I-Cholesterylester, C<sub>33</sub>H<sub>59</sub>O<sub>2</sub>N, F. 148,5°; I-Äthylenglykolester, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 126,5°. — Di-Propylenglykolester, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 122,5°, Kp.<sub>12</sub> 237,5°. — Tri-I-glycerinester, C<sub>21</sub>H<sub>37</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, F. 76°. — Tetra-I-tetraoxy-pseudopentaneester, F. 162°. — D-Glucose-penta-I-ester, C<sub>36</sub>H<sub>67</sub>O<sub>11</sub>N<sub>5</sub>, F. 169°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1014—17. Sept./Okt. 1948. Paris, Faculté de Pharmacie.)

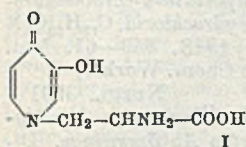
WESLY. 3231

Chr. Wiegand und W. I. M. Holman, Synthese von Derivaten von N-Methyl-2-pyridon aus Nicotinsäure und Nicotinamid. Vff. studierten die Rkk. von Nicotinamid (I) u. Nicotinsäure (II) in vitro bei der Methylierung u. der anschließenden Oxydation nach der Meth. von DECKER u. fanden, daß II N-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäure (III) u. I N-Methyl-2-pyridon-3-carbonsäure (IV) liefert. Diese Rkk. zeigen also, daß entweder die Methylierung u. Oxydation von I in vitro anders verläuft als in vivo oder daß im tier. Körper I u. II vor der Methylierung u. Oxydation umgewandelt wird. In Gegensatz dazu steht die von HUFF (J. biol. Chemistry 171. [1947.] 639) gemachte Beobachtung, nach welcher aus Trigonellinsäuresulfat oder N-Methyl-I durch Oxydation III erhalten wird. Vff. konnten nachweisen, daß nach HUFF ebenfalls der gleiche Rk.-Verlauf erhalten wird, wenn bei niedriger Temp. oxydiert wird u. Alkali u. Ferricyanid gleichzeitig zugegeben werden. Erfolgt der Zusatz von Alkali bei n. Temp. u. vor der Zugabe des Ferricyanids, so verläuft die Rk. nach HUFF, es tritt also Versäuerung der

Amidogruppe zu III ein, aus W., F. 238°. Ist also die Amidogruppe in 3-Stellung vor der Oxydation vorhanden, so wird das 2.3-Isomere gebildet. Die Meth. von HUFF zur Herst. von III ist also nur eine Seitenrk. u. stellt nicht den wahren Verlauf der Oxydation von N-Methyl-I dar. (Nature [London] 162. 659—60. 23/10. 1948. Wuppertal-Elberfeld, Farbenfabr. Bayer; Univ. of Cambridge, Dep. of Exper. Med., Med. Res. Council.)

KRAUSS. 3231

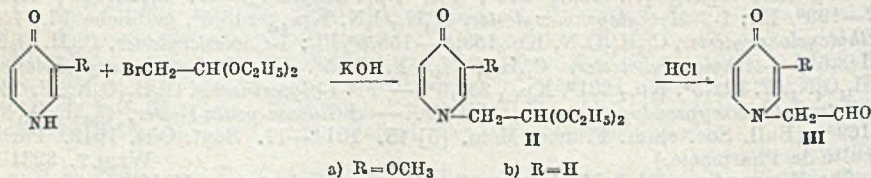
A. F. Bickel, *Über die Struktur des Leucaenins (Leucaenol) aus Leucaena Glauca Benth.* 3. Mitt. (2. vgl. C. 1948, I. 911.) Die wahrscheinlichste Struktur der Aminosäure Leucaenin (I), die in der trop. Pflanze *Leucaena Glauca Benth.* vorkommt, ist eine  $\beta$ -[N-3-Oxypyridon-(9)]- $\alpha$ -aminopropionsäure (I). Das Ziel vorliegender Arbeit war der Beweis der Alaninseitenkette u. ihre Stellung im Molekül. Durch Oxydation von I mit  $\text{KMnO}_4$  sollte man eine  $\alpha,\beta$ -Diaminopropionsäure erwarten. Da diese jedoch von  $\text{KMnO}_4$  oxidiert wird, nahm Vf. eine wss. Br-Lsg. u. isolierte in geringer Ausbeute die Verb.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ .  $[\alpha]_D^{27} + 13^\circ$  (33 mg in 5  $\text{cm}^3$  0,37%ig. HCl). Diese Substanz u. synthet. d.l- $\alpha,\beta$ -Diaminopropionsäurehydrobromid zeigten ein  $\text{pH}$  von 4 u. das gleiche UV-Absorptionsspektr, reagierten mit  $\text{AgNO}_3$  u. gaben die Ninhydrin-Reaktion. Beide



Verb., wie auch ihre Mischungen, färbten sich über 200° braun u. schm. über 236° (Zers.). Als weiteres Oxydationsprod. wurde Oxalsäure als Diammoniumsalz isoliert. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gab I  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ . Vf. nimmt an, daß Leucaenin sehr wahrscheinlich dieselbe stereochem. Konfiguration hat wie die andern natürlich vorkommenden Aminosäuren, also l(-)Leucaenin.  $[\alpha]_D^{24} - 22^\circ$ .

Versuche: (Alle F.F. korr.).  $\alpha,\beta$ -Diaminopropionsäurehydrobromid,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{H}_2\text{Br}$ , a) aus Leucaenin (I). Wss. Lsg. von I mit Br bei n. Temp. versetzt u. nach 1 Std. der Br-Überschuß im Vakuum entfernt u. die Lsg. mit einem Überschuß von Pb-Carbonat gekocht. Das gelbe Filtrat ( $\text{pH}$  3) mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt, Nd. abfiltriert, Filtrat im Vakuum eingedampft u. der Rückstand in wenig W. gelöst u. mit  $\text{NH}_3$  auf  $\text{pH}$  6 gebracht. Beim Einengen braune Kristalle, aus W., Kristalle vom F. 236° (Zers.). Ausbeute 0,6—1,2%. b) Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionsäure. Nach WINTERSTEIN, (Z. physiol. Chem. 59. [1909.] 146) Ausbeute 48%, F. 263° (Zers.). Ammoniumoxalat, F. 216—216,5° (Zers.) (I) in 10%ig. HBr aufgelöst u. Br bei n. Temp. zugefügt. Br-Überschuß im Vakuum entfernt u. die Lsg. im Vakuum-Exsikkator über KOH bis zur Trockne eingengt, in wenig W. gelöst u. neutralisiert mit 28%ig.  $\text{NH}_3$ . Beim Abkühlen Nadeln. — Leucaeninsulfat,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ , F. 143—143,5° (Zers.), I in warmer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst u. abgekühlt, Kristalle. (J. Amer. chem. Soc. 70. 326—27. Jan. 1948. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) SCHORRE. 3231

A. F. Bickel, *Über die Struktur des Leucaenins (Leucaenol) aus Leucaena Glauca Benth.* 4. Mitt. (3. vgl. vorst. Ref.) [N-Pyridon-(4)]-acetaldehyd (IIb) wurde über IIb aus Pyridon-(4), Br-Acetal u. KOH in alkoh. Lsg. u. anschließender Hydrolyse mit HCl gewonnen. Darst. von [N-(3-Methoxy-pyridon-4)]-acetaldehyd (IIIa) erfolgte in derselben Weise, aber als Semicarbazon.



Versuche (alle F.F. korr.): [N-Pyridon-(4)]-acetaldehyddiäthylacetal.  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (IIb), F. 137—139° (aus A.); 4-Oxypyridin (KÖNIGS u. GREINER, Ber. dtsh. chem. Ges. 64. [1931.] 1049) in A. mit alkoh. KOH-Lsg. u. Br-Acetal 7 Std. im verschlossenen Rohr auf 128—130° erhitzt, KBr abfiltriert, im Vakuum eingengt u. mit konz. HCl neutralisiert; im Vakuum eingedampft, mit A. aufgenommen u. im Vakuum konz., Kristalle des Acetalmonohydrates, F. 87—89° (aus W.). Im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  wurde das Kristall-W. entfernt, in A. gelöst u. mit alkoh. Pikrinsäurelsg. versetzt. (N-Pyridon-(4)-acetaldehydhydrat,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ . Nach Neutralisation wird obige Lsg. mit konz. HCl 4 Std. am Rückfluß gekocht, im Vakuum eingengt u. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert, wobei sich Kristalle des Aldehydhydrates ausschieden, die bei 110° braun wurden, aber nicht schmolzen. Pikrat  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , F. 182 bis 182,5° (Zers.). Semicarbazon  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ , F. 208—208,5° (Zers.). — N-3-Methoxy-pyri-

don-(4)-acetaldehyd,  $C_9H_{12}O_3N_2 \cdot 2H_2O$ . (IIIa). Wie Darst. von Iib, statt 4-Oxypyridin wurde 3-Methoxypyridon-(4) verwandt. Wss. Lsg. mit HCl am Rückfluß gekocht. Durch Neutralisation mit  $Na_2CO_3$  entstand eine braune Lsg., aus der keine Aldehydkristalle abgeschieden wurden. Durch Zugabe von Semicarbazid wurde das *Semicarbazon*, F. 188—188,5° (aus W.) in 40% ig. Ausbeute gebildet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 328—29. Jan. 1948.)

SCHORRE. 3231

Henry A. Hoffman und Calvin A. VanderWerf, *Additionsverbindungen von Schwefel-dioxyd mit drei isomeren Lutidinen*. (Vgl. HOFFMANN u. VANDER WERF, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 997). In 3 Diagrammen geben Vff. Temp. u. Zus. von  $SO_2$  mit 2.6-Lutidin, 2.3-Lutidin u. 2.4-Lutidin wieder.

Versuche: *Reinigung der Stoffe*.  $SO_2$ -Gas wird langsam durch eine Lsg. von gesätt.  $BaCl_2$ , gekörntem  $CaCl_2$  u. über 2 Trockentürme von  $P_2O_5$  geleitet, bis sich in einer Kühlfalle (Trockeneis) die erforderliche Menge  $SO_2$  angesammelt hat (E. von  $SO_2$ : -74,0°). Die Reinigung von 2.6-Lutidin erfolgt über einen kristallinen Harnstoff-2.6-Lutidin-Komplex. Der bei 95,6° u. 739 mm konstant dest. Anteil wird alkal. gemacht u. die Lutidinschicht über NaOH getrocknet. Kp.<sub>235</sub> des bei anschließender Dest. aufgefangenen Lutidins 143,7°, E. -5,9°. 2.3-Lutidin wurde über einen bei 119,8—121,7° schm. Harnstoffkomplex gereinigt. Durch Zusammenschmelzung entstanden 2 Schichten; die oberste Lutidinschicht, wurde 2 Wochen über NaOH getrocknet, am Rückfluß gekocht u. fraktioniert, Kp.<sub>735</sub> 161,0°, E.: -9,8°. 2.4-Lutidin wurde unter Luftabschluß über eine Vigreux-Kolonne dest. u. die Mittelfraktion (Kp.<sub>743</sub> 142—150°) 2 Wochen über NaOH aufbewahrt, am Rückfluß gekocht u. fraktioniert, Kp.<sub>742</sub> 158,5°. *Apparatur u. Verfahren*. Die von DAVIDSON, SISLER u. STOENNER (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 779) verwandte Gefrierpunktzelle wurde für die Best. der Temp.-Zus.-Diagramme gebraucht. Um eine Überkühlung zu vermeiden, wird die Probe rasch abgekühlt bis zur Kristallisation, erwärmt bis der letzte Kristall verschwindet u. nun langsam abgekühlt. *Ergebnisse*:  $SO_2$  bildet mit 2.6-Lutidin eine stabile Verb.,  $SO_2 \cdot (CH_3)_2C_6H_3N$ , F. 4°. Eutektica: 1) 3.6 Mol.-% 2.6-Lutidin, F. -75,5°. 2) 78,1 Mol.-% 2.6-Lutidin, F. -18°. Mit 2.3-Lutidin u.  $SO_2$  entsteht  $SO_2 \cdot (CH_3)_2C_6H_3N$ , F. 18,5°. Eutektica: 1) 8,7 Mol.-% 2.3-Lutidin, F. -78,8°. 2) 76,5 Mol.-% 2.3-Lutidin, F. -17,5°. Mit 2.4-Lutidin bildet  $SO_2$  wahrscheinlich 2 Verb.: 1)  $2SO_2 \cdot (CH_3)_2C_6H_3N$  oder  $3SO_2 \cdot 2(CH_3)_2C_6H_3N$ , die sich unterhalb ihres F. zers. u. 2)  $SO_2 \cdot (CH_3)_2C_6H_3N$ , F. -8,3°. Eutektica: 1) 4,9 Mol.-% 2.4-Lutidin, F. -78,0°. 2) 75,1 Mol.-% 2.4-Lutidin, F. 23,1°. Vff. vgl. weiter das Verh. von  $SO_2$ -Additionsverb. der 3 Lutidine gegen  $SO_2$ -Picolinverbindungen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 262—264. Jan. 1948. Lawrence, Kansas, Univ.)

SCHORRE. 3231

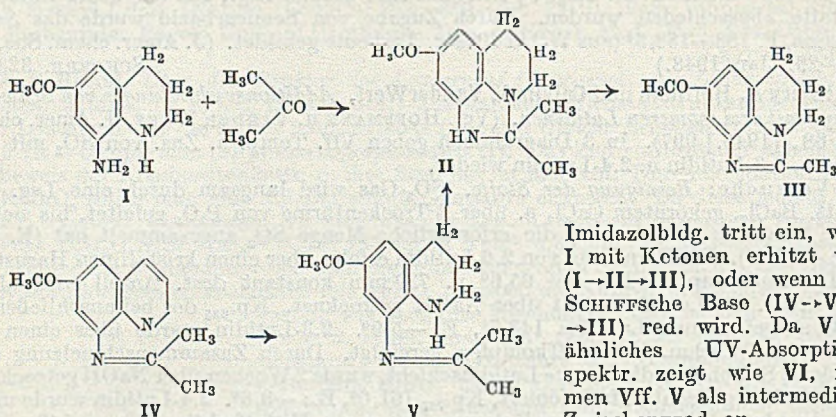
G. G. Kalthod und W. H. Linnell, *Chemotherapeutische Untersuchung des Pyridin-kerns: Substituierte Amine*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1947. E. 526.) Zur Unters. ihrer *Antimalariawirkg.* werden aus 4-Chlorpyridin (I) 4-Aminopyridin hergestellt, die in der  $NH_2$ -Gruppe durch  $-CH_2CH(CH_3) \cdot N(C_2H_5)_2$ ,  $-CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ ,  $-CH(CH_3) \cdot (CH_2)_3 \cdot N(C_2H_5)_2$ ,  $-CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot CH_2$  u.  $-(CH_2)_3 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot CH_2$  monosubstituiert sind.

Versuche (Kpp. der Pyridinbasen = Luftbadtemp.):  $\beta$ -Diäthylamino- $\beta$ -methyl-äthylamin (II),  $C_7H_{18}N_2$ , Kp.<sub>5</sub> 50°, aus  $(C_2H_5)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl \cdot HCl$  u.  $NH_3$  nach KERMACK u. WIGHT (C. 1936. 1. 3687); 58,5% (Ausbeute). Chloroplatinat,  $C_{14}H_{38}N_4Cl_6Pt$ , F. 140°. — Bei Herst. von Bis- $[\beta$ -diäthylamino- $\beta$ -methyläthyl]-amin,  $C_{12}H_{33}N_3$ , Kp.<sub>4</sub> 120°, Hg als Nebenprodukt. — 4- $[\beta$ -Diäthylamino- $\beta$ -methyläthylamin]-pyridin (III),  $C_{12}H_{21}N_3$ , Kp.<sub>0,35</sub> 125°, durch 6std. Druckerhitzen von je 0,05 Mol. I u. II auf 160°, Lösen in W., Alkalisieren u. Ausäthern; blaßgelbes, schwach grünlich fluoreszierendes Öl; 33,9%. Chloroplatinat,  $C_{12}H_{23}N_3Cl_6Pt$ , F. 227° (Zers.), blaßgelb. — 4- $[\gamma$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylpropylamin]-pyridin,  $C_{13}H_{23}N_3$ , Kp.<sub>0,4</sub> 135°, analog III mit  $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ ; 10%. Chloroplatinat,  $C_{13}H_{25}N_3Cl_6Pt$ , F. 216° (Zers.), braun. — 4- $[\alpha$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutylamin]-pyridin,  $C_{14}H_{25}N_3$ , Kp.<sub>0,4</sub> 145°, analog III mit  $(C_2H_5)_2N \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ ; 33,1%. Chloroplatinat,  $C_{22}H_{52}N_8Cl_6Pt$ , F. 205° (Zers.), dunkelbraun. — 4- $[\beta$ -Piperidinöthylamin]-pyridin,  $C_{12}H_{19}N_3$ , Kp.<sub>0,05</sub> 150°, analog III mit  $\beta$ -Piperidinamin; 33%. Chloroplatinat,  $C_{12}H_{21}N_3Cl_6Pt$ , F. 240° (Zers.), blaßgelb. Pikrat,  $C_{24}H_{41}O_{25}N_9$ , F. 178°. — 4- $[\gamma$ -Piperidinopropylamin]-pyridin,  $C_{13}H_{21}N_3$ , Kp.<sub>0,05</sub> 155°, analog III mit  $\gamma$ -Piperidinopropylamin; 35,1%. Chloroplatinat,  $C_{13}H_{23}N_3Cl_6Pt$ , F. 215° (Zers.), orange. Pikrat,  $C_{25}H_{27}O_{14}N_9$ , F. 156°. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 63—66. Jan./März 1948. London, Univ., Coll. Pharmac. Soc., Pharmac. Chem. Res. Labor.)

LEHMSTEDT. 3231

Robert C. Elderfield und Frank J. Kreysa, *Die Reaktion von o-Phenylendiamin und 8-Amino-1.2.3.4-tetrahydrochinolinderivaten mit Carbonylverbindungen*. Vgl. vorst.

Ref.). Vff. beschreiben die Einw. von Ketonen auf 6-Methoxy-8-amino-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (I) u. auf o-Phenylendiamin. Ein Mechanismus der Rkk. wird erläutert.



Imidazolbildung tritt ein, wenn I mit Ketonen erhitzt wird (I→II→III), oder wenn eine SCHIFFSCHE Base (IV→V→II→III) red. wird. Da V ein ähnliches UV-Absorptionsspektr. zeigt wie VI, nehmen Vff. V als intermediäres Zwischenprod. an.

Versuche (alle FF. korr.): 6-Methoxy-8-amino-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (vgl. PRICE u. HERBRANDSON, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 910). Zu einer am Rückfluß erhitzten Lsg. von 6-Methoxy-8-aminochinolin in absol. A. wurde Na in 90 Min. eingetragen. Nach weiteren 90 Min. wurde A. abdest., der Rückstand mit W. verd. u. 4 Std. mit Bzl. extrahiert. Aus der nach Trocknen u. Konzentrieren (unter N<sub>2</sub>) erhaltenen Lsg., wurde nach wiederholtem Waschen u. Trocknen das Lösungsm. abdest., Öl bei Kp.<sub>0,65</sub> 148—150°, F. 44—45°. — *Reaktion von 6-Methoxy-8-amino-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (I) mit 1-Diäthylaminopentanon*. Eine Mischung von I u. 1-Diäthylaminopentanon wurde unter N<sub>2</sub> erhitzt. Bei 200° (am inneren Thermometer) ging ein Destillat über. Nach langsamem Steigern der Temp. auf 265° in 6 Std., wurde die Dest. unterbrochen, das Prod. unter N<sub>2</sub> redest. u. das zwischen 105—115° übergehende Destillat in Ac. aufgenommen, getrocknet u. der Rückstand über KOH getrocknet, Kp. 111—112°. Identifiziert als *N,N*-Diäthyl-*n*-propylamin. — *Reaktion von I mit Octanon*. Eine Mischung von I u. Octanon wurde unter N<sub>2</sub> 3 Std. auf 150—250° erhitzt, das Destillat verworfen u. der Rückstand unter N<sub>2</sub> fraktioniert, Kp.<sub>0,6</sub> 170—175° u. die sich in der Vorlage ausscheidenden Kristalle als Imidazol (III) identifiziert. — *Reaktion von I mit Methylbenzylketon*. Eine Mischung von I u. Methylbenzylketon wurde 6 Std. unter N<sub>2</sub> auf 150—250° erhitzt. Das Destillat in Ac. aufgenommen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet u. dest., Kp. 110—111°; identifiziert als Toluol über Benzoesäure. Der Rückstand wurde als III identifiziert. — *Thermische Zersetzung von 2.2-Dimethyl-8-methoxy-1.2.5.6-tetrahydro-4-imidazo[1,2-a]chinolin* (vgl. BARBER u. WRAGE, C. 1946, I. 1231). Dieses Prod. u. III schm. fast bei gleicher Temp., nur zers. sich ersteres zu 6-Methoxy-8-amino-1.2.3.4-tetrahydrochinolin, wenn es in alkoh. Lsg. mit Pikrinsäure erwärmt wird, F. 163—164° (rasches Erhitzen) u. F. 150—152° (Zers., langsames Erhitzen). — *Reaktion von I mit Cyclopentanon*. Eine Mischung von I u. Cyclopentanon wird unter N<sub>2</sub> 25 Std. auf 265° erhitzt u. die Hauptfraktion (Kp.<sub>1,5</sub> 210—220°) der im Vakuum unter N<sub>2</sub> dest. Mischung in heißem A. gelöst u. mit alkoh. Pikrinsäurelsg. versetzt. Aus A. F. 171,5—173°. Nach Zers. des Pikrats wurde das freie III mit Ae. u. Bzl. extrahiert. Aus Pentan Nadeln vom F. 60—61°. Identifiziert als 2-*n*-Butyl-8-methoxy-5.6-dihydro-4-imidazo[1,2-a]chinolin durch Mischschmelzpunkt. Eine Mischung von I mit *n*-Valeriansäure wurde 2 Std. unter N<sub>2</sub> erhitzt, mit W. u. NH<sub>4</sub>OH (D. 0,9) versetzt u. die ammoniakal. Mischung mit Bzl. extrahiert. Nach Sublimation (150—175°, 0,3 mm) wurde III aus Pentan umkrist., F. 60—61°. Pikrat aus absol. A., F. 172—173°. — *Reaktion von I mit Acetophenon*. Eine Mischung von I u. Acetophenon wurde 7 Std. unter N<sub>2</sub> erhitzt, wobei die Temp. von 150 auf 265° steigt. Das Rk.-Gemisch wurde dest. u. das Pikrat der Fraktion von Kp.<sub>1,5-2</sub> 210 bis 225° nach Reinigung mit 50% ig. KOH zers. u. die alkal. Lsg. mit Bzl. extrahiert. Nach Sublimation, 185—235° (0,2 mm), Umkrist. aus Heptan wird das Pikrat gebildet, F. 248—253°; als Pikrat des Imidazols III identifiziert. *Kondensation von *n*-Heptaldehyd mit I*. Eine Mischung von I u. reinem *n*-Heptaldehyd wurde 8 Std. unter N<sub>2</sub> auf 150—250° erhitzt. Die aus dem Rückstand erhaltene Hauptfraktion vom Kp.<sub>0,35</sub> 190 bis 210° lieferte ein Pikrat vom F. 127°. Nach Zers. des Pikrats krist. das Deriv. des

n-Hexylimidazols durch Abkühlen aus, F. 27°, durch Misch-F. identifiziert. — *Reaktion des o-Phenylendiamins mit Methylbenzylketon*. Eine Mischung von o-Phenylendiamin u. Methylbenzylketon wurde unter N<sub>2</sub> bei 200—250° dest., das über MgSO<sub>4</sub> getrocknete Destillat wurde redest., Kp. 110—111° u. als Toluol identifiziert. Der Rückstand mit Ae. verrieben, der unlösl. Teil, der wiederholt aus 60% Methanol-W. umkrist. wurde, F. 186,5—187,5°, erwies sich als 2-Benzylbenzimidazol, Pikrat, F. 214—215° (Zers.). Die Mutterlauge des 2-Benzylbenzimidazols enthält 2-Methylbenzimidazol, das aus Bzl. umkrist., F. 175—176°, u. durch Misch-F. identifiziert wurde. — *Reaktion von o-Phenylendiamin mit 1-Diäthylaminopentanon*. Die nach vorigen Vers. ausgetragene Rk. lieferte kein 2-Methylbenzimidazol. Da bei Dest. völlige Zers. eintrat, wurde diese Rk. nicht weiter untersucht. (J. Amer. chem. Soc. 70. 44—48. Jan. 1948. New York, N. Y., Columbia Univ.) SCHORRE. 3231

J. C. E. Simpson und P. H. Wright, *Derivate von 4-Chlor- und 6-Nitrochinolin*. In Übereinstimmung mit BACHMANN u. COOPER (J. org. Chemistry 9. [1944.] 302) wurde gefunden, daß bei Rk. von 6-Nitrochinolin-N-oxyd (I) mit POCl<sub>3</sub> 3 isomere 6-Nitrochinoline gebildet werden. Als Hauptprod. entstand 4-Chlor-6-nitrochinolin (II). Bei der Nitrierung von 4-Chlorchinolin konnte u. a. 4-Chlor-8-nitrochinolin (III) isoliert werden (vgl. auch GOULEY u. Mitarbeiter, C. 1948. I. 77). Das aus II erhaltliche 6-Nitro-4-aminochinolin (IV) bildet ein Jodmethylat, das mit wss. NaOH in 6-Nitro-N-methylchinolin (V) übergeführt werden kann.

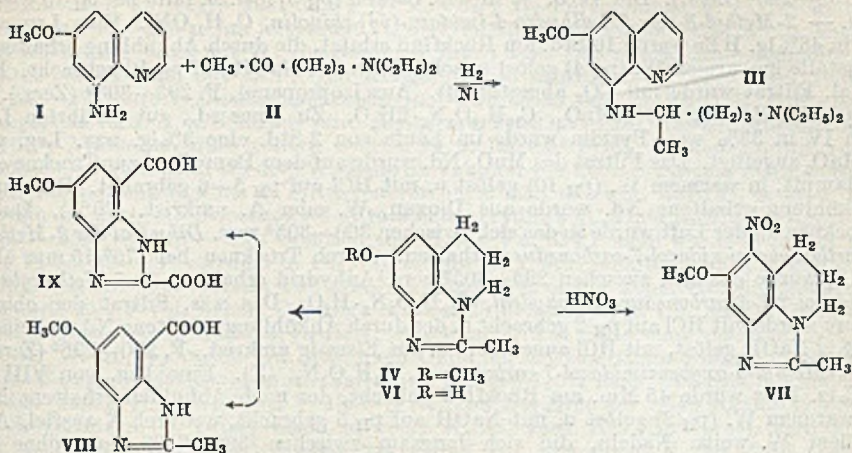
Versuche: 6-Nitrochinolin-N-oxyd (I), C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 215—217°, aus 6-Nitrochinolin in Chlf. mit Perbenzoesäure bei 0° (Ausbeute) 43,6%. — 2-Chlor-6-nitrochinolin, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 224—226°, aus I in sd. POCl<sub>3</sub> (1 Std.) u. Zers. mit Eis als unlösl. Anteil, aus Chlf. bernsteingelbe Nadeln, 5,6%. — 4-Chlor-6-nitrochinolin (II), C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 145—145,5°, aus dem Filtrat des Zers.-Prod. mit NH<sub>3</sub> u. Extrahieren mit 2nHCl als schwerer lösl. Anteil, aus Chlf. + Ligroin, Nadeln, 33,2%, neben 3-Chlor-6-nitrochinolin (?), C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 147—148°, aus Bzl. + Bzn. braune Nadeln, 2,8% u. einem leichter lösl. Anteil vom F. 120—132°. — 4-Chlor-8-nitrochinolin, (III), C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 127—129°, aus einem nach BOBRANSKI (C. 1938. I. 3775) erhaltenen Gemisch von 2. u. 4-Chlorchinolin vom Kp.<sub>15-17</sub> 128—130° in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,53) bei —15°, später bei 36°, oder durch Eintragen in Oleum (D. 2,01) + HNO<sub>3</sub> (D. 1,53) bei —3° bis +5°, aus Bzl. + Bzn. prismat. Nadeln oder Blättchen, 28%. — 6-Nitro-4-methoxychinolin, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 183,5—184,5°, aus II mit Na-Methylat in sd. Methanol, aus Bzl. + Bzn. Nadeln, 90%. — 8-Nitro-4-methoxychinolin, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 180—181°, analog aus III, aus Methanol prismat. Nadeln. — 6-Nitro-4-phenoxychinolin, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 117—118°, aus II mit Phenol u. KOH bei 120—140°, aus Bzn. cremefarbene Nadeln, 76%. — 8-Nitro-4-phenoxychinolin, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 114 bis 116°, analog bei 90—95°, aus Ligroin prismat. Nadeln, sintern bei 107°, 86%. — 6-Nitro-2-phenoxychinolin, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 151—152°, analog bei 130—150° bernsteingelbe Nadeln, 68%. — 6-Nitro-4-anilinochinolin, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 183—184°, aus II u. Anilin mit verd. HCl in sd. Aceton, aus A. orange prismat. Nadeln, 98%. — 6-Nitro-4-aminochinolin (IV), C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 311—312° (Zers.), aus vorst. mit Ammoniumacetat bei 170—180° (25 Min.), aus A. orange Tafeln, 84%; Acetylverb., C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 228 bis 229°, aus Essigester prismat. Nadeln, 94%. — 8-Nitro-4-aminochinolin (VI), C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 229—230°, analog bei 145—185°, aus Essigester gelbe Blättchen, 94%; Acetylverb., C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 290—292° (Zers.), aus Essigsäure Prismen, 80%. — 6-Nitro-2-aminochinolin, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 256—257°, analog bei 210—225° (4 Std.), aus A. orange prismat. Nadeln; Acetylverb., C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 231—233°, aus Bzl. Nadeln. — 4,6-Diaminochinolin, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 208° (Zers.), durch Red. von IV in Eisessig mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl bei 90°, als luftempfindliche Nadeln, 83%; Dichlorhydrat, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 340—342° (Zers.), Nadeln. — 4,6-Diacetaminochinolin, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 248,5—250°, aus wss. A. (+1 Kristallw.); Jodmethylat, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>J, F. 296—298° (Zers.), mit CH<sub>3</sub>J in sd. A. gelbe Nadeln, 78%; Chlormethylat, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 318° (Zers.), aus dem Jodid mit AgCl, aus W. oder wss. Aceton Nadeln. — IV-Jodmethylat, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>J, F. 303—304° (Zers.), aus IV mit CH<sub>3</sub>J in sd. A., aus W. orangefarbene prismat. Nadeln, 80%. — VI-Jodmethylat, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>J, F. 257—258°, analog, aus W. wahrscheinlich als Hydrat, rote prismat. Nadeln. — 6-Nitro-N-methylchinolin (V), C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus 6-Nitro-4-oxychinolin mit Dimethylsulfat in wss. KOH bei 50°, aus A. gelbe prismat. Nadeln, F. 233—234° oder aus IV-Jodmethylat in sd. 10% ig. NaOH unter Entw. von NH<sub>3</sub>, aus A. orangefarbene Nadeln vom F. 231—233°. — N-Methyl-4-chinolin, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON, F. 150—152°, aus 4-Aminochinolinjodmethylat vom F. 226—228° mit sd. 10% ig. NaOH, aus Bzl. Prismen; Pikrat, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 227—229°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1707—09. Okt. Liverpool, School of. Med.; Warrington, Yorke Dep. of Chem.) GOLD. 3231

Bernhard Witkop, *Herstellung von cis- und trans-Dekahydroisochinolin und von Bz-Tetrahydroisochinolin*. Durch katalyt. Hydrierung von Isochinolin (I) wurden 70–80% *cis*- u. 10–20% *trans*-Dekahydro-I (II) erhalten. *cis*-II wurde durch Pd leichter dehydriert als *trans*-II. Durch gelenkte Dehydrierung ließ sich aus *cis*-II *Bz-Tetrahydro-I* (III) bereiten.

Versuche (alle FF. sind korrig.): 1 g I wurde in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig u. 5 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei n. Druck u. Temp. über 1 g PtO<sub>2</sub> hydriert. Ausäthern des alkal. gemachten Filtrats gab 1,24 g *HCl-Salz*, das man in das *Pikrat* überführte. Dies wurde zur Entfernung von *trans*-II 5-mal mit kaltem Methanol (IV) gewaschen. Aus der Lsg. des Rückstandes in IV Kristalle, aus deren Filtrat erhielt man 73% *cis*-II-*Pikrat*, F. 150° (aus IV). Zu dessen IV-Lsg. gab man HCl u. entfernte die Pikrinsäure durch Ausäthern, 0,41 g *cis*-II-*HCl-Salz*, F. 183°. — Dies (0,1 g) kochte man 2 Std. mit je 2 cm<sup>3</sup> 95%ig. HCO<sub>2</sub>H u. 40%ig. HCHO u. dampfte zur Trockne. Den ins *Pikrat* übergeführten Rückstand löste man aus IV um: >90% *N-Methyl-cis*-II-*Pikrat*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln, F. 210°. — Die Kristalle aus den kalten IV-Extrakten vom *cis*-*Pikrat* gaben durch Umlösen hellgelbe Nadeln der *cis*-*Verb.* neben tiefgelben Prismen des *trans*-II-*Pikrats*, das bei 175–178° schm. (aus IV). — Ein rohes Gemisch aus 1 g *cis*-*trans*-II entwickelte in 4 Std. mit 0,2 g Pd-Mohr bei 210° 650 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>. Das Destillat, größtenteils bei 210° sd., wurde in Ae. gelöst u. mit je 2 cm<sup>3</sup> n/10 HCl nacheinander ausgezogen. Jede Fraktion wurde für sich in das *Pikrat* übergeführt; die ersten 4 Fraktionen gaben durch Umlösen aus IV u. Abfiltrieren von I-*Pikrat* das *trans*-II-*Pikrat* C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 177°. — Aus diesem stellte man wie oben das *trans*-II-*HCl-Salz* C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N·HCl her, Nadeln aus A., F. 224°. — Dies wurde, mit der gleichen Menge Pd 1/2 Std. auf 210° erhitzt, im Gegensatz zur *cis*-*Verb.* nicht verändert; mit der 3-fachen Menge Pd entstand in 3 Std. I. — *N-Methyl-trans*-II-*Pikrat* C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> wurde wie das Isomere hergestellt, Nadeln, F. 215°, schm. wieder bei 237°. — Die III-*Pikrat* enthaltenden Fraktionen (6.–9., s. oben.) wurden durch Umlösen vom schwerlös. I-*Pikrat* befreit, III-*Pikrat*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, goldgelbe Nadeln, F. 144°. Wenn die Dehydrierung von II nach Entw. von 310 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (für 5H<sub>2</sub> 781 cm<sup>3</sup> berechnet) abgebrochen wurde, erhielt man 25% III. — Das freie III (aus *Pikrat*) roch ähnlich Collidin; *Pikrolonat* C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, F. 214° (aus IV). — 0,8 g *cis*-II wurden 48 Std. in 13 cm<sup>3</sup> Tetralin (V) mit 0,5 g schwarzem Se-Staub gekocht, nach Filtrieren mit Ae. verd. u. mit 2 cm<sup>3</sup>-Portionen n/10 HCl extrahiert. Die Fraktionen wurden in die *Pikrate* folgender *Verb.* übergeführt: 1.–3., 0,19 g *cis*-II; 4., Gemisch; 5., III (neben etwas I); 6., I, nach Verdampfen von Ae. u. V etwas Naphthalin. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2617–19. Aug. 1948. Cambridge, Mass., Converse Memorial Labor.) LEHMSTEDT. 3231

Robert C. Elderfield, Frank J. Kreysa, James H. Dunn und David D. Humphreys, *Synthese von Plasmochin durch die reduktive Aminierungsmethode mit Raney-Nickel*. Techn. reines Plasmochin (6-Methoxy-8-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-chinolin) (III) enthält Isoplasmochin (6-Methoxy-8-[3-diäthylamino-1-äthylpropylamino]-chinolin). Die Ursache liegt darin, daß das 1-Diäthylamino-4-brompentan (Zwischenprod. für Plasmochin) durch 4-Diäthylamino-3-brompentan verunreinigt ist. Reines 1-Diäthylamino-4-brompentan kann aus Thionylbromid u. dem entsprechenden Alkohol dargestellt werden (ELDERFIELD u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1516 u. 1549). Drei Methoden werden beschrieben. Sie zeigen wie die Rk. zwischen I u. II verlaufen kann. A) II wird in eine Lsg. von I unter einem bestimmten Druck u. einer bestimmten Temp. gedrückt. B) I u. II werden mit ÄthylbzI. unter Rückfluß gekocht; die gebildete Schiffsche Base wird hydriert. C) I u. II werden erhitzt u. unter Rühren mit einem Dehydrierungsmittel versetzt u. das entstehende rohe Prod. wird hydriert. Durch Fraktionierung stellten Vff. fest, daß das Prod. aus 4–5% von I, 26–29% von III u. zu 50% aus 2-Methyl-8-methoxy-5,6-dihydro-4-imidazol-[ij]-chinolin besteht (PRICE u. HERBRANDSON, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 910 u. BARLER u. WRAGG, J. chem. Soc. [London] 1946, 610). Durch Abspaltung der CH<sub>3</sub>-Gruppe entsteht aus IV VI. Oxydation von IV mit 35%ig. HNO<sub>3</sub> führt zu einem Mononitroderiv. VII. Oxydation von IV mit KMnO<sub>4</sub> in Pyridin gibt Spaltung des Pyridinringes u. führt zu 2-Methyl-5-methoxybenzimidazol-7-carbonsäure (VIII) als Hauptprod. u. 5-Methoxybenzimidazol-2,7-dicarbonsäure (IX) als Nebenprodukt. Durch Abspaltung der CH<sub>3</sub>-Gruppe aus VIII entsteht X, das durch KMnO<sub>4</sub> weiter oxydiert wird zu 2-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäure (XI), die zu 2-Methylimidazol (XII) decarboxyliert wird. Das durch Bldg. des Imidazolringes aus I u. II abgespaltene N,N-Diäthylamino-propylamin wurde aus der Lsg. des Hydrierungsgemisches isoliert u. identifiziert. Da die Summenformel von IV ident. mit der von 6-Methoxy-8-äthylaminochinolin (XV) ist (entstanden durch Transäthylierung während der Rk. zwischen I u. II), stellten Vff. XV her. Äthylierung

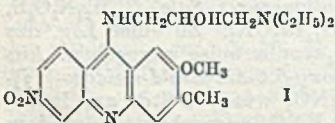
des 6-Methoxy-8-(p-toluolsulfonylamino)-chinolin zu XV erfolgte nach GAWRON u. SPORRI (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 514).



Versuche (alle FF. korr.): *Reaktion von 6-Methoxy-8-aminochinolin mit 1-Diäthylaminopentan-4-on in Ggw. von Ni u. H<sub>2</sub>.* A) In einem Autoklaven wird in eine auf 130° erhitzte Lsg. von 6-Methoxy-8-aminochinolin (I) in Methanol in Ggw. von Ni unter einem H<sub>2</sub>-Druck von 600 lbs./sq. in. 1-Diäthylaminopentan-4-on eingedrückt. Nach 2 $\frac{1}{2}$  Std. wird abfiltriert u. das Rk.-Gemisch bei 135° 1 mm dest., um den Überschuß an nicht reagiertem Aminoketon u. I zu entfernen. Die sogenannte „Plasmochin-Fraktion“ besteht aus einem sich rasch an der Luft verfärbenden Öl, das unter N<sub>2</sub> redest. u. mit einem BUCKMAN-Spektrophotometer im UV geprüft wird. — B) Eine Mischung von I, RANEY-Ni u. Mg-Methylat in absol. Methanol werden in einem Autoklaven auf 130° erhitzt u. bei einem Druck von 780 lbs./sq. in. H<sub>2</sub> II eingedrückt. Nach Abkühlen wurde mit W. versetzt, abfiltriert u. destilliert. Die „Plasmochin-Fraktion“ war mit der obigen identisch. — C) Die durch 72std. Erhitzen am Rückfluß von I, II u. Äthylblz. dargestellte SCHIFFSCHE Base wurde bei 90—95° unter 600 lbs./sq. in. H<sub>2</sub>-Druck in Ggw. von RANEY-Ni reduziert. Die „Plasmochin-Fraktion“ war mit der von A) u. B) identisch. — *Isolierung von N,N-Diäthylpropylamin aus den Prodd. der obigen Reaktion.* Eine in das unter A) angegebene Verf. eingeschaltete Kühlfalle von Trockeneis enthielt eine Fl., die über eine kleine PODBIELNIAK-Kolonnen fraktioniert wurde, Kp. 111,9—112,2°. Misch.-F. des Hydrochlorids mit synthet. N,N-Diäthyl-n-propylamin zeigte keine Depression. — *N,N-Diäthyl-n-propylamin*, C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N. Da nach LE BEL (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 125. [1897.] 351) nur das Chloroplatinat obiger Verb. bekannt war, stellten Vff. nach CASPE (J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 4457) das Amin her. Eine Mischung von Glycerin, n-Propylbromid u. Diäthylamin wurden 60 Std. am Rückfluß erhitzt, die Schmelze in W. gelöst, mit KOH stark alkal. gemacht u. die Temp. unter 25° gehalten. Die Aminschicht wurde abgetrennt u. die mit Ac. extrahierte wss. Schicht über KOH getrocknet u. fraktioniert (50%). — *N,N-Diäthyl-n-propylaminhydrochlorid*, C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N·HCl, bildete weiße Nadeln. Aus Äthylacetat, F. 205,5—206,5°. — *N,N-Diäthyl-n-propylaminmethyljodid*, C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N·CH<sub>3</sub>J, hygroskop. Platten, aus Isopropanol oder Aceton, F. 243—244°. — *Isolierung von 2-Methyl-8-methoxy-5,6-dihydro-4-imidazo-[ij]-chinolin, IV, aus der „Plasmochin-Fraktion“*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Die zweimal dest. „Plasmochin-Fraktion“ wurde mit kaltem Heptan gewaschen, u. die schwer lösl. Kristalle, aus Heptan umkrist., ergaben Platten vom F. 119,5—120°. — *Hydrochlorid des Imidazols*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>·HCl, hygroskop. Nadeln, aus absol. A.-CCl<sub>4</sub> (1:1) F. 233—233,5°. *Hydrobromid*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ON·HBr, hygroskop., aus absol. A., F. 242. Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>, aus A. oder Dioxan, zers. sich bei 248—253°. Das aus Methanol erhaltene *Methyljodid*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>J, zers. sich zwischen 285—290°. Aus Isopropyläther, A. oder CCl<sub>4</sub> erhaltene *p-toluolsulfonsaures Salz*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S, F. 139,5—140,5. — *Perbromid des Imidazols (IV)*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>. Zu einer Lsg. des IV in CCl<sub>4</sub> wurde eine 5%ig. Lsg. von Br in CCl<sub>4</sub> tropfenweise zugegeben. Aus Methanol, Zers. bei 285°. — *2-Methyl-7(?)-nitro-8-methoxy-5,6-dihydro-4-imidazo-[ij]-chinolin*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Eine Lsg. des IV in 35%ig. HNO<sub>3</sub> wurde 5 Std. am Rückfluß erhitzt, in eine Abdampfschale gegossen, 70%ig. HNO<sub>3</sub> zugegeben u. auf dem

Dampfbad zur Trockne eingedampft, mit W. versetzt u. wieder eingedampft. Nach Aufschlänmen in Eis-W. wurde die Nitroverb. aus Äthylacetat oder A. umkrist., F. 238—240° (Zers.). Die Verb. ist in wss. Säuren (pH 3) lösl. u. fällt bei pH 10 wieder aus. — 2-Methyl-8-oxy-5,6-dihydro-4-imidazo-[i j]-chinolin, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Eine Lsg. von IV in 48% ig. HBr wurde 10 Std. am Rückfluß erhitzt, die durch Abkühlung erhaltene Kristalle in warmen W. (pH 4) gelöst u. schließlich mit NaOH auf pH 10 gebracht. Das alkal. Filtrat wurde mit CO<sub>2</sub> abgestumpft. Aus Isopropanol, F. 295—305° (Zers.). — *Oxydation des IV, mit KMnO<sub>4</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O*. Zu einer sd., gut gerührten Lsg. von IV in 33% wss. Pyridin wurde im Laufe von 2 Std. eine 3% ig. wss. Lsg. von KMnO<sub>4</sub> zugefügt. Das Filtrat des MnO<sub>2</sub>-Nd. wurde auf dem Dampfbad zur Trockne eingedampft, in warmem W. (pH 10) gelöst u. mit HCl auf pH 5—6 gebracht. Der durch Abkühlung erhaltene Nd. wurde aus Dioxan, W. oder A. umkrist. (70%). Durch Trocknen an der Luft wurde so das sich zwischen 300—305° zers. *Dihydrat der 2-Methyl-5-methoxybenzimidazol-7-carbonsäure* erhalten. Durch Trocknen bei 175°/15 mm über CaCl<sub>2</sub> wurde das sich zwischen 295—305° zers. Anhydrid erhalten. — *5-Methoxybenzimidazol-2,7-dicarbonsäuremonohydrat, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O*. Das wss. Filtrat der obigen Säure wurde mit HCl auf pH 2 gebracht u. der durch Abkühlung erhaltene Nd. in heißem 10% ig. NaOH gelöst, mit HCl angesäuert u. aus Eisessig umkrist., F. 290—295° (Zers.). — 2-Methyl-5-oxybenzimidazol-7-carbonsäure, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, (X). Eine Lsg. von VIII in 48% ig. HBr wurde 45 Min. am Rückfluß gekocht, der nach Abkühlen erhaltene Nd. in warmem W. (pH 2) gelöst u. mit NaOH auf pH 5 gebracht, wodurch X ausfiel. Aus heißem W. weiße Nadeln, die sich langsam zwischen 300—350° zers. ohne zu schmelzen. — *Oxydation der Säure X, zu 2-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäure (XI), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O*. Zu einer Lsg. von X in W. (5°) wurde in 1 Std. eine 4% ig. Lsg. von KMnO<sub>4</sub> gegeben. Das MnO<sub>2</sub>-Filtrat wurde mit HCl auf pH 2—3 gebracht, zur Trockne eingedampft, in 7% ig. NH<sub>4</sub>OH gelöst, mit Kohle (Norit A) entfärbt u. zur Trockne eingedampft. Der in warmem W. gelöste Rückstand wurde auf pH 2—3 gebracht u. der Nd. mehrere Male aus W. umkrist., feine weiße Nadeln, zers. bei 275 bis 285°. Nach FARGHER u. PYMAN (J. chem. Soc. [London] 115. [1919.] 229) stellten Vff. XI aus Weinsäuredinitrat u. Acetaldehyd her, F. 275—285° (Zers.). Die nach DEDICHEN (Ber. dtsch. chem. Ges. 39. [1906.] 1838) erfolgende Decarboxylierung lieferte 2-Methylimidazol, aus Bzl. F. 134—136°. — 6-Methoxy-8-(4-diäthyl-amino-1-methylbutylidenamino)-chinolin, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>ON. Eine Mischung von 1-Diäthylaminopentan-4-6-methoxy-8-aminochinolin u. Äthylbzl. wurden 100 Std. so am Rückfluß gekocht, daß das kondensierte Äthylbzl. über wasserfreies K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zurückfloß. Die Hauptmenge des Lösungsm. wurde bei n. Druck unter N<sub>2</sub> dest., das Aminoketon an der W.-Strahlpumpe dest., unreactiertes 6-Methoxy-8-aminochinolin bei 175—185°/4 mm entfernt u. die rohe SCHIFFSCHE Base bei 230—240°/4 mm destilliert. Redest. gab orange Öl vom Kp. 134—186°, 35%. — 6-Methoxy-8-(p-toluolsulfonylamido)-chinolin, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S. 6-Methoxy-8-aminochinolin, p-Toluolsulfonylchlorid u. 10% ig. NaOH wurden bei Raumtemp. geschüttelt. Aus Isopropanol, F. 133,5°. — 6-Methoxy-8-(p-toluolsulfonyläthylamido)-chinolin, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>NS. Zu einer Lsg. der obigen Tosyl-Verb. in abs. A. wurde eine Lsg. von KOH in abs. A. zugeführt u. 30 Min. auf 70—80° erhitzt. Das so erhaltene K-Salz wurde mit Äthylbromid u. abs. A. 20 Std. am Rückfluß erhitzt, das Filtrat zur Trockne eingedampft u. der in 5% ig. KOH gelöste Rückstand mit Ae. extrahiert, aus Isopropanol oder Aceton, F. 125—126°. — 6-Methoxy-8-äthylaminchinolin, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Eine Mischung der obigen Verb. u. 96% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 Min. auf 100° erhitzt, abgekühlt u. nach 3std. Stehen bei Raumtemp. auf 40% ig. NaOH versetzt. Der durch Bzl.-Extraktion erhaltene Nd. gab nach Umkrist. aus n-Heptan einen F. von 38—40°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 40—44. Jan. 1948. New York 27, N. Y., Wyandotte, Mich., Columbia Univ.) SCHORRE. 3231

Charles S. Miller und Charlotte A. Wagner, 2,3-Dimethoxy-6-nitro-9-(γ-diäthylamino-β-oxypropylamino)-acridin. Das gegen Typhuserreger, Rickettsien u. Viren wirksame deutsche „Nitroacridin 3582“, 2,3-Dimethoxy-6-nitro-9-(γ-diäthylamino-β-oxypropylamino)-acridin (I) (Office of Publication Board, U. S. Dep of Commerce, 1945, Report 241, S. 4, 19, 28; Report 981, S. 19) ist bisher hinsichtlich seiner Herst. u. Eig. nicht näher beschrieben worden. Vff. kondensierten 2-Chlor-4-nitrobenzoesäure (II) mit Aminoveratrol (III) bei 95—100° zu 2-(3,4-Dimethoxyphenylamino)-4-nitrobenzoesäure (IV); bei höheren Temp. (140°) wurde II zu p-Nitrobenzoesäure reduziert. IV wurde mit POCl<sub>3</sub> in 2,3-Dimethoxy-6-nitro-9-chloracridin (V) übergeführt u. dies mit γ-Diäthylamino-β-oxypropylamin (VI) zu I umgesetzt.





Versuche: In einem Rührkolben wurden 340 cm<sup>3</sup> n-Amylalkohol (VII) mit 25 g II u. 25 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> so weit erhitzt, daß das gebildete W. mit etwas VII abdestillierte. Nach Abkühlen auf 95° fügte man 31,8 g III u. 0,75 g Cu-Pulver hinzu u. rührte weitere 10 Std. bei 95—100°. Am folgenden Tage vermischte man mit 500 cm<sup>3</sup> Ae. u. kochte den Rückstand 3mal mit W. (insgesamt 1 Liter) aus. Das mit Kohle behandelte sd. Filtrat machte man mit HCl gegen Kongorot eben neutral u. filtrierte heiß, 13,66 g (F. 222—224°) 2-(3,4-Dimethoxyphenylamino)-4-nitrobenzoesäure (IV), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, gelb-orange, aus verd. A. u. dann aus verd. Essigsäure, F. 227,5—228°; aus den Mutterlaugen wurde *p*-Nitrobenzoesäure isoliert. — 12 g IV u. 120 cm<sup>3</sup> POCl<sub>3</sub> wurden 2,5 Std. rückfließend erhitzt u. dann auf dem W.-Bade im Vakuum von überschüssigem POCl<sub>3</sub> befreit. Nach Behandlung mit Eis u. Filtrieren verrührte man mit wss. NaHCO<sub>3</sub> u. krist. aus Pyridin um. 8,14 g 2,3-Dimethoxy-6-nitro-9-chloracrydin(V), C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, gelbe Kristalle, F. 252—253° (Zers.). — Ein Gemisch von 21,41 g V u. 63 g Phenol wurde in 25 Min. mit 23 g VI bei 85—90° verrührt u. 1½ Std. auf dieser Temp. gehalten. Nach Erkalten u. Verdünnen mit dem 2fachen Vol. absol. A. machte man mit konz. HCl kongosauer u. verrührte mit 2 Vol. Äther. Der ölige Nd. wurde dekantiert, in 1,5 Liter W. gelöst u. nach Zugabe von 1,5 Liter A. filtriert. Aus dem Filtrat fällt man mit verd. NH<sub>3</sub> u. 3 Liter W. 20,14 g roten Nd. aus; nach Umfällen 2,3-Dimethoxy-6-nitro-9-(*γ*-diäthylamino-*β*-oxypropylamino)-acridin (I)-hydrat, F. 109—115°; nach Umlösen aus 200 cm<sup>3</sup> Aceton 14,8 g I, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 168—169°. Das Dihydrat des Dihydrochlorids wurde durch Versetzen der I-Suspension in wenig W. mit verd. HCl (Kongorot), Verdünnen mit Aceton u. 16std. Stehenlassen als gelber Nd. gewonnen, F. 219—220° (Zers.), wurde beim Trocknen (100°, 2 mm) orange, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>·2HCl. (J. org. Chemistry 13. 891—94. Nov. 1948. Glenolden, Pa., Sharp and Dohme, Inc.) LEHMSTEDT. 3231

Henri Wahl, *Die Cyanine*. Übersicht über Darst., Struktur u. Eig. der Cyanine. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 726—34. Juli/Aug. 1948. Nancy, Fac. des Sciences.) WESLY. 3231

Ray A. Clarke, Bruce Graham und Bert E. Christensen, *Pyrimidin*. 3. Mitt. Bromierung von 5-Acetyl-4-methyl-2-phenylpyrimidin. (2. vgl. C. 1948. II. 731.) Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten (GRAHAM, GRIFFITH, PEASE u. CHRISTENSEN, C. 1947. 46) wurde das leicht zugängliche 5-Acetyl-4-methyl-2-phenylpyrimidin (I) bromiert zu 5-Acetyl-4-brommethyl-2-phenylpyrimidin (II), dessen Konst. durch Oxydation zu 4-Brommethyl-2-phenylpyrimidin-5-carbonsäure (III) u. 2-Phenylpyrimidin-4,5-dicarbonensäure (IV) bewiesen wurde. Durch Rk. mit verschied. sek. Aminen u. Red. der Ketogruppe wurden die entsprechenden 4-Aminomethyl-5-oxyäthylpyrimidine dargestellt u. zum Teil oxydiert.

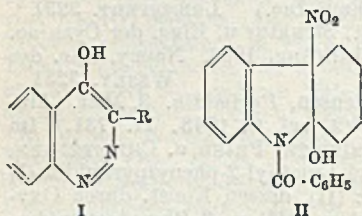
Versuche: Bromierung von 5-Acetyl-4-methyl-2-phenylpyrimidin (I) in Chlf.-Lsg. in UV-Licht liefert nach Fällen mit Ae. einen hellgelben Nd., das Hydrobromid von II, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, (Ausbeute roh > 90%) HBr-Abspaltung durch Schütteln mit wss. Chlf. führt zu einem weißen Nd.; hieraus mit Pac. oder Isopropylalkohol 5-Acetyl-4-brommethyl-2-phenylpyrimidin (II), C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br, F. 168—170°; weiße Nadeln aus Ligroin. — 4-Brommethyl-2-phenylpyrimidin-5-carbonsäure (III), C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus II in Dioxan mit NaBrO-Lsg.; Extrahieren mit Ae. entfernt Bromoform, NaHSO<sub>3</sub> überschüssiges NaBrO, HNO<sub>3</sub> fällt die Säure mit 62%. — 2-Phenylpyrimidin-4,5-dicarbonensäure (IV), C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 279—281° (aus W.; Zers.), aus III durch 1½std. Kochen in NaOH-Lsg. mit KMnO<sub>4</sub>. — 5-Acetyl-4-dimethylaminomethyl-2-phenylpyrimidinhydrochlorid (V), C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>3</sub>Cl, durch Rk. des aus II u. der freien Base in Bzl. prim. gebildeten Br-Hydrats mit HCl; F. 236° (aus A.; Zers.), 63%. — Analog werden erhalten: 5-Acetyl-4-morpholinomethyl-2-phenylpyrimidinhydrochlorid (VI), C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl; F. 220° (Zers.), feine weiße Nadeln aus 3nHCl; Zers. ab 213°, F. 220° (Zers.); 84%. — 5-Acetyl-4-diäthylaminomethyl-2-phenylpyrimidinhydrochlorid (VII), C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>3</sub>Cl; F. 215—220° (aus A.; Zers.), 95%. — 4-Dimethylaminomethyl-5-[1-oxyäthyl]-2-phenylpyrimidinhydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>3</sub>Cl, F. 236—237°; aus V in Methanol durch Hydrierung über Pt-Oxyd; 75%. — 5-[1-Oxyäthyl]-4-morpholinomethyl-2-phenylpyrimidinhydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 230—232° (aus A. mit Ae.; Zers.), durch Hydrierung der freien Base von VI wie vorst. u. Überführung in das Hydrochlorid; Zers. ab 220°; 42%. — 4-Diäthylaminomethyl-5-[1-oxyäthyl]-2-phenylpyrimidinhydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>3</sub>Cl, F. 185 bis 187°, durch Ausfällen des in heißem A. gelösten Hydrierungsprod. von VII mit Ae.; 71%. — 5-Carboxy-4-morpholinomethyl-2-phenylpyrimidinhydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus VI in Dioxansuspension mit NaOBr wie bei III; krist. aus Isopropylalkohol + HCl. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1088—90. März 1948. School of Science, Dep. of Chem., Oregon State Coll.) SCHULENBURG. 3272

F. Weygand, A. Wacker und V. Schmied-Kowarzik, *Kondensationsprodukte von Oxyketonen und Aminoketonen mit 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin*. Bei der Konden-

sation von 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin (I) mit Dioxyacetondiacetat, Diaminoacetone oder Aceton-1.3-di-(p-formylaminobenzoesäure) wurden nicht die erwarteten 8- oder 9-Oxymethyl- bzw. 8- oder 9-Aminomethylpteridine erhalten, sondern 2-Amino-6-oxo-8- oder 9-methylpteridine. In ähnlicher Weise wurde auch bei der Kondensation von I mit p-Tolyl-d-isoglucoamin nicht die erwartete Tetraoxybutylverb. sondern 2-Amino-6-oxo-9-(2'-3'-4'-trioxy-[d-erythro]-butyl)-pteridin gefunden. Vff. nehmen an, daß bei der Herst. von Pterinen dann eine Aromatisierung durch intramol. H<sub>2</sub>O-, NH<sub>3</sub> oder p-Aminobenzoesäureabspaltung stattfindet, wenn am C<sub>11</sub>'-Atom der Seitenkette eine -OH, -NH<sub>2</sub> oder -NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COOH-Gruppe sitzt u. zunächst bei der Kondensation eine Dihydroverb. zu erwarten ist. — Eine Deutung des Auftretens von 2-Amino-6-oxo-8-methylpteridin bei der Einw. von Alkali u. Luft auf den Fermentation-L.-casei-Faktor wird gegeben. (Experientia [Basel] 4. 427—28. 15/11. 1948. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.)

FRUHSTORFER. 3272

J. R. Keneford und J. C. E. Simpson, *Cinnoline*. 20. Mitt. 4-Oxy-3-äthylcinnolin und 3-[4'-Oxycinnolyl-(3')]-n-propancarbonsäure-(I). (19. vgl. C. 1948. E. 911.) Die Synth. von in 3-Stellung substituierten 4-Oxycinnolinen (I, R = CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, CH<sub>3</sub> u. Halogen) aus den entsprechenden o-Aminoacetophenonen ist bereits von SCHOFFIELD u. SIMPSON (J. chem. Soc. [London] 1945. 520) u. KENEFORD u. SIMPSON (C. 1949. II. 416) beschrieben worden. Nunmehr wurde geprüft, ob die Synth. auch für die Darst. von analogen Verbb. mit größeren Alkylgruppen in 3-Stellung geeignet ist. Das für die Darst. von I (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) benötigte o-Aminobutyrophenon ist von ELSON, GIBSON u. JOHNSON (J. chem. Soc. [London] 1930. 1128) in 8,6%ig. Ausbeute aus Butyrylchlorid gewonnen worden; durch Verwendung von



Buttersäureanhydrid gelang es, die Ausbeute auf 28% zu steigern. Die als Vorstufe von I (R = [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H) benötigte 5-Oxo-5-[2'-aminophenyl]-n-pentancarbonsäure-(I) (δ-o-Aminobenzoylvaleriansäure) ist über das 11-Nitro-10-oxy-9-benzoylhexahydrocarbazol (II) erhältlich. Die Aminoketone lassen sich leicht durch Diazotieren u. nachfolgende Cyclisierung in die gewünschten in 3-Stellung substituierten Cinnoline überführen.

Versuche: *Butyrophenon*, aus Bzl., Buttersäureanhydrid u. AlCl<sub>3</sub>, Kp.<sub>30</sub> 128°; (Ausbeute) 90%. — *m-Nitrobutyrophenon*, aus vorigem mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) in Essigsäure bei 0° ± 2°, Kristalle aus A., F. 62—63°; 43,5%. — *o-Nitrobutyrophenon*, als Nebenprod. der vorst. Rk.; 45%. — *o-Aminobutyrophenon*, aus vorst. Verb. durch Red. mit Sn u. konz. HCl, Kp.<sub>26-28</sub> 165—167°; 62%. — *o-Acetaminobutyrophenon*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Nadeln aus Ligroin, F. 46—47° (nicht rein erhalten). — 4-Oxy-3-äthylcinnolin (I, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, aus o-Aminobutyrophenon durch Diazotierung u. Behandeln der unter vermindertem Druck konz. Diazoniumlsg. mit wss. Na-Acetat, Kristalle aus Essigsäure, F. 225—226°; 68%. — 11-Nitro-10-oxy-9-benzoylhexahydrocarbazol, bei der Einw. von HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) auf 9-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydrocarbazol in Essigsäure bei 30°, F. 149° (Zers.); 53%. — 5-Oxo-5-[2'-benzaminophenyl]-n-pentancarbonsäure-(I), aus vorst. Verb. u. wss.-alkoh. KOH bei n. Temp., F. 120—122°; 39%. Wird bei 1/2std. Kochen mit 5nHCl nicht verändert. — 5-Oxo-5-[2'-aminophenyl]-n-pentancarbonsäure-(I), aus vorst. Verb. mit heißer KOH, F. 123—126° (vgl. PERKIN u. PLANT, J. chem. Soc. [London] 1923. 676). — 3-[4'-Oxycinnolyl-(3')]-n-propancarbonsäure-(I) (I, R = [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H), C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Säure durch Diazotieren u. Behandeln der Diazoniumlsg. mit wss. Na-Acetat, bräunliche Blättchen aus Essigsäure mit 1/2H<sub>2</sub>O, F. 201,5—202,5°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 2318—19. Dez. Liverpool, School of Trop. Med.; Warrington Yorke Dep. of Chemotherapy.) HILLGER. 3272

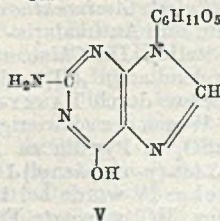
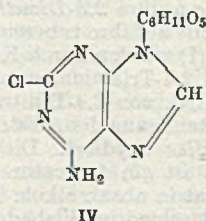
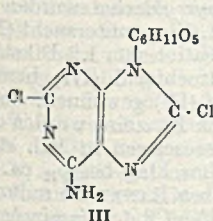
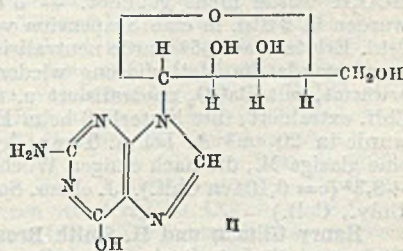
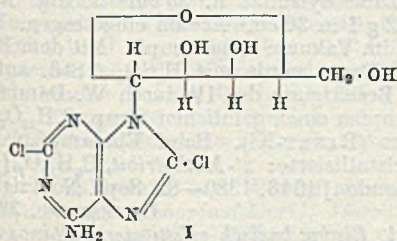
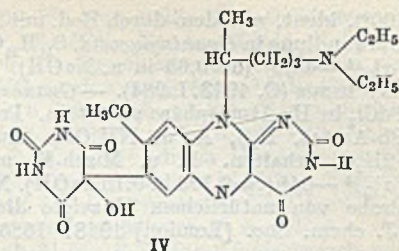
Sam C. Smith und Simon H. Wender, *Die Verwendung von Amberlite-Harz zur Trennung von Xanthin und Guanin*. Vff. beschreiben eine Meth. zur Trennung von Xanthin u. Guanin in Abwesenheit anderer Stoffe. Mit HCl u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vorbehandeltes Amberlite-Harz adsorbiert beide Purine aus einer HCl-Lsg. mit pH 1. Xanthin ist hieraus mit einer gepufferten schwachen NaOH-Lsg. zu eluieren. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3719—20. Nov. 1948. Univ. of Oklahoma, Dep. of Chem.) BECKER. 3272

A. McCoubrey und W. Webster, *Beitrag zur Chemie der synthetischen Antimalariamittel*. 7. Mitt. *Die Reaktion zwischen Alloxan und 4-Amino-3-(4-diäthylamino-1-methylbutylamino)-anisol*. (6. vgl. CUTHBERTSON u. MOFFAT, C. 1948. E.2697.) Bei dem Vers., Alloxan (I) mit 4-Amino-3-(4-diäthylamino-1-methylbutylamino)-anisol (II) mit kalter Eis-

essig-Borsäure zu 7-Methoxy-9-(4-diäthylamino-1-methylbutyl)-isalloxazin (III) zu kondensieren, entstand eine Verb.  $C_{24}H_{29}O_7N_7$ , der die Struktur IV zugeschrieben wird. Kondensation von I mit II in wss. HCl gibt 7-Methoxyalloxazin, während in sd. Eisessig-Borsäure in Übereinstimmung mit den Angaben von KIPNIS, WEINER u. SPOERRI (C. 1947. 1577) III gebildet wird.

Versuche: 4-Nitro-3-(4-diäthylamino-1-methylbutylamino)-anisol, aus 3,4-Dinitroanisol u. 4-Diäthylamino-1-methylbutylamin durch Erhitzen in sd. Cymol bis zum Ende der  $NO_2$ -Entw., Öl, Kp.<sub>0,4</sub> 175—180°. Pikrat,  $C_{16}H_{27}O_3N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , gelbe, Prismen aus A., F. 111—112°. — 4-Amino-3-(4-diäthylamino-1-methylbutylamino)-anisol (II), aus vorst. mit  $PtO_2/H_2$  in A. bei 20°, 5 at, Öl, Kp.<sub>0,03</sub> 154—165°. — Verb.  $C_{24}H_{29}O_7N_7 \cdot 3H_2O$  (IV), aus Alloxan u. vorst. in Eisessig-Borsäure in 12 Std. bei 20°, mkr. orange Kristalle aus wenig W.-Methanol, F. 240°. — 3,4-Diaminoanisol (V), aus 3-Nitro-4-aminoanisol mit heißer  $SnCl_2$ -Lsg., rötliche Kristalle aus Bzl., F. 52°, Kp.<sub>21</sub> 200—210°. — 6-Methoxy-2,3-diphenylchinoxalin,  $C_{21}H_{16}ON_2$ , aus Benzil u. V-Dichlorhydrat in 50%ig. wss. A. durch lstd. Erhitzen, gelbe Prismen aus A., F. 156°. — 6-(oder 7)-Methoxyalloxazin,  $C_{11}H_8O_3N_4$ , aus II oder V-Dichlorhydrat in wss. HCl, gelbe Mikrokristalle aus Pyridin, F. über 300°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1719—20. Okt. Dagenham, Essex, May u. Baker Ltd., Res. Labor.) K. FABER. 3272

J. Davoll, B. Lythgoe und A. R. Todd, Versuche zur Synthese von Purinnucleosiden. 20. Mitt. Eine Synthese von Guanosin. (19. vgl. C. 1949. I. 694.) 2,8-Dichlor-9-β-D-ribofuranosidoadenin (I) diente als Ausgangsmaterial für Guanosin (II). Behandlung von 2,8-Dichloradeninglucosid (III) mit Zn-Staub u. W. ergab IV, das mit  $HNO_2$  u.  $CH_3OH-NH_3$  in ein Guaninglucosid (V) übergeführt wurde. V lieferte bei saurer Hydrolyse eine Substanz mit den Eigg. von Guanin. Vff. fanden, daß III auch durch katalyt. Red. schnell in IV übergeführt werden konnte. Die Hydrierungsmeth. wurde auch auf I angewandt u. das Red.-Prod. direkt zu dem entsprechenden Monochlorhypo-xanthinglucosid desaminiert, das nach Reinigung über das Pb-Salz durch Erhitzen mit A.- $NH_3$  aminiert wurde. Das so erhaltene krist. 9-β-D-Ribofuranosidoguanin war mit natürlichem II in F., Verh. u. opt. Drehung identisch. Die X-Strahlen-Photos des natürlichen u. synthet. II waren nicht zu unterscheiden. Obige Synthesen ergaben den endgültigen Beweis der für II u. Xanthosin angenommenen Strukturformeln. Weiterhin wurde II aus dem gleichen I hergestellt wie bei der Synth. von Adenosin (XIX, s. vorst.). Es folgt daraus, daß II u. Xanthosin die gleiche β-Konfiguration wie Adenosin besitzen. Alle 4 Purin- u. Pyrimidinnucleoside der Hefe sind β-D-Ribofuranoside.



Versuche: Guaninglucosid. 2,8-Dichlor-9-β-D-glucopyranosidoadenin in verd. NaOH mit  $BaSO_4$  u.  $PdCl_2$  in  $H_2$ -Atmosphäre schütteln, 2-Chlor-9-β-D-glucopyranosidoadenin,  $C_{11}H_{14}O_5N_5Cl$ , erhalten, aus W. feine Nadeln, F. 223° (Zers., Sintern bei

190<sup>o</sup>), ident. mit dem durch Red. mit Zn-Staub gewonnenen Prod. (vgl. XIX, s. oben). Umwandlung in *Guaninglucosid*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, erfolgte nach XIX (s. oben), F. 295—305<sup>o</sup>; [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> —44,6<sup>o</sup> (c=0,68 in n. NaOH). Intensive Färbung mit dem Phenolreagens von HITCHINGS (C. 1943. I. 984). — *Guanosin* (II), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, in verd. NaOH mit BaSO<sub>4</sub> u. PdCl<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>-Atmosphäre schütteln. Prod. mit NaNO<sub>2</sub> u. Eisessig behandeln, dann mit Pb-Acetat, H<sub>2</sub>S, A. u. NH<sub>4</sub>OH. Aus W. 9-β-D-Ribofuranosidoguanin, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub> · 2H<sub>2</sub>O, erhalten. F. u. Misch-F. mit II aus Heferibonucleinsäure 239<sup>o</sup> (Zers.); [α]<sub>D</sub><sup>13</sup> —64<sup>o</sup> (c=0,193 in 0,1nNaOH). Nach Trocknen bei 124<sup>o</sup> C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub> erhalten. Eine Probe von natürlichem II zeigte die gleichen Werte wie das synthet. Dihydrat. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1685—87. Okt. Cambridge, Univ., Chem. Labor.)

AMELUNG. 3272

J. Masson Gulland und W. G. Overend, *Benzylidenguanosin*. Die Kenntnis der Konst. des *Benzylidenguanosins* (I) ist wichtig für synthet. Arbeiten. Es wurde gezeigt, daß das *Acetylguanosin* (II), das sich durch Acetylierung des freien Hydroxyls des Zuckerrestes von I u. folgende Abspaltung der Benzylidengruppe bildet, ein 2'- oder 3'-Deriv. ist, aber nicht in 5' substituiert sein kann (Perjodatitration). Durch kombinierte Entacetylierung u. Methylierung des *Acetyl-I*, folgende Hydrolyse u. Hydrierung des isolierten Zuckers entstand ein opt.-akt. *Methylribit*, der daher unsymm. substituiert sein muß. Seine Methylgruppe war also in 2' gebunden, u. I ist ein 3'.5'-Derivat.

Versuche: a) 15 g Guanosin (III), 150 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd (IV) u. 40 g ZnCl<sub>2</sub> wurden bis zur Lsg. geschüttelt, 1 Std. auf dem W.-Bade erwärmt, abgekühlt u. in 1,5 Liter Ac. gegossen. Der mit Ae. u. dann mit kochendem W. gewaschene Nd. wurde aus 70%ig. A. umkristallisiert. Dann wurde in wenig Eisessig gelöst u. in sehr verd. NH<sub>3</sub> eingerührt. Aus 70%ig. A. 16 g *Benzylidenguanosin* (I), C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, Nadelchen, F. 296<sup>o</sup>. b) 10 g III, 140 cm<sup>3</sup> IV u. 26 g ZnCl<sub>2</sub> wurden wie bei a) verarbeitet u. dann in W. mit 25 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gegossen. Nach Abblasen des IV mit W.-Dampf wurde im Vakuum eingedampft u. der Rückstand durch Dest. mit A. getrocknet. Dann wurde mit A. extrahiert u. der Verdampfungsrückstand aus 70%ig. A. umgelöst: 11 g I. — Ein Gemisch von 0,5 g I, 20 cm<sup>3</sup> 30%ig. Essigsäure u. 0,5 g Phenylhydrazin (V) wurde 5 Std. stehen gelassen. Aus dem Nd. extrahierte kochendes W. 0,2 g III, F. 238, Nadeln aus W.; A. löste dann Benzaldehydphenylhydrazon (VI) heraus. — 0,5 g I wurde mit 0,5 g Na-Acetat u. 10 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 1 Std. gekocht. Nach Erkalten wurde in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. eingegossen u. das abgeschiedene Öl mit W. dekantiert, bis es fest wurde, 0,4 g 2'-*Acetyl-3'.5'-benzylidenguanosin* (VII), C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, aus verd. A. Nadelchen, F. 260—262<sup>o</sup>, lösl. in verd. Mineralsäuren; wird an der Luft klebrig. — 0,4 g VII wurden mit 0,4 g V in 15 cm<sup>3</sup> 30%ig. Essigsäure 2 Std. auf 70<sup>o</sup> erwärmt. Vom abgeschiedenen VI wurde abfiltriert u. mit 600 cm<sup>3</sup> W. verdünnt. Nach 2 Tagen hatten sich 0,15 g 2'-*Acetylguanosin* abgeschieden, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, Kristalle aus W. u. etwas A., F. 176—179<sup>o</sup> (Zers.); reagiert nicht mit NaJO<sub>4</sub> (70 Std.). — III verbrauchte 1 Mol. NaJO<sub>4</sub> (30 Std., 24), HCO<sub>2</sub>H wurde nicht gebildet. — 5 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat u. 39 cm<sup>3</sup> 30%ig. NaOH wurden in 2 Std. in eine Suspension von 3,2 g I in 30 cm<sup>3</sup> Aceton eingetragen. Nach 2 Std. Erhitzen auf 85<sup>o</sup> wurde neutralisiert u. im Vakuum eingedampft. Mit dem Rückstand wurde die Methylierung wiederholt. Dann wurde mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 Std. auf 80<sup>o</sup> erwärmt, mit BaCO<sub>3</sub> neutralisiert u. nach Beseitigung des IV durch W.-Dampf mit Chlf. extrahiert; dies hinterließ beim Eindampfen einen gelblichen Sirup, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Er wurde in 20 cm<sup>3</sup> A. bei n. Temp. hydriert (RANEY-Ni). Beim Eindampfen blieb eine glasige M., die nach einigen Wochen kristallisierte: 2'-*Methylribit*, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> +8,3<sup>o</sup> (c= 0,104 in Chlf.). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1380—82. Sept. Nottingham, Univ., Coll.)

LEHMSTEDT. 3272

Henry Gilman und H. Smith Broadbent, *Einige basisch substituierte Chinoxaline*. Einige substituierte *Aminochinoxaline* u. ihre 2.5-Dimethyl-1-pyrryliderriv. wurden hergestellt u. auf ihre Antimalaria- u. teils auf ihre tuberculosstat. Eigg. untersucht (Mitt. an anderer Stelle). Die *Chinoxaline* (I) wurden durch Kondensation von 1.2-Diketonen mit o-Phenylendiamin (II) oder 1.2.4-Triaminobenzoldihydrochlorid (III) bereitet. III wurde besser durch RANEY-Ni-Red. von 2.4-Dinitroanilin (IV) gewonnen, als mit Sn + HCl. Wegen der schwierigen Reinigung der substituierten Benzoinen wurden diese roh mit CuSO<sub>4</sub> in Pyridin u. *Benzilen* oxydiert. Die I fluorescieren in Bzl. stark; 6-Amino-2.3-bis-(p-oxyphenyl)-I (V) ist ein Indicator mit Umschlag bei p<sub>H</sub> ca. 3,5.

Versuche: IV wurde bei 1—3 at in absol. alkoh. Lsg. über RANEY-Ni reduziert. Das mit konz. HCl versetzte Filtrat schied im Eisbad ca. 88% 1.2.4-Triaminobenzoldihydrochlorid (III) ab, das mit A. u. Essigester gewaschen u. im Vakuum getrocknet wurde. — 11 g Anisoin (VI), 45 g krist. CuSO<sub>4</sub>, 20 cm<sup>3</sup> W. u. 60 g Pyridin wurden 4 Std. auf dem Dampfbad gerührt: 96—100% Anisil(VII), F. 131—132<sup>o</sup> (Literatur 133<sup>o</sup>). — Das

nach HODGSON (J. chem. Soc. [London] 1930. 16) hergestellte 2,2'-Dichlorbenzoin konnte nur als Öl erhalten werden (nach H. F. 56—57°). Das ca. 40%ig. Rohprod. wurde wie VI oxydiert u. 2,2'-Dichlorbenzil durch W. abgeschieden, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 128—129°, Ausbeute fast 100%. — 10 g VII wurden mit je 50 cm<sup>3</sup> HBr (D. 1,48) u. 33%ig. HBr in Eisessig (VIII) 6 Std. unter CO<sub>2</sub> u. Rückfluß gerührt. Der beim Eingießen in W. abgeschiedene Nd. wurde in wenig 15%ig. NaOH gelöst u. mit HCl gefällt; 89% 4,4'-Dioxybenzil (IX), hellgraues Pulver, F. 245—247° (durch Umlösen aus W. keine Änderung; Literatur F. 235°). — Meth. A: Eine Suspension von 10 g VII u. 7,5 g III in 100 cm<sup>3</sup> A.-W. (1:1) wurde auf dem Dampfbad 4 Std. gerührt, mit NaOH schwach alkal. gemacht u. abgekühlt. Der harte Kuchen wurde gepulvert, in A. gelöst u. mit Kohle behandelt. Umlösen des Nd. aus Bzl. gab 61,5% 6-Amino-2,3-bis-(p-methoxyphenyl)-chinoxalin, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, hellbraune Kristalle, F. 194—196°. — Meth. B: Aus 4,4'-Dinitrobenzil wurde mit II quantitativ 2,3-Bis-(p-nitrophenyl)-chinoxalin, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> bereitet, lohfarbene Kristalle aus VIII, F. 203—204°. Dies wurde in absol. alkoh. Suspension mit RANEY-Ni (3 at) bis zur Aufnahme von 6 H<sub>2</sub> geschüttelt. Den Nd. löste man in CH<sub>2</sub>(OH)·CH<sub>2</sub>·O·CH<sub>3</sub> u. verd. das eingeeigte Filtrat mit Wasser. Den Nd. löste man erst aus Aceton u. W., dann aus Aceton u. A. um: 18% 2,3-Bis-(p-amino-phenyl)-chinoxalin, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Tafeln, F. 260—262°. — Meth. C: 1,1 g II u. 2,4 g IX wurden in 75 cm<sup>3</sup> VIII 3 Std. gekocht; 94% 2,3-Bis-(p-oxypyphenyl)-chinoxalin, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Kristalle aus A., F. 326—328°. — Meth. D: 3 g 6-Amino-2,3-dimethylchinoxalin (X), 2,18 g Hexan-2,5-dion u. 1 cm<sup>3</sup> VIII wurden in 12 cm<sup>3</sup> absol. A. 4 Std. gekocht u. dann in 50 cm<sup>3</sup> W. eingerührt; 74% 2,3-Dimethyl-6-(2,5-dimethyl-1-pyrryl)-chinoxalin, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>, strohfarbige Nadeln aus A., F. 161—163°. — Es wurden noch folgende Verb. synthetisiert: X, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> (A., 100%), F. 186—187° (aus Bzl.-A.). — 6-Amino-2,3-diphenylchinoxalin, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>, (A., 57%), F. 172—173° (aus Bzl.). — 6-Amino-2,3-bis-(o-chlorphenyl)-chinoxalin, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (A., 54%), F. 178—179° (aus Bzl.-Ligroin). — V, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (A), F. 338—340° (aus A.-W.). — 6-(2,5-Dimethyl-1-pyrryl)-2,3-diphenylchinoxalin, C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub> (D. 44%), F. 151—153° (aus Bzl.-A.). — 6-(2,5-Dimethyl-1-pyrryl)-2,3-bis-(p-methoxyphenyl)-chinoxalin, C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (D. 59%), F. 189—190° (aus Bzl.-A.). — 6-(2,5-Dimethyl-1-pyrryl)-2,3-bis-(o-chlorphenyl)-chinoxalin, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (D. 29%), F. 211—212° (aus Bzl.-A.). — Verss., 2-(2,5-Dimethyl-1-pyrryl)-chinoxalin nach D aus 2-Amino-I herzustellen, waren erfolglos. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2619—21. Aug. 1948. Ames, I., Iowa State Coll.) LEHMSTEDT. 3272

G. B. L. Smith, Meyer Silver und Ernest I. Becker, Die Reaktion zwischen Chloral und Morpholin. W.-freies Chloral gibt mit einem geringen Überschuß an Morpholin in Isopropyl- oder n-Butyläther unter Wärmeentw. Chlf. u. N-Formylmorpholin, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>760</sub> 239,5—240,5° (korr.), Kp.<sub>19-20</sub> 120—122°, F. 20—21°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4840, D.<sub>4</sub><sup>26</sup> 1,145. In wss. Lsg. entsteht nach LAUG YANG u. PIN-FONG HU (J. chin. chem. Soc. 10. [1943.] 190) Chlf. u. Morpholinformat. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4254. Dez. 1948. Brooklyn 2, N. Y., Polytechn. Inst. of Brooklyn.) KRESZE. 3282

J. A. Gautier, Über die Konstitution des Methylenblaueriodids; analytische Anwendungen dieser Verbindung. Man fällt 0,5 g in 500 cm<sup>3</sup> W. gelöstes Methylenblau mit 100 cm<sup>3</sup> 0, In J-Lsg., rührt, läßt 48 Std. im Dunkeln stehen, wäscht die schwärzlichen Methylenblaueriodid-Körner mit verd. KJ-Lsg., dann mit W. u. trocknet das in W. unlösl. braune Pulver, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>S·HJ·2 J<sub>2</sub>, im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 126—127° (Zers.). Es eignet sich zum Nachw. von Sn<sup>2+</sup> u. Hg<sup>2+</sup> u. als Indicator in der Jodometrie u. Acidimetrie. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 836—38. Juli/Aug. 1948.) WESLEY. 3292

D. D. Cubicciotti und Wendell M. Latimer, Eine Reaktion zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Ammoniumchlorid. Durch Erhitzen von NH<sub>4</sub>Cl u. CCl<sub>4</sub> in einer Pyrex-Bombe 1 Std. auf 450—475° entstand ein gelber fester Körper u. HCl, spurenweise andere Substanzen. Aus der Menge HCl wird auf einen Innendruck von etwa 20 at geschlossen. Der gelbe Körper ist unlösl. in W., A., Ae. u. KW-stoffen, jedoch lösl. in heißem konz. Alkali. Die Analyse lieferte die Summenformel C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>·1,01 H<sub>2</sub>O. Als Bildungsgleichung wird angegeben: 6 CCl<sub>4</sub> + 9 NH<sub>4</sub>Cl = C<sub>6</sub>N<sub>9</sub>H<sub>9</sub> + 33 HCl. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3509—10. Okt. 1948. Berkeley, Univ. of Calif.) LINDBERG. 3303

W. W. Cuthbertson und J. S. Moffatt, Beiträge zur Chemie der synthetischen Antimalariamittel. 6. Mitt. Einige Derivate des 1,3,5-Triazins. (5. vgl. Mo COUBRY u. WEBSTER, C. 1949. I. 387.) Ausgehend von Cyanursäurechlorid (I) stellten Vff. bas. substituierte 1,3,5-Triazine dar, die außer dem 6-Methoxy-8-chinolylamino- oder dem δ-Diäthylamino-α-methylbutylamino- oder dem p-Chloranilinrest als weitere Substituenten die Diäthylamino-, Amino-, Methoxy-, Propylaminogruppe oder Cl trugen. Im allg. wird das 1. Cl bei 0°, das 2. bei n. Temp. u. das dritte bei 120—140° ausgetauscht. Bei der Einführung der OCH<sub>3</sub>-Gruppe war es schwierig, nur 1 einzuführen, wenn noch 2 oder mehr Cl-Atome im Mol. vor-

handen waren. Nur 6-*p*-Chloranilino-4-isopropylamino-1.3.5-triazin (II) besaß gegen *Plasmodium gallinaceum* schwache Aktivität, während gegen *Trypanosoma equiperdum* keine Wrkg. beobachtet wurde.

Versuche: 2.4-Dichlor-6-[6'-methoxy-8'-chinolylamino]-1.3.5-triazin, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, (III), F. 237°, aus Cyanurchlorid (I) u. 8-Amino-6-methoxychinolin in Chlf. bei 0° u. Extraktion des Rückstands mit sd. Bzl. ausgezogen; feine gelbe Nadeln. — 2-Chlor-6-[6'-methoxy-8'-chinolylamino]-4-diäthylamino-1.3.5-triazin, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>6</sub>Cl, F. 170° (aus Bzl.), aus vorst. u. Diäthylamin in Chlf. bei n. Temp., Prismen; Hydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>6</sub>Cl·HCl·2 H<sub>2</sub>O, F. 278° (Zers.). — 2-Amino-6-[6'-methoxy-8'-chinolylamino]-4-diäthylamino-1.3.5-triazin, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>ON<sub>7</sub>, F. 191° (aus A), aus vorst. mit alkoh. NH<sub>3</sub> im geschlossenen Rohr bei 140°, gelbe Nadeln. Hydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>ON<sub>7</sub>·2 HCl·2 H<sub>2</sub>O, F. 216° (Zers.). — 2.4-Diamino-6-[6'-methoxy-8'-chinolylamino]-1.3.5-triazin, aus III u. alkoh. NH<sub>3</sub> bei 130°; Hydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>ON<sub>7</sub>·2 HCl·2 H<sub>2</sub>O, F. 280° (Zers.). — 2.4.6-Trimethoxy-1.3.5-triazin, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, beim Vers., aus I bei 0° die Monomethoxyverb. darzustellen; F. 130°. — 2.4-Dichlor-6-amino-1.3.5-triazin, F. 237°, aus I u. NH<sub>3</sub> bei 0° Nadeln. — 2-Chlor-6-amino-4-methoxy-1.3.5-triazin, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>4</sub>Cl, F. > 300° (aus Essigester), aus vorst. u. NaOCH<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH bei n. Temp.; Plättchen. — 6-Amino-2-[δ-diäthylamino-α-methylbutylamino]-4-methoxy-1.3.5-triazin, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>6</sub>, Kp. 0,03 195—200°, aus vorst. im geschlossenen Rohr bei 120°; blaßgelber Sirup. Dipikrat, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>6</sub>, 2 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>B<sub>3</sub>, F. 190°. — 2-Chlor-6-amino-4-[δ-diäthylamino-α-methylbutylamino]-1.3.5-triazin, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>Cl, aus der Dichlor-6-aminoverb. in Chlf. bei n. Temp. mit δ-Diäthylamino-α-methylbutylamin; bildete weder krist. Pikrat, noch Styphnat, noch Pikroloniat u. war auch durch Dest. nicht zu reinigen. — 2.4-Dichlor-6-*p*-chloranilino-1.3.5-triazin, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 188° (aus Bzl.), aus *p*-Chloranilin u. I in Chlf. bei 0°; Mikrokristalle. — 2-Chlor-6-*p*-chloranilino-4-isopropylamino-1.3.5-triazin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 172° (aus Bzl.), aus vorst. u. Isopropylamin in Chlf. bei n. Temp.; Mikrokristalle. — 2-Amino-6-*p*-chloranilino-4-isopropylamino-1.3.5-triazin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>6</sub>Cl, F. 166° (aus Essigester), aus vorst. mit alkoh. NH<sub>3</sub> bei 140°, Mikrokristalle. Hemistypnat, 2 C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>6</sub>Cl·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, F. 239°; Hydrobromid, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>6</sub>Cl·HBr·H<sub>2</sub>O, F. 223°. — 6-*p*-Chloranilino-4-isopropylamino-2-methoxy-1.3.5-triazin, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>4</sub>Cl, F. 137° (aus Ae.-Pae., 40—60°), aus der 2-Chlorverb. u. NaOCH<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH; feine Nadeln. Beim Vers., das Hydrobromid darzustellen, entstand wahrscheinlich 6-*p*-Chloranilino-4-isopropylamino-2-triazonhydrobromid, F. 337°. Base, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>4</sub>Cl, F. 365°, aus wss. Pyridin als amorphes Pulver. Mit POCl<sub>3</sub> hieraus 2-Chlor-6-*p*-chloranilino-4-isopropylamino-1.3.5-triazin, F. 170°. — Beim Vers. aus der 2-Chlorverb. mit Na in fl. NH<sub>3</sub> II darzustellen, entstand 6-Anilino-4-isopropylamino-1.3.5-triazin, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>, F. 197—198° (aus Bzl.). Auch mit Zn u. Eisessig oder durch Red. mit Hydrazin u. Pd·SrCO<sub>3</sub> konnte II nicht erhalten werden. — 2.4-Dichlor-6-anilino-1.3.5-triazin, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 136—137° (aus Bzl.-Pae., 60—80°), aus I u. Anilin; Nadeln. — Hieraus: 2-Chlor-6-anilino-4-isopropylamino-1.3.5-triazin, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>Cl, F. 127—128° (aus Bzl./Pae., 60—80°), Mikrokristalle. Dechlorierung gab 6-Anilino-4-isopropylamino-1.3.5-triazin, F. 199°. — 6-*p*-Chloranilino-4-isopropylamino-1.3.5-triazin (II), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>Cl, F. 228° (aus CH<sub>3</sub>OH) aus N<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-N<sup>5</sup>-isopropylidguanid CH<sub>3</sub>OH u. Äthylformiat unter Rückfluß, Mikrokristalle. (J. chem. Soc. [London] 1948. 561—64. Mai. Dagenham, May u. Baker Ltd., Res. Labor.) NEZEL. 3313

Emile Votocek, *Über meine Arbeiten in der Reihe der Methylpentosen*. Zusammenfassender Bericht mit Formeln u. Literaturangaben. (Ann. pharmac. franç. 6. 5—12. Jan. 1948.)

AMELUNG. 3400

Günther Drefahl und F. W. Matschke, *Struktur der Chloralosen und Chloralurensäuren*. Bericht über Eigg. u. Rkk. der durch Einw. von Chloral auf Glucose entstehenden *Monochloralosen* (I). Durch Überführung beider I in die 3.5.6-Trimethylderiv. wird der Beweis erbracht, daß α-Chloralose ein Deriv. der β-(trans)-u. β-Chloralose ein solches der α-(cis)-Glucose ist. (Forsch. u. Fortschr. 24. 1. Sonderh. 8. Nov. 1948.)

FAHRNLAENDER. 3400

R. Jeanloz, Hewitt G. Fletcher jr. und C. S. Hudson, *1,5-Anhydridoribit*. Durch Benzoylierung von d-Ribose in Pyridin/Äthylchlorid unter 0° wurde β-d-Ribopyranosetetrabenzoat, C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>, F. 131°, in 35%ig. Ausbeute erhalten, prismat. Nadeln aus absol. A./Ae./Pentan, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —102° (c = 0,964 in CHCl<sub>3</sub>), das in Äthylchlorid/Eisessig mit 30%ig. HBr in 85%ig. Ausbeute 2.3.4-Tribenzoyl-β-d-ribopyranosylbromid, C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>Br, lieferte (auch aus der das α-Isomere des ersteren enthaltenden Mutterlauge wurde das Bromid erhalten, so daß die Gesamtausbeute, bezogen auf d-Ribose 68% betrug). Prismen aus Äthylchlorid/Ae./Pentan, F. 156—158° (korr.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —190° (c = 1,352 in CHCl<sub>3</sub>), beständiger als die analoge Acetylverbindung. Durch Kondensation des vorigen mit K-2-Thionaphtholat in CHCl<sub>3</sub> zum 2'-Naphthyl-1-thio-β-d-ribopyranosid-tribenzoat (C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>S, nach chromatograph. Reinigung Sirup, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —59,0° bei

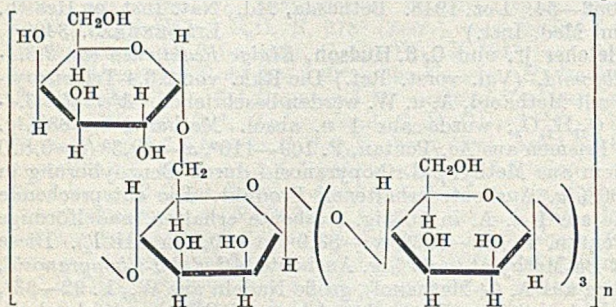
$c = 1,285$  in  $\text{CHCl}_3$ ) u. reduktive S-Abspaltung daraus mit RANEY-Ni in absol. A. (73%ig. Ausbeute) wurde 2.3.4-Tribenzoyl-1.5-anhydroribit,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_7$ , erhalten (nadelige Kristalle aus Ae., F. 156—157°), der mit Ba-Methylat in 90%ig. Ausbeute 1.5-Anhydroribit,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ , gab, ähnliche Löslichkeitsverh. wie 1.5-Anhydro-d-arabit u. 1.5-Anhydroxylyt, Prismen aus Ae., F. 128—129°, charakterisiert durch Verh. gegen Na-Perjodat, opt. Inaktivität u. Darst. des 2.3.4-Triacetyl-Deriv.,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7$ , 94%ig. Ausbeute, rechtwinklige Plättchen aus  $\text{CHCl}_3/\text{Ae.}/\text{Pentan}$  oder absol. A., F. 133—134°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4052—54. Dez. 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Chem. Labor., Exp. Biol. and Med. Inst.) LINDENBERG. 3400

R. Jeanloz, Hewitt G. Fletcher jr. und C. S. Hudson, *Einige Reaktionen von 2.3.4-Tribenzoyl- $\beta$ -d-ribofuranosylbromid*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Rkk. von 2.3.4-Tribenzoyl- $\beta$ -d-ribofuranosylbromid (I) mit Methanol, A. u. W. werden beschrieben. Methyl-2.3.4-tribenzoyl- $\beta$ -d-ribofuranosid,  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_8$ , wurde aus I u. absol. Methanol in 88%ig. Ausbeute erhalten, tetraedr. Prismen aus Ae./Pentan, F. 109—110°,  $\alpha -69,5^\circ$  ( $c = 0,820$  in  $\text{CHCl}_3$ ), war ident. mit dem aus Methyl- $\beta$ -d-ribofuranosid durch Benzylierung in Dichloräthylen/Pyridin in 90%ig. Ausbeute erhaltenen Produkt. Die entsprechende Äthyl-Verb.,  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_8$ , wurde aus I u. A. in 80%ig. Ausbeute erhalten, nadelförmige Kristalle aus A. bzw. Ae./Pentan, F. 132—133°,  $\alpha -83,9^\circ$  ( $c = 0,9$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Diese gab bei Debenzylierung mit Ba-Methylat in 63%ig. Ausbeute Äthyl- $\beta$ -d-ribofuranosid,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$ , hexagonale Plättchen aus A. (+Methanol), große Nadeln aus W., F. 92—93°,  $\alpha -104^\circ$  ( $c = 1,34$  in W.), ident. mit dem Prod., das sich aus d-Ribose mittels absol. äthanol. 1%ig. HCl in 38%ig. Ausbeute bildete, dessen Verh. gegen Na-Metaperjodat u. dessen Mol.-Rotation seine Klassifizierung als Pyranosid der  $\beta$ -Serie rechtfertigten. Die Rk. von I mit wss. Aceton u.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  lieferte hauptsächlich 2.3.4-Tribenzoyl-d-ribose (Sirup), woraus in 80%ig. Ausbeute mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in Ggw. von Ag-Oxyd kristallines Methyl-2.3.4-tribenzoyl- $\beta$ -d-ribofuranosid, F. 108—109°, erhalten wurde. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4055—57. Dez. 1948. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) LINDENBERG. 3400

Stig Veibel, *Über die durch Addition von Alkoholen an Triacetylglucosan- $\alpha$  <1.2>- $\beta$  <1.5> gebildeten Glucoside*. HARDEGGER u. DE PASCUAL (vgl. C. 1948, II. 1191) stellten das Tetraacetat von Trimethylcarbinol-D-glucosid (F. 141°,  $[\alpha]_D +31^\circ$  (Bzl.,  $c = 0,6$ ); dar u. hielten es für das  $\beta$ -D-Glucosid. Vff. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5]5. [1938.] 494) fanden für das Tetraacetat folgende Konstanten: F. 145—146°;  $[\alpha]_D^{20} -19,3^\circ$  (A.,  $c = 1,113$ ) oder  $-25,0^\circ$  (Bzl.,  $c = 0,62$ ). Es handelt sich hier tatsächlich um ein  $\beta$ -Glucosid, da nach Eliminierung der Acetylreste ein durch Emulsin, das für  $\beta$ -Glucoside spezif. ist, hydrolysierbares Glucosid isoliert werden kann. Daher kann das von HARDEGGER u. PASCUAL dargestellte Tetraacetat nicht das  $\beta$ -Glucosid sein. Überdies sind die Tetraacetate aller einfachen Alkyl- $\beta$ -D-glucoside (von Methyl- bis Amyl-) linksdrehend. Für das Triacetat des Isopropyl- $\beta$ -D-glucosids fanden HARDEGGER u. PASCUAL  $[\alpha]_D +58^\circ$  (Bzl.,  $c = 0,7$ ). Vff. fanden für das Tetraacetat  $[\alpha]_D^{20} -30,6^\circ$  (A.,  $c = 1$ ), während SCHEIBER (Diss. Leipzig [1935] 56)  $[\alpha]_D^{20} -39,04^\circ$  (A.,  $c = 0,715$ ) u. HICKINBOTTOM (J. chem. Soc. [London] 1928. 3140)  $-23,4^\circ$  (A.) angibt. Es ist nicht bekannt, ob der Ersatz der  $\text{OCOCH}_3$ -Gruppe durch OH am  $\text{C}_2$  eine Änderung der Drehungsrichtung hervorruft, doch tritt bei den Tetra- u. Triacetaten des Benzyl- $\beta$ -D-glucosids eine solche Änderung nicht ein. BRIGL (Z. physiol. Chem. 122. [1922.] 245) nimmt an, daß die Addition von ROH an das 1.2-Epoxyd in Triacetylglucosan- $\alpha$  <1.2>- $\beta$  <1.5> in trans-Stellung eintritt, aber HICKINBOTTOM (l. c.) fand, daß, wenn die Alkohole in trans-Stellung addiert werden, bei den Phenolen die Addition in cis-Stellung eintritt, HARDEGGER u. PASCUAL (l. c.) nehmen an, daß in jedem Fall sowohl in cis- als auch in trans-Stellung Addition stattfindet. So erklärt sich die Tatsache, daß gewisse der erhaltenen Triacetylglucoside rechtsdrehend, andere linksdrehend sind. Das Drehvermögen u. der Drehungssinn hängen von der Beziehung cis-Addition:trans-Addition ab. Die Theorie einer ster. Reinheit der Addition stimmt also nicht mit den Tatsachen überein. (Helv. chim. Acta 31. 736. 30/4. 1948. Kopenhagen, Polytechnikum von Dänemark, Organ.-chem. Labor.) AMELUNG. 3400

F. Smith, *Die Konstitution des Carobgummis*. I, ein leicht hydrolysierbares Galaktomannan aus der Carobbohne (Ceratonia siliqua L.), besteht zu 20% aus II u. zu 80% aus III. Die abgestufte Hydrolyse liefert II u. eine Mischung von Oligosacchariden verschied. mol. Struktur ohne einen markanten Haltepunkt. Von diagnost. Bedeutung für den Aufbau sind 2.3.4.6-Tetramethyl-II, 2.3.6-Trimethyl-III u. 2.3-Dimethyl-III, die im Verhältnis 1:2—3:1 durch Methanolyse der entsprechenden bei der Methylierung entstehenden Glucoside IV, V u. VI erhalten werden. Die Struktur dieser Glucoside u. ihre Stellung im Gesamtkomplex bzw. ihre Entstehung daraus wird festgelegt. Die Bldg. von 2.3.6-Trimethyl-III könnte erklärt werden aus D-Mannofuranoseeinheiten

mit 1.5-glucosid. Bindung oder aus D-Mannopyranoseresten mit 1.4-Bindungen. Die relative Stabilität des Polysaccharids sowie die Arbeiten von MOE u. a. (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2621) stützen die 2. Annahme. Die 2.3.4.6-Tetramethyl-II muß entstehen aus II-Einheiten, die das Ende der Seitenketten stark verzweigter Struktur bilden. Die 2.3-Dimethyl-III wird sich aus jenen Mannopyranoseeinheiten der Haupt-III-Kette ableiten, an denen die abzweigenden Seitenketten mit II-Einheiten als Endgliedern angeheftet sind. Dies würde dann zu der Auffassung führen, daß die Seitenketten



in 6-Stellung der III-Einheiten eingreifen, wodurch die Bldg. von 2.3-Dimethyl-III erklärt wird. Das einfachste Bauelement für I bestände danach aus einer Kette von D-Mannopyranoseeinheiten mit 1.4-glucosid. Bindungen (wahrscheinlich  $\beta$ -Form) [a]. Die Kette trägt Seitenketten von D-Galactopyranoseeinheiten, von denen jede durch 2—3 III-Reste

von der nächsten getrennt ist. Variationen dieser Struktur sind jedoch möglich.

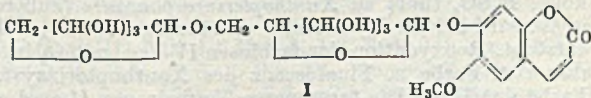
Versuche: Der untersuchte Carobgummi (I), ein weißes Pulver mit 9% W., gab mit W. neutrale schleimige Lsgg. mit unlösl. Partikeln. Die Bldg. von Schleimsäure weist auf D-Galaktose (II) hin, das neutrale Prod. der Dialyse einer angesäuerten Lsg. von I mit anschließender Fällung durch A. auf die Abwesenheit saurer Gruppen. Hydrolyse mit  $nH_2SO_4$  gibt eine Mischung reduzierender Zucker, aus denen das Phenylhydrazon der D-Mannose (III), F. 194°, III-Anilid, F. 178°;  $[\alpha]_D^{18} -170^\circ$  (c=1,0 in W.), u.  $\alpha$ -Methyl-D-mannopyranosid, F. 195°;  $[\alpha]_D^{25} -78^\circ$  (c=0,8 in W.) erhalten wurde. Der in W. lösl. Teil von I, (65%), war einheitlich; die daraus erhaltene Zuckermischung bestand aus II u. III. Der in kaltem W. unlösl. Teil gab ebenso III, aber kein II. — Abgestufte Hydrolyse von I. I 1 Std. bei 80° mit 0,35n.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gehalten, neutralisiert u. mit Methanol gefällt, ergab ein Abbauprod. von schwacher Red.-Kraft mit Cu-Komplexbildung in Fehlingscher Lsg.; das Filtrat hinterläßt glasigen Rückstand, der Fehlingsche Lsg. red. u. mit Methylsulfat (VII) Methyl-2.3.4.6-tetramethyl-d-galaktosid (IV), Kp.<sub>0,02</sub> 130—150°,  $n_D^{27}$  1,4483 liefert, hydrolysierbar zu 2.3.4.6-Tetramethyl-II; ein anderer Teil gibt, mit 1%ig. methanol. HCl gekocht,  $\alpha$ -Methyl-D-mannosid, F. 195°. — I, 75 Min. bei 95° mit 0,2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, neutralisiert u. mit A. gefällt, ergab ein Abbauprod., das außer III- auch II-Reste enthält. Das Filtrat hinterläßt einen glasigen Rückstand, der nach Umfällen mit Methanol aus dem Filtrat gewonnen, keine freie III enthält, aber mit 3%ig. methanol. HCl  $\alpha$ -Methyl-D-mannosid u. ein Filtrat mit HNO<sub>3</sub> Schleimsäure liefert. — I-Acetat, aus I durch wiederholtes Acetylieren in Formamid u. Pyridin; Fasern;  $[\alpha]_D^{20} +14^\circ$  in Aceton. — Methyliertes I: a) aus I-Acetat, wiederholt mit VII behandelt, weiße Klümpchen. Eine Lsg. des Rohprod. in Aceton + W., 2 Tage in Cellophan gegen W. dialysiert, hinterließ beim Eindampfen das methylierte I als zähe glasige M., schwer u. viscos lösl. in Formamid, Aceton, Chlf. u. Dioxan, unlösl. in Ae. u. PAe.; fraktionierte Fällungen beweisen die Einheitlichkeit der Substanz;  $[\alpha]_D^{18} -4^\circ$  (c=0,5 in Aceton) u.  $-2^\circ$  (c=1,0 in Dioxan). — b) aus I, in 30%ig. NaOH mit VII in der Kälte u. dann in der Wärme behandelt; gleicher OCH<sub>3</sub>-Geh. (44,1%) wie bei a), auch nach 10 weiteren Methylierungen. — Methanolyse von methyliertem I durch 2std. Kochen mit 1%ig. methanol. HCl gab eine Glucosidmischung, die nach Abtrennung von HCl u. Lösungsmm. fraktioniert u. dann auf Grund zusammengehörender  $n_D$ -Werte in 7 Hauptgruppen zerlegt wurde, die für sich untersucht wurden. Diese Gruppen enthielten IV, Methyl-2.3.6-Trimethyl-d-mannosid (V) u. Methyl-2.3-dimethyl-d-mannosid (VI) im mol. Verhältnis 1:2, 3:0,95; IV entsprach 23,6% vom methylierten I, das heißt I enthält 21% II; eine Wiederholung bestätigte die Ergebnisse. — Identifizierung von 2.3.4.6-Tetramethyl-D-II, erhalten durch Hydrolyse der ents. rechnenden Methanolysfraktion, erfolgte durch Kp.<sub>0,1</sub> 135—140°, F. 74—75° aus Ae.;  $n_D^{20}$  1,4680,  $[\alpha]_D^{18} +102^\circ$ , mit Übergang zum Gleichgewichtswert  $+83^\circ$  (c=0,8 in W.); Anilid, aus A. krist., F. 194°;  $[\alpha]_D^{18} -140^\circ$  (c=0,5 in Pyridin). — 2.3.6-Trimethyl-III, erhalten durch Hydrolyse der V-Fraktion mit 2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $[\alpha]_D^{18} -6,5$  (c=0,6 in W.); kein Osazon; mit Ag<sub>2</sub>O u. CH<sub>3</sub>I entstand 2.3.4.6-Tetramethyl-D-mannosid, Kp.<sub>0,3</sub> 130°;  $n_D^{28}$  1,4460;  $[\alpha]_D^{28} -26^\circ$  (c=0,7 in W.) u. daraus durch Hydrolyse 2.3.4.6-Tetramethyl-III; Kp.<sub>0,5</sub> 155°;  $n_D^{25}$  1,4573;  $[\alpha]_D^{22} +24^\circ$  (c=1,1 in Methanol); Anilid, aus PAe. F. 145°. 2.3.6-Trimethyl-III gab



mit 1 Mol. Anilin in A. das *Anilid*, F. 131° aus A. oder A./PAc.;  $[\alpha]_D^{18}$  —155° mit Übergang zu —39° (c = 0,3 in Methanol); mit Ag<sub>2</sub>O u. CH<sub>3</sub>J 2.3.4.6-Tetramethyl-D-III-anilid, s. oben. — Bromoxydation der Trimethyl-III in W. bei n. Temp. gab 2.3.6-Trimethyl-D-mannonolacton, F. 84—85° aus Ac./Äthylacetat,  $[\alpha]_D^{18}$  +65,5° (c = 1,0 in W.), nach 120 Tagen +38,5°. Die entsprechende Säure, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus vorst. Verb. über das Na-Salz durch Ansäuern;  $[\alpha]_D^{18}$  —19,5°, nach 23 Tagen +39°. *Phenylhydrazid*, F. 131° aus A.,  $[\alpha]_D^{17}$  —21° (c = 1,0 in W.). *Amid*, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N, F. 125° aus Dioxan;  $[\alpha]_D^{18}$  —16° (c = 0,5 in W.). Oxydation des Lactons mit HNO<sub>2</sub> u. Veresterung mit Diazomethan ergibt inakt. *Methyldimethoxysuccinat*, Kp.<sub>40</sub> 160—170°; F. 69° aus Ae.; n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,4350. *Amid*, F. 258° (Zers.) aus Wasser. — Identifizierung von 2.3-Dimethyl-III: aus der VI-Fraktion entstand mit Ag<sub>2</sub>O u. CH<sub>3</sub>J *Methyl-2.3.4.6-tetramethyl-D-mannosid*, das nach Hydrolyse in das Anilid übergeführt wurde; F. 144° aus PAc.; wird VI 25 Std. bei 95° mit nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, so geht die Drehung von  $[\alpha]_D^{20}$  +20° über in —10°; daraus 2.3-Dimethyl-III, Fl.;  $[\alpha]_D^{18}$  —9° (c = 2,0 in W.). Oxydation mit Br bei n. Temp. gibt 2.3-Dimethyl-D-mannonolacton, F. 111° aus A.; n<sub>D</sub><sup>22</sup> 1,4640,  $[\alpha]_D^{18}$  —61,5° (c = 1,0 in W.), nach 28 Tagen +52,5°. *Säure* aus dem Lacton durch Ansäuern des Na-Salzes,  $[\alpha]_D^{18}$  —31°, nach 3 Tagen 0°. *Phenylhydrazid*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>,  $[\alpha]_D^{18}$  —25° (c = 0,5 in W.); F. 158° aus Methanol/Ae. bzw. 168° nach Umkristallisieren u. Kühlen. — Die übrigen Fraktionen der Methanolyse enthielten nur IV u. V. — *Herst. von 2.3.6-Trimethyl-III u. Derivv.*: rohes Mannan der Ivorynuß liefert, mehrfach mit VII u. NaOH behandelt, *methyliertes Mannan*,  $[\alpha]_D^{18}$  —52° (c = 0,7 in W.); das daraus durch Methanolyse erhaltene Glucosidgemisch wurde fraktioniert u. das so erhaltene V in 2.3.6-Trimethyl-III übergeführt,  $[\alpha]_D^{18}$  —5,5° (c = 2,0 in W.). Hieraus wurden wie vorst. dargestellt: 2.3.6-Trimethyl-III-anilid, F. 129° aus A.,  $[\alpha]_D^{15}$  150° (c = 0,5 in Methanol) übergehend in —38°; 2.3.6-Trimethyl-D-mannono-γ-lacton, F. 83—84° aus Äthylacetat/Ae.;  $[\alpha]_D^{16}$  +69° (c = 1,5 in W.), nach 150 Tagen +38° konstant; Säure daraus  $[\alpha]_D^{18}$  —18,5° nach 23 Tagen +40°. *Säureamid* C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N, F. 125° aus Dioxan. *Phenylhydrazid*, F. 131°,  $[\alpha]_D^{18}$  —18° (c = 1,7 in W.) nach Kristallisation aus A./Äther. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3249—53. Okt. 1948. St. Paul, Minn., Minnesota-Univ., Div. of Chem. Engng. u. Birmingham, Univ., Dep. of Chemistry.)

SCHULENBURG. 3400

D. N. Chaudhury, R. A. Holland und Alexander Robertson, *Die Synthese von Glykosiden*. 12. Mitt. *Fabiatriin*. Bei der Unters. der Konstituenten von *Fabiana nubicata* isolierten EDWARDS u. ROGERSON (Biochem. J. 21. [1927.] 1010) ein Glucosid *Fabiatriin*, F. 226—228°, das diese Autoren, da es bei Hydrolyse 7-Oxy-6-methoxycumarin (*Scopoletin*) u. *Glucose* ergab, als ein Monoglucosid des *Cumarins* ansahen, ein Schluß, der die Annahme enthielt, daß *Scopolin*, F. 215—217°, das bekannte Glucosid von *Scopoletin*, 2 Moll. *Glucose* als Disaccharid enthält. Nachdem durch Synth. gezeigt wurde, daß *Scopolin* das n. *Mono-β-glucopyranosid* von *Scopoletin* war, schloß MERZ (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 270. [1932.] 476) auf Grund der Resultate von EDWARDS u. ROGERSON u. trotz der beträchtlichen Divergenz der FF., daß *Fabiatriin* mit *Scopolin* ident. sei. Vff. fanden bei einer Nachprüfung, daß die beiden Verbb. nicht ident. sind. Nach Reinigung zeigte *Fabiatriin* den F. 236—238°, das Acetylderiv. den F. 172°, u. Vff. nahmen zunächst an, daß *Scopoletin* ein β-*Gentiobiosid* sein könnte, da *Glucose* der bei der Hydrolyse einzig entstandene Zucker ist u. natürliche Phenolglucoside n. β-Pyranoside sind. Es wurde das O-*Heptaacetyl-β-gentiobiosid* von *Scopoletin* nach der Chinolin-Ag<sub>2</sub>O-Meth. synthetisiert u. bei Entacetylierung das β-*Gentiobiosid* als *Trihydrat* erhalten, ein Vgl. der bei den Prodd. zeigte jedoch klar, daß sie nicht ident. waren. Die durch Hydrolyse einer kleinen Meenge *Fabiatriin* erhaltene Zuckerlsg. wurde nachgeprüft u., da sie den Orcin- u. Phloroglucintest für eine Pentose zeigte, wurde aus Analogie mit anderen natürlichen Biosiden geschlossen, daß *Fabiatriin* entweder einen Xylose-, einen Rhamnose- oder einen Arabinoserest neben der durch EDWARDS u. ROGERSON (l. c.) festgestellten Glucoseeinheit enthielt. Infolgedessen wurde das β-*Primeverosid* von *Scopoletin* (I) zunächst synthetisiert, das in jeder Weise mit *Fabiatriin* ident. gefunden wurde. Die Identität wurde durch direkten Vgl. der natürlichen u. synthet. Prodd. der Acetylderivv. festgestellt. *Fabiatriin* u. das *Gentiobiosid* von *Scopoletin* wurden als *Hydrate* erhalten, aus denen die reine wasserfreie Substanz nicht durch Trocknen im Vakuum bei erhöhter Temp. erhalten werden konnte.



Versuche: *Scopoletin*. Aus dem Na-Salz von 2.4-Dioxy-5-methoxybenzaldehyd mit Cyanessigsäure u. HCl *Scopoletin-3-carboxylsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, erhalten. Aus warmem A. hellgelbe Nadeln, F. 260—263°, nach Sintern bei 250° wurde das Gemisch der Säure mit Äthylenglykol auf 160—170° bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entw. gehalten, so wurde

Scopoletin in winzigen Nadeln abgetrennt, nach Reinigung mit A. F. 202<sup>o</sup>. Wurde statt Glykol Glycerin angewandt, so begann die CO<sub>2</sub>-Entw. nicht unter 180<sup>o</sup> u. das Prod. war weniger rein. *Scopolin* aus *Scopoletin*, O-Tetraacetyl- $\alpha$ -glucosidylbromid, Ag<sub>2</sub>O u. Chinolin. Aus CH<sub>3</sub>OH *Scopolintetraacetat* in Prismen, F. 166<sup>o</sup>, erhalten. Wurde eine Probe des Rohmaterials, das 2 Wochen alt war, wie oben krist., so wurde das Tetraacetat in flachen Platten, F. 184—185<sup>o</sup>, erhalten, wahrscheinlich eine dimorphe Form.  $\beta$ -Gentiobiosid von *Scopoletin* aus *Scopoletin*, Ag<sub>2</sub>O, O-Heptaacetyl- $\alpha$ -gentiobiosidylbromid. Aus A. 7-O-Heptaacetyl- $\beta$ -gentiobiosid von *Scopoletin*, C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>21</sub>, Nadeln, F. 190<sup>o</sup>;  $[\alpha]_D^{20}$  —32<sup>o</sup> (c = 0,43 in Chlf.). Acetat mit CH<sub>3</sub>OH—NH<sub>3</sub> entacetyliert zum *Trihydrat* des  $\beta$ -Gentiobiosids, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>14</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, Nadeln, F. 158—162<sup>o</sup>, nach wiederholter Reinigung mit wss. CH<sub>3</sub>OH u. A.;  $[\alpha]_D^{20}$  —150<sup>o</sup> (c = 0,4 in W.). — *Fabiatriin* aus *Scopoletin*, Hexaacetyl- $\alpha$ -primeverosydlbromid, Chinolin u. Ag<sub>2</sub>O. *Hexaacetat* von *Fabiatriin* erhalten, C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>O<sub>19</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH kleine Nadeln, F. 173<sup>o</sup>;  $[\alpha]_D^{20}$  —47<sup>o</sup> (c = 0,6 in Chlf.). *Entacetylierung* mit CH<sub>3</sub>OH—NH<sub>3</sub> ergab *Fabiatriin*, aus verd. CH<sub>3</sub>OH *Dihydrat*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>13</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, in Rosetten von Nadeln, F. 236—238<sup>o</sup>;  $[\alpha]_D^{20}$  —140<sup>o</sup> (c = 0,5 in W.). Beim Trocknen im Hochvakuum bei 100<sup>o</sup> ging nur ein Teil des Kristallw. verloren. *Acetylierung* des natürlichen *Fabiatriindihydrats* mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat ergab das *Hexaacetat*, aus CH<sub>3</sub>OH kleine Nadeln, F. u. Misch-F. mit synthet. Prod. 172<sup>o</sup>. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1671—72. Okt. Liverpool, Univ.) AMELUNG. 3450

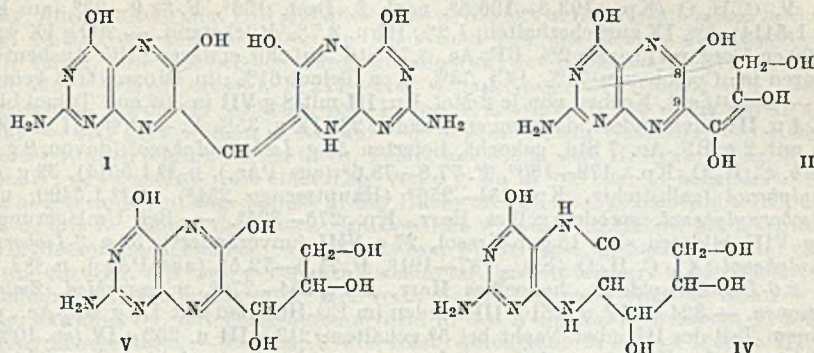
Niels Clauson-Kaas, *Die Arbeitsmethoden der organischen Chemie*. (Vortrag.) Synth. u. Strukturauflklärung: *Maleindialdehyd* aus Furan mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. O<sub>3</sub> O<sub>4</sub> in Methanol — mit Erläuterung der Vorstufen für eine Synth. (Eigene Verss. als Vorstufe für Crocetin-Synth.). — Isolierung u. Konstitutionsauflklärung der Pflanzenwachstumshormone *Auxin a u. b* u. *Heteroauxin* (Kögl). (Fysisk Tidsskr. 46. 143—56. 1948.)

V. DECHEND. 3550

Stanley G. Stephens und Albert F. Blakeslee, *Farbstoffe der gelbbüugigen Rassen der schwarzzüugigen Rudbeckia hirta*. Bei *R. hirta* sind folgende Blütentypen bekannt: *Violett* (BYRY), *Schwarz-Gelb* (byRY), wegen des Farbumschlags der Blüten nach Schwarz unter Einfl. von SnKOH, u. *Rot-Gelb* (BYry u. byry), wegen des Rotumschlags in Alkali. Die chem. Unters. der Pigmente zeigte, daß die violette Type einen Anthocyanfarbstoff, *Cyanidin* (I), *Schwarz-Gelb* ein in vitro in I überführbares *Leucoanthocyanin* (II) u. *Rot-Gelb* weder I noch II enthält. Alle Typen enthalten ferner ein gelbes *Anthoxanthin* pigment. Nach den genet. u. chem. Befunden ist Gen RY für die Bldg. von II, u. Gen BY für dessen weitere Umwandlung in I verantwortlich. Der erste Schritt ist bei Ersatz von RY durch ry, der zweite bei Ersatz von BY durch by blockiert. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 34. 252—58. 15/6. 1948. Cold Spring Harbor, Long Island, Carnegie Inst. of Washington, u. Northampton, Mass., Smith Coll., Genetics Exp. Station.) K. MAIER. 3550

Robert Purmann und Fritz Eulitz, *Zur Kenntnis des Erythropterins. Über die Flügelpigmente der Schmetterlinge*. 16. Mitt. (15. vgl. PURMANN u. MAAS, Liebigs Ann. Chem. 556. [1944.] 186.) Die Unters. werden durch das tiefrote Oxydationsprod. *Pterorhodin* (I), das sich in sauren Lsgg. der meisten Pieridenpigmente bildet, kompliziert. Seine natürliche Vorstufe ist noch nicht bekannt. Das orangefarbene Pigment *Erythropterin*, für das Formel II vorgeschlagen wird, kann anscheinend an der Bldg. von I beteiligt sein. Das von SCHÖRF u. BECKER (C. 1936. II. 3110) durch Fraktionierung mit HCl angereicherte u. schließlich kristallin. erhaltene Prod. kann allerdings nicht die, sondern allenfalls ein Teil der Vorstufe sein, da es in ganz reinem Zustand bei der Oxydation keine Spur I mehr bildet. Vielleicht ist die Substanz nicht genuin, sondern bei der Aufarbeitung verändert. — Wird die Lsg. des Pigmentes von *Catopsilia argante* in NH<sub>3</sub> mit überschüssigem SO<sub>2</sub> gefällt, so bleiben *Xanthopterin* als SO<sub>2</sub>-Addukt u. die bas. Pigmentanteile in Lsg., während II u. *Leukopterin* (III) ausfallen. Diese beiden Pigmente lassen sich durch Wiederholung der Fällung unter Verwendung von wenig NH<sub>3</sub>, in dem II viel leichter lösl. ist, oder von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., in der das K-Salz von III sehr schwer lösl. ist, leicht trennen. II bildet ein kristallin. Sulfat u. *Perchlorat*, deren Analysen auf die Summenformel C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> stimmen. Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führt zu *Xanthopterincarbonsäure* (außerdem zu III). Die Lsg. von II in W. wird bei der Hydrierung vollständig entfärbt, wobei wahrscheinlich die Verb. IV entsteht. Reoxydation der farblosen IV-Lsg. mit O<sub>2</sub> in Ggw. von Pt führt zu der charakterist. Farbe u. Fluorescenz des Xanthoptersyst. (V) u. nicht mehr zurück zur Farbe von II. — Die tautomeren Formeln von II sind gleichwertig, doch muß in Konjugation zum Heterocyclus eine CO- oder eine C=C-Doppelbindung postuliert werden, die die Farbe erklären kann. — Aus II mit o-Phenylendiamin in verd. HCl eine violettrote Substanz, die I sehr ähnelt u. die gleiche chromophore Gruppe besitzt. In dieser Verb. ist ein Pteridin- mit einem Chinoxalinkern verknüpft, während I 2 Pteridinkerne

aufweist. Aus II u. 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin unter diesen Bedingungen jedoch kein I. — II ist im Pyrimidinring in gleicher Weise wie die bisher in der Natur gefundenen



Derivv. des Pteridins substituiert; in der Folinsäure steht die Seitenkette in Stellung 8, in II u. I in Stellung 9. (Liebig's Ann. Chem. 559. 169—74. 1948. München, Bayer. Akademie der Wissenschaften, Chem. Labor.) DONLE. 3550

Augustin Boutaric, *Stabilisierung alkalischer Bilirubinlösungen durch Serumproteine*. Vf. betont die Priorität seiner Beobachtung [1939.], daß die Oxydation von Bilirubin (I) zu *Biliverdin* in alk. Lsgg. durch Serumproteine gehemmt wird u. zeigt, daß die opt. D. einer Lsg. von 1 mg I, 1 cm<sup>3</sup> n/5 NaOH-Lsg., 25 cm<sup>3</sup> Mol./5 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + KCl u. 0,2 g Serumalbumin (II) in 100 cm<sup>3</sup> bei 2480 m $\mu$  ihren Anfangswert 0,60 nach 7 Tagen behalten hat u. daß das Ausflocken von I in Lsgg. von Salzen mit polyvalenten Anionen (Phosphate oder Borate) durch Serum oder II vermieden wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1377. Nov. 1948. Dijon, Fac. des Sciences, Labor. de Chim. phys.) SCHULENBURG. 3550

C. V. Georghiu und C. Budeanu, *Die Kondensation von Isothiocyanaten mit Oximen*. 6. Mitt. *Die Umwandlung des Campheroxims in  $\alpha$ -Campholensäurenitril*. (5. vgl. C. 1943. I. 1659.) Phenylisothiocyanat reagiert mit Campheroxim (I) unter Bldg. neben Thiocarbanilid des Nitrils der  $\alpha$ -Campholensäure (II [1.2.2-Trimethylcyclopenten-(5)-yl-(3)]-acetonnitril). Benzoylisothiocyanat liefert mit I außer II *Benzamid*. (Rev. științifică, V. Adamachi“ 34. 182—84. Juli/Sept. 1948.) FÖRSTER. 3600

J. L. Simonsen, *Sesquiterpenketone*. Vf. legt in einem Übersichtsref. die Konstitutionsaufklärung der Sesquiterpene *Eremophilon*, *Oxyeremophilon* u. *Oxydihydroeremophilon* (aus *Eremophila Mitchellii*) sowie Konstitutionsaufklärung u. Synth. von  $\alpha$ -u.  $\beta$ -*Cyperon* (aus *Cyperus rotundus*) dar. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 57. 10—20. 1948.) FRUHSTORFER. 3600

Leland J. Kitchen, *Terpen-Phenole und -Phenoläther*. Phenole kondensieren sich bei 0° mit Camphen (I) in Ggw. saurer Katalysatoren glatt zu *Phenolisobornyläthern* (II). Diese lagern sich bei höheren Temp. in Ggw. saurer Katalysatoren zu *kernsubstituierten Phenolen* um. Bei der Rk. mit 2,4-Dimethylphenol (III) können wegen der beschränkten Umlagerungsmöglichkeit krist. *Terpenphenole* in guter Ausbeute erhalten werden. Nopinen (IV) reagiert weniger glatt mit III unter Bldg. von *Aethern* bei 0° u. *Aethern* neben etwas 2,4-Dimethyl-6-isobornylphenol (V) bei höherer Temperatur. Mit Dipenten (VI) wurden nur *Aether von III* erhalten.

Versuche: I u. das Phenol wurden in 30—60 Min. mit 1% des Mischungsgewichts BF<sub>3</sub> (als 45%ig. Lsg. in Ae.) versetzt, so daß die Temp. nicht über 5—10° stieg (Eis-HCl-Kühlung). Nach 1 Std. wurde mit 5%ig. NaOH behandelt u. die Ölschicht destilliert. Folgende II wurden hergestellt (% BF<sub>3</sub>, Zeit, Ausbeute %); zur Messung von n u. D. dienten bei F. > n. Temp. unterkühlte Lösungen: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (1,4, 2, 82), Kp.<sub>10</sub> 151°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5265, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,006. — 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (in Pae., 2, 1,5, 86), Kp.<sub>10</sub> 151°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5111, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,004. — 2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (1, 1,5, 88), Kp.<sub>10</sub> 164,5°, F. 48,5—48,8° (aus A.-Aceton 3:1), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5274; eine Fraktion (8,5%) vom Kp.<sub>6</sub> 245° ist vermutlich *Isobornyl-2-methyl-4-isobornylphenyläther*. — 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (VIII) (mit 1,5 Mol. I, 1,3, 264, 95), Kp.<sub>10</sub> 164,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5190, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9833. — 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (0,3, 2, 90; 2% Benzolsulfonsäure (VII) (70%ig.) gaben in 15 Std. 90—95%), Kp.<sub>10</sub> 176°, F. 57,6—57,8° (aus A.-Aceton 3:1), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5230. — 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (in Toluol, 1,3, 2,5, 84), Kp.<sub>10</sub> 173,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5240, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9843. — 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (in Bzl., 2, 3, 77), Kp.<sub>10</sub> 195,5°, F. 61—61,4° (aus PAE.) n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5480, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,176. — 4-iso-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (0, 7, 2, 86), Kp.<sub>10</sub> 199°, F. 48,8—49,2° (aus A.), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5188, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,970. — 4-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (in Toluol 4,5, 2,5, 85), F. 35,8—36,6° (aus

A.), Kp.<sub>10</sub> 183°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5278, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,039. — 1 kg IX wurde in 500 cm<sup>3</sup> Bzl. mit 10 g BF<sub>3</sub>-Ac. 5 Std. rückflußerhitzt u. nach Extraktion mit 5%ig. NaOH fraktioniert: 87% V, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O (Kp.<sub>10</sub> 193,5—196,5°, nach 2. Dest. 196°, F. 82,9—93° (aus PAc.), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5414), 5% IX zurückerhalten, 1,2% III u. 3,7% Rückstand. — 200 g IX wurden in 300 cm<sup>3</sup> organ. Fl. mit 2% BF<sub>3</sub>-Ac. 5,75 Std. auf 90° erwärmt; die Ausbeuten an V waren in: Cyclohexan 75%, CCl<sub>4</sub> 73% u. in Toluol 61%; in Dioxan trat keine Rk. ein. — Bei 9½ Std. Kochen von je 2 Mol. I u. III mit 8 g VII in 300 cm<sup>3</sup> Toluol blieben 55% I u. III unverändert, daneben entstanden 2% IX u. 35% V. — 200 g II in 300 cm<sup>3</sup> Bzl. mit 2 g BF<sub>3</sub>-Ac. 7 Std. gekocht, lieferten 53 g *Isobornylphenol* (davon 9 g reine *o-Verb.* C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O, Kp.<sub>10</sub> 179—180°, F. 77,8—78,6° (aus PAc.), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5514), 39 g *Diisobornylphenol* (gelbstichig, Kp.<sub>5</sub> 231—256° (Hauptmenge 251°), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5490, u. 30 g *Triisobornylphenol*, sprödes gelbes Harz, Kp.<sub>3</sub> 275—325°. — Bei Umlagerung von 200 g VIII bildeten sich 15 g *p*-Kresol, 27 g VIII (unverändert), 30 g *2-Isobornyl-4-methylphenol* (X), C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O (Kp.<sub>10</sub> 187—191°, F. 71,8—72,5° [aus PAc.], n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5437) 87 g *2,6-Diisobornylderiv.*, hellgelbes Harz, Kp.<sub>10</sub> 254—276°, u. *verschied. Zwischenfraktionen*. — 324 g I-IV u. 251 g III wurden im Eis-HCl-Bad mit 1,6 g BF<sub>3</sub>-Ac., gelöst in einem Teil des III, über Nacht bei 5° gehalten: 213 g III u. 262 g IV (ca. 10% isomerisiert zu 1- $\alpha$ -Pinen) wurden zurückgewonnen, daneben entstand ein nicht krist. Gemisch von 18 g *Bornyl-2,4-dimethylphenyläthern*, Kp.<sub>10</sub> 175,5—181,5°,  $\alpha_D^{23}$  —40°, u. 41 g vom Kp.<sub>10</sub> 181,5—184°,  $\alpha_D^{23}$  —39,9°. Die beiden vereinigten Fraktionen gaben in Bzl. mit BF<sub>3</sub> (5½ Std., 88,5°) 1 g *monocycl. Terpene*, 16 g *monocycl. Terpenäther* von III (XI) (Kp.<sub>10</sub> 171—176°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5217—1,5244,  $\alpha_D^{25}$  —10 bis —16°) u. 19 g *hochsd. Prodd.* u. *Harz*. — Bei einem anderen Vers. stieg die Temp. in 3 Min. von —1 auf 140°; nach 10 Min. unterbrach man die Rk. bei 57° durch Zugabe von 10%ig. NaOH u. erhielt 41% *polymeres IV*, 32% XI u. 9% X. — 408 g VI u. 366 g III wurden bei 60—82° 6½ Std. gerührt u. in den ersten 4 Std. mit 9 g BF<sub>3</sub>-Ac. versetzt: 25% *Terpenäther* von III, Kp.<sub>10</sub> 169—176°, n<sub>D</sub><sup>24</sup> 1,5250—1,5261, deren Konst. durch ihre Infrarotspektren bestätigt wurde. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3608—10. Nov. 1948. Akron, O., Firestone Tire and Rubber Co.)

LEENSTEDT. 3600

P. Karrer und A. R. Naik,  $\Delta^3,5$ -Cholestadien-7-on aus Rindsleber. Das aus Rindsleber isolierte  $\Delta^3,5$ -Cholestadien-7-on (I) (C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O), F. 112°,  $\lambda_{\max}$  280  $\mu$  erwies sich durch Misch-F. ident. mit dem aus Cholesterin synthetisierten Präparat. (Helv. chim. Acta 31. 1617. 15/10. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

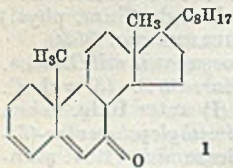
SCHORRE. 3700

P. Karrer und A. R. Naik,  $\Delta^3,5$ -Cholestadien-7-on. Nachtrag zu der Arbeit über  $\Delta^3,5$ -Cholestadien-7-on (I) in Rindsleber (vgl. vorst. Ref.). I wurde schon früher von anderer Seite aus Schweinetestes, Schweinemilz, verkalkten Aorten des Menschen u. aus dem Unverseifbaren des Wollfettes isoliert. (Helv. chim. Acta 31. 2244. 1/12. 1948.)

HANSON. 3700

Percy L. Julian, Arthur Magnani, Edwin W. Meyer und Wayne Cole, *Sterine*. 5. Mitt. *Die Isocholesterylamine*. (4. vgl. J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 887; vgl. auch C. 1947. 204.) Cholesteryl-p-toluolsulfonat (I) ging durch Erwärmen mit NH<sub>3</sub> in Cholesterylammin (II) u. Isocholesterylammin (III) über. Analog lieferte I mit Benzylamin (VII) neben *Benzylcholesterylammin* (IV) *Benzylisocholesterylammin* (V). Zur Konstitutionsaufklärung wurden III u. V zu *3 $\beta$ -Chlorcholestan-6-on* u. IV zu *N-Cholesterylacamid* abgebaut. V wurde in Benzylamin in Ggw. von Benzylammonium-p-toluolsulfonat (VIII) in IV u. V-Hydrochlorid mit Anilin in *Cholesterylanilin* (VI) umgelagert. Isocholesterylmethyläther (IX) wurde unter denselben Bedingungen in IV bzw. VI umgelagert. Da zur Umlagerung die Ggw. des Salzes notwendig ist, schließen Vff. auf einen Ionenmechanismus.

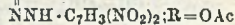
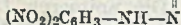
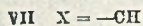
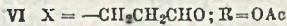
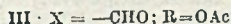
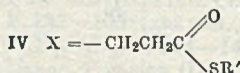
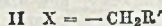
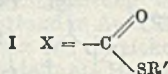
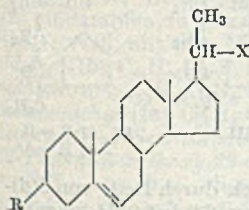
Versuche: *Cholesterylammin* (II) u. *Isocholesterylammin* (III), C<sub>27</sub>H<sub>47</sub>N. 15 g I wurde in fl. NH<sub>3</sub> 15 Std. auf 98° erhitzt u. der nach Abdampfen des NH<sub>3</sub> erhaltene Rückstand zwischen 10%ig. NaOH-Lsg. u. Ac. verteilt. Die Ae.-Lsg. wurde mit 5%ig. HCl geschüttelt, Nd. (4 g) abzentrifugiert, mit 10%ig. NaOH-Lsg. alkal. gemacht u. mit Ac. extrahiert, 2,6 g (=23%) (Ausbeute) an II, F. 89—94°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —26° (Chlf.). Die Mutterlauge wurde auf 25 cm<sup>3</sup> eingedampft, mit 50 cm<sup>3</sup> Aceton verd. u. das ausgefallene *III-Hydrochlorid*, C<sub>27</sub>H<sub>47</sub>N·HCl, F. 212—214°, aus Ae.-Aceton umkrist., [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> +20° (Chlf.); 64%. 1 g des Hydrochlorids wurde in Ae. mit 10%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. geschüttelt u. das nach Trocknen erhaltene III, C<sub>27</sub>H<sub>47</sub>N, F. 77—79°, aus Pentan umkrist. oder im Vakuum bei 10<sup>-2</sup> mm (115°) sublimiert, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>30</sup> +34° (Chlf.). *N-Isocholesterylacamid*, C<sub>29</sub>H<sub>49</sub>ON, F. 142—143° (Ac.), aus III in Pyridin mit Essigsäureanhydrid. — *Benzylcholesterylammin* (IV), C<sub>34</sub>H<sub>53</sub>N, F. 115,5—117° u. *Benzylisocholesterylammin* (V), C<sub>34</sub>H<sub>53</sub>N.



100 g I in 200 cm<sup>3</sup> VII wurden 2 Std. gekocht, auf Ae. gegossen, VIII (48,7 g) abfiltriert, das Filtrat konz., mit W.-Dampf dest. u. der Rückstand in Ae. gelöst. Die Ae.-Lsg. wurde mit 10%ig. HCl geschüttelt, zentrifugiert u. das Hydrochlorid in A. mit 10%ig. NaOH-Lsg. zersetzt. Der Ae.-Rückstand gab aus Aceton IV,  $[\alpha]_D^{33} = -25^{\circ}$  (Chlf.); 19,6 g. Die Mutterlauge wurde eingedampft, der Rückstand lieferte aus Chlf.-Aceton 34,5 g V-Hydrochlorid, F. 217—218<sup>o</sup> (Zers.),  $[\alpha]_D = -27^{\circ}$  (Chlf.); 40%. Durch 22std. Kochen wurde die Ausbeute von IV auf 52% erhöht u. die von V auf 10% erniedrigt. — 4,75 g IV wurden in Ae. auf  $-5^{\circ}$  abgekühlt, mit einer Lsg. von HOCl in Ae. versetzt, nach 5 Min. Stehen bei n. Temp. mit 8%ig. wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 5%ig. NaOH-Lsg. u. W. gewaschen u. mit einer Lsg. von 1 g Na in 100 cm<sup>3</sup> A. behandelt. NaCl wurde abgetrennt, Ae. abgedampft u. der Rückstand 30 Min. gekocht, mit HCl angesäuert u. mit W.-Dampf destilliert. Im Destillat wurde Benzaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen. Der Rückstand wurde alkal. gemacht, mit Ae. extrahiert, die Ae.-Lsg. mit wss. p-Toluolsulfonsäurelsg. geschüttelt u. 1 g des Cholesterylammonium-p-toluolsulfonats in A. mit verd. NaOH-Lsg. zersetzt. Das Amin wurde mit Ae. extrahiert u. mit Essigsäureanhydrid in das *N*-Cholesterylacetamid, F. 238 bis 240<sup>o</sup> (A.) übergeführt. — Der bei V wie vorst. durchgeführte Abbau lieferte III, das analog mit HOCl in 84%ig. Ausbeute zum Chloramin führte; dies wurde mit N-Äthylatls. behandelt, nach Abdampfen des Ae. 30 Min. gekocht, wobei der nach Ansäuern mit HCl erhaltene Ae.-Extrakt eingedampft in Eisessig aufgenommen, mit konz. HCl behandelt das 3 $\beta$ -Chlorcholestanon-6-on, F. u. Misch.-F. 130—133<sup>o</sup> (Methanol) lieferte. — 7,5 g V wurden in 20 cm<sup>3</sup> VII mit 5 g VIII 23 Std. gekocht, auf Ae. gegossen, VIII abfiltriert, Filtrat eingengt, mit 10%ig. HCl behandelt, Nd. abzentrifugiert, in A. mit 10%ig. NaOH-Lsg. zers. u. mit Ae. extrahiert. Ac.-Rückstand gab 3,4 g (=56,5%) IV, F. u. Misch.-F. 115—117<sup>o</sup>. — 3 g V-HCl wurden in 15 cm<sup>3</sup> Anilin 4 Std. gekocht, mit A. behandelt u. gekühlt, 2,3 g (=85%) VI, F. 189—191<sup>o</sup>. — IX. unter denselben Bedingungen wie V umgelagert, lieferte IV u. mit Anilin wie vorst. behandelt VI. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1834—37. Mai 1948. Chicago, Res. Labor. of the Glidden Co.)

SCHORRE. 3700

A. Vern McIntosh jr., Elizabeth M. Meinzer und Robert H. Levin, *Steroidsäuren und ihre Umwandlungsprodukte*. 3. Mitt. *Entschwefelung von Thiolesteren der 3( $\beta$ )-Oxy- $\Delta^5$ -cholensäure und -bisor- $\Delta^5$ -cholensäure*. (2. vgl. SPERO, McINTOSH u. LEVIN, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 1907; 1. vgl. Levin u. Mitarbeiter. C. 1949. I. 1124; vgl. auch C. 1949. E. 64.) Die 3-Acyl- $\Delta^5$ -cholendiole (II, V) entstehen in fast quantitativer Ausbeute beim Behandeln der 3-Acyl- $\Delta^5$ -thiocholensäureester (I, IV) mit RANEY-Ni in 95%ig. Alkohol. Die Art der Reste X u. R' in I u. IV ist ohne Einfl. auf die Ausbeute. Die Kerndoppelbindung wird nicht red., die Acylgruppe, mit Ausnahme der Formylgruppe, nicht hydrolysiert. Die Ggw. der Doppelbindung wird durch Darst. der Dibromide von IIc u. VI u. Oxydation von 3( $\beta$ )-Acetoxy-22-oxy-bisor- $\Delta^5$ -cholen (IIa) u. 3( $\beta$ )-Acetoxy-24-oxy- $\Delta^5$ -cholen (Va) zu den entsprechenden Cholenensäuren bewiesen. IIa u. Va werden auch erhalten durch Red. der krist. Aldehyde (III, VI) mit RANEY-Ni. Die Cholenaldehyde III u. VI werden in 50—55%ig. Ausbeute erhalten durch Red. der Thiolester I u. IV mit RANEY-Ni, dessen Aktivität durch Vorbehandlung mit Aceton oder CH<sub>2</sub>O herabgesetzt ist (vgl. 2. Mitt.). Isolierung u. Best. der Ausbeuten an Aldehyd geschieht durch Darst. der 2,4-Dinitrophenylhydrazone (VII, VIIIa) oder der Bisulfitkomplexe aus dem Rk.-Gemisch.

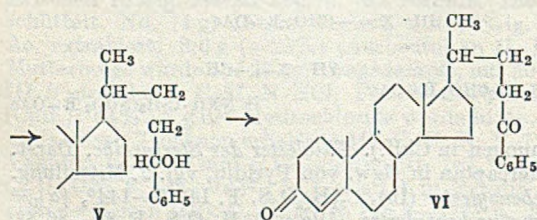
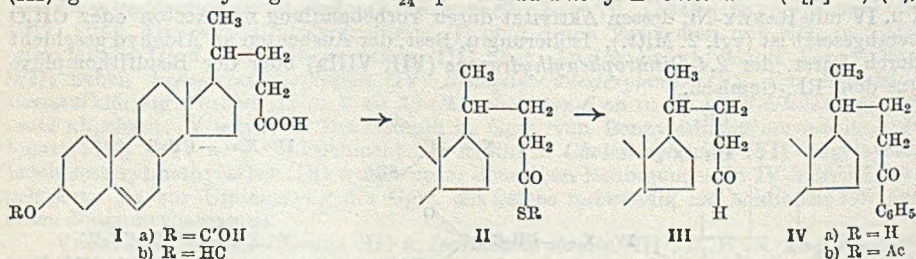


Versuche (alle FF. korr., Drehungen in Chlf.). *Thiolester der Sterinreihe*. Darst. aus den Säurechloriden mit einem Mercaptan in Ggw. von Pyridin, vgl. 2. Mitteilung. 3( $\beta$ )-Acetoxy-bisor- $\Delta^5$ -thiocholensäurebenzylester (Ib), C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub>S, F. 142,5—144<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{25} = -35,0^{\circ}$ . — 3( $\beta$ )-Acetoxy- $\Delta^5$ -thiocholensäurebenzylester (IVc), C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>S, F. 85—86,5<sup>o</sup>,

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> —30,7°. — 3( $\beta$ )-Acetoxy- $\Delta^5$ -thiocholensäurephenylester, (IVd), C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>S, F. 130,5 bis 132,5°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> —38,1°. — 3( $\beta$ )-Benzoxy- $\Delta^5$ -thiocholensäureäthylester (IVg), C<sub>33</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>S, F. 172,5—173,5°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —13°. — 3( $\beta$ )-Acetoxy-22-oxy-bisnor- $\Delta^5$ -cholen (IIa), C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>, F. 152—154,5° (aus A.-W.), aus 0,2 g 3( $\beta$ )-Acetoxy-bisnor- $\Delta^5$ -thiocholensäureäthylester (Ia) mit 3 g W-4-RANEY-Ni in 5 cm<sup>3</sup> A., 1 Std. bei n. Temp. oder durch gleiche Red. von 3( $\beta$ )-Acetoxy-bisnor- $\Delta^5$ -cholenal-(22) (III), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —61,6°, (Ausbeute) 93% bzw. 84%. — 3( $\beta$ )-22-Dioxy-bisnor- $\Delta^5$ -cholen (IIb), C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>·Y·H<sub>2</sub>O, F. 196—205°, aus vorst. mit alkoh. NaOH, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —55,4°. — 3( $\beta$ )-22-Diacetoxy-bisnor- $\Delta^5$ -cholen (IIc), C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>, F. 127—129°, aus IIa oder IIb, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —51°. — 3( $\beta$ )-22-Diacetoxy-5.6-dibrom-bisnorcholan, C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, F. 139—141,5°. — 3( $\beta$ )-22-Dibenzoxy-bisnor- $\Delta^5$ -cholen (IIa), C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> [im Original C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>; der Ref.], F. 168,5—170°, aus IIb. — 3( $\beta$ )-Acetoxy-24-oxy- $\Delta^5$ -cholen (Va), C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub>, F. 143,5—146°, aus 3( $\beta$ )-Acetoxy- $\Delta^5$ -thiocholensäureäthylester (IVa) oder 3( $\beta$ )-Acetoxy- $\Delta^5$ -cholen-24-al (VI) analog IIa. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —47,5°. — 3( $\beta$ )-24-Dioxy- $\Delta^5$ -cholen (Vb), C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>, F. 193—195°, aus vorst. durch Hydrolyse oder aus 3( $\beta$ )-Oxy- $\Delta^5$ -thiocholensäureäthylester (IVc) mit RANEY-Ni, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —41,8°. — 3( $\beta$ )-24-Diacetoxy- $\Delta^5$ -cholen (Vf), C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>, F. 126—127°, aus Va oder Vb, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —35,5°. — 3( $\beta$ )-Benzoxy-24-oxy- $\Delta^5$ -cholen (Vc), C<sub>31</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>, F. 184,5—186°, aus IVg mit RANEY-Ni in Ae.-Suspension, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>27</sup> —193,3°. — 3( $\beta$ )-Acetoxy-24-benzoxy- $\Delta^5$ -cholen (Vd), C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>, F. 93,5—95,5°, aus Va, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —38,0°. — 3( $\beta$ )-Oxy-24-benzoxy- $\Delta^5$ -cholen (Ve), C<sub>31</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>, F. 41,5—44,5°, aus vorst. mit KOH in wss. Aceton. — 3( $\beta$ )-Acetoxy- $\Delta^5$ -cholen-24-al (VI), C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>, F. 148—152° (aus wss. Essigsäure u. Hexan), aus 3,97 g IVa u. 40 mg mit Aceton desaktiviertem W-1-RANEY-Ni in 160 cm<sup>3</sup> sd. wss. Aceton, 1 Std., u. Reinigung über die Bisulfitverbr. (vgl. HEYL, CENTONELLA u. HERR, C. 1948. I. 584). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —52,0°, 63%. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon (VIIIa), C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, F. 189—193° (aus wss. Essigsäure; sintert bei 173°), aus vorst. Rohprod., nach Chromatographieren über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —37°, 53%. Ausbeute an VIIIa ist bei Red. des 3( $\beta$ )-Acetoxy- $\Delta^5$ -thiocholensäurebenzylesters (IVe), 68%, des Phenylesters (IVd), 62%, des Isopropylesters (IVb), 49%. — 3( $\beta$ )-Oxy- $\Delta^5$ -cholen-24-al-2,4-dinitrophenylhydrazon (VIIIb), C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 189—192° (aus Chlf.-A.), aus IVe analog VIIIa, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —39°, 55%. — 3( $\beta$ )-Formoxy- $\Delta^5$ -cholenal-(24)-2,4-dinitrophenylhydrazon (VIIIc), C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, F. 232—233,5° (aus Chlf. u. A.), aus 3( $\beta$ )-Formoxy- $\Delta^5$ -thiocholensäureäthylester (IVf), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> —43°. — 3( $\beta$ )-Acetoxybisnor- $\Delta^5$ -cholenaldehyd (III) analog VI aus 3( $\beta$ )-Acetoxy-bisnor- $\Delta^5$ -thiocholensäureäthyl-(Ia) u. -benzylester (Ib). — 3( $\beta$ )-Acetoxy-bisnor- $\Delta^5$ -cholsäure, F. 227—235° aus Ae., aus IIa durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> nach Br-Anlagerung; Methylester, F. 138,5 bis 139,5°. — 3( $\beta$ )-Acetoxy-5-cholsäure, ebenso, F. 178—183° aus Eisessig, aus Va. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2955—58. Sept. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co. Res. Div.)

OFFE. 3700

Robert H. Levin, George H. Spero, A. Vern McIntosh jr. und Douglas E. Rayman, Steroidsäuren und ihre Umwandlungsprodukte. 4. Mitt. Epimere 24-Phenyl- $\Delta^5$ -cholen-3 $\beta$ . 24diol- und verwandte Stoffe. (3. vgl. vorst. Ref.) 3( $\beta$ )-Acetoxy- $\Delta^5$ -cholenaldehyd (III) gibt mit Phenyl-MgBr 2 am C<sub>24</sub> epimere 24-Phenyl- $\Delta^5$ -cholendiol-(3[ $\beta$ ].24) (V),



die auch durch Red. von 3( $\beta$ )-Acetoxy-24-keto-24-phenyl- $\Delta^5$ -cholen (IVb) mit Al-Isopropylat oder LiAlH<sub>4</sub> erhalten werden. Die epimeren Diole lassen sich durch Kristallisation aus Ae. u. Bzl. trennen. Oxydation ergibt das gleiche Diketon VI, das auch durch direkte Oxydation von 3( $\beta$ )-

Oxy-24-keto-24-phenyl- $\Delta^5$ -cholen (IVa) entsteht. Die Meth. von HOEHN u. MOFFETT (vgl. C. 1945. II. 501) zur Darst. von IV wird verbessert u. mit der Amid-GRIGNARD-Meth. (vgl. JENKINS, J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 703) verglichen. Beide geben etwa gleiche Ausbeuten, doch zeigt sich zur Darst. des entsprechenden Anisylketons, 3( $\beta$ )-Oxy-24-keto-24-anisyl- $\Delta^5$ -cholen (VII), die Amid-Meth. überlegen.

Versuche (alle FF. korrr., Drehungen in Chlf.): 24-Phenyl- $\Delta^5$ -cholendiol-(3( $\beta$ ), 24) (V), C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>. a) Aus 3( $\beta$ )-Acetoxy- $\Delta^5$ -cholenaldehyd (III) u. Phenyl-MgBr in sd. Ac.-Benzol. Nach Zers. mit 3nHCl fällt das *Epimere A* aus, F. 214—217°, aus Bzl.,  $[\alpha]_D^{25}$  —7°. Beim Eindampfen der Bzl.-Ac.-Phase verbleibt das *Epimere B*, F. 184—185°, aus Bzl.,  $[\alpha]_D^{25}$  —38,2°. (Gesamtausbeute) A + B 76,5%. — b) Aus 3( $\beta$ )-Acetoxy-24-keto-24-phenyl- $\Delta^5$ -cholen (IVb) durch Red. mit Al-Isopropylat in sd. Toluol u. Isopropylalkohol. Gemisch aus A + B (80,7%) mit Bzl. trennen. A: F. 214—217° (aus Chlf.), B: F. 184—186° (aus Bzl. u. Ac.). — c) Aus IVb durch Red. mit LiAlH<sub>4</sub> in Ae. unter N<sub>2</sub>. Nach Zugabe von W., Eis u. wss. HCl Ausschütteln der wss. Phase mit Chloroform. Aus Ae. + Chlf.-Phase durch fraktionierte Kristallisation V, F. 195 bis 202°, 180—187° u. 171—182°, 88%. — 3( $\beta$ )-24-Diacetoxy-24-phenyl- $\Delta^5$ -cholen, C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>, aus V. Diacetat des Epimeren A, F. 93—94°, aus A.,  $[\alpha]_D^{25}$  —22,3°. Diacetat von B, F. 164—165°, aus A.,  $[\alpha]_D^{25}$  —60,4°. — 3( $\beta$ )-24-Dibenzoxy-24-phenyl- $\Delta^5$ -cholen, C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>, aus V. Epimeres A, F. 160—161° (aus Bzl. u. Hexan),  $[\alpha]_D^{25}$  —27,2°, Epimeres B, F. 175—177° (aus Bzl.),  $[\alpha]_D^{27}$  —10,1°. — 3,24-Diketo-24-phenyl- $\Delta^4$ -cholen (VI), C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>, F. 169—173° (aus Aceton), aus den Epimeren A oder B oder IVa durch Oxydation mit Al-Isopropylat in Toluol + Cyclohexanon, F. 169—173°,  $[\alpha]_D^{25}$  +78,1°. — 3( $\beta$ )-Oxy-24-keto-24-phenyl- $\Delta^5$ -cholen (IVa), F. 110—115°. a) Amid-Meth.: In eine GRIGNARD-Lsg. aus 1,7 g Mg, 11 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br u. 50 cm<sup>3</sup> Ae. 4 g 3( $\beta$ )-Formoxy- $\Delta^5$ -cholenylamid in 30 Min. eintragen, 50 Std. kochen u. mit wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerlegen. Nd. u. Ae.-lösl. Anteile aus Aceton kristallisieren, 52%. *Acetat*, F. 158—159,5° (aus Aceton). *Formiat*, F. 150 bis 153° (aus HCOOH u. Aceton). — b) Diphenylcadmium-Meth.: GRIGNARD-Lsg. aus 15 g Mg, 77 cm<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br u. 50 cm<sup>3</sup> Ae. mit 78 g CdCl<sub>2</sub> u. mit Chlorid aus 30 g 3( $\beta$ )-Formoxy- $\Delta^5$ -cholenensäure (Ia) in 250 cm<sup>3</sup> Bzl. unter Kühlung verrühren. Nach 1 Std. Sd. mit HCl zers., Ae.-lösl. Anteile mit alkoh. KOH verseifen, F. 113—120°, 69%, *Acetat* F. 155—157°. — 3( $\beta$ )-Oxy-24-keto-24-p-anisyl- $\Delta^5$ -cholen (VII), C<sub>31</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>, F. 154—157° (aus Aceton), 37,1 bzw. 18,5%. — *Ozim*, C<sub>31</sub>H<sub>45</sub>O<sub>3</sub>N, F. 177—179° (aus wss. A. u. Aceton). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2958—60. Sept. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co., Res. Labor.)

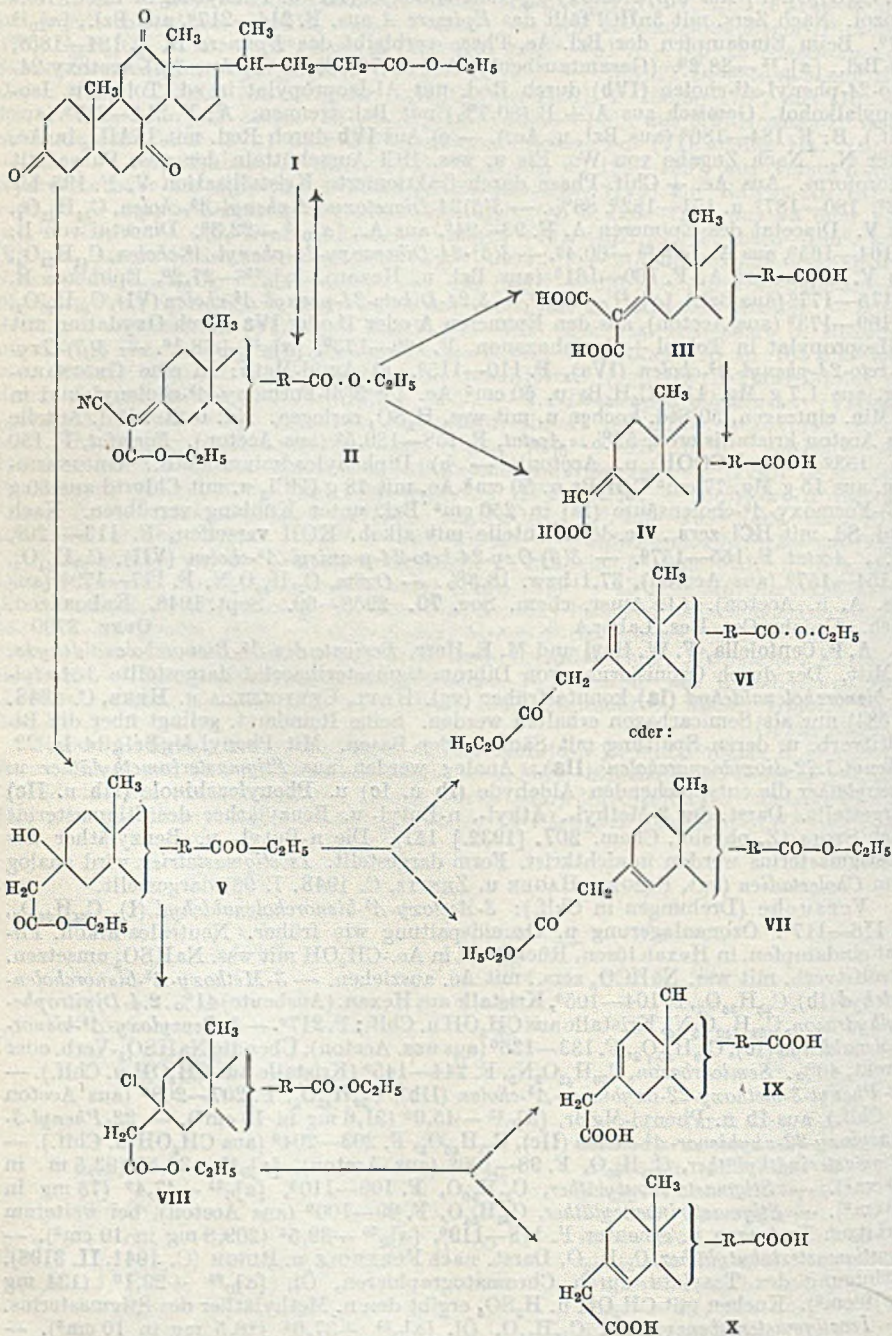
OFFE. 3700

A. P. Centolella, F. W. Heyl und M. E. Herr, *Derivate des  $\Delta^5$ -Bisnorcholenaldehyds*. 2. Mitt. Der durch Ozonisierung von Dibromstigmasterinacetat dargestellte 3-Acetyl- $\Delta^5$ -bisnorcholenaldehyd (Ia) konnte früher (vgl. HEYL, CENTOLELLA u. HERR, C. 1948. I. 584) nur als Semicarbazon erhalten werden. Seine Reindarst. gelingt über die Bisulfitverb. u. deren Spaltung mit Säuren oder Basen. Mit Phenyl-MgBr gibt Ia 22-Phenyl-3,22-dioxybisnorcholen (IIa). Analog werden aus *Stigmasterinmethyläther* u. -benzyläther die entsprechenden Aldehyde (Ib u. Ic) u. Phenylcarbinole (IIb u. IIc) dargestellt. Darst. der 3-Methyl-, Äthyl-, n-Butyl- u. Benzyläther des Stigmasterins nach STOLL (Z. physiol. Chem. 207. [1932.] 151). Die n-Butyl- u. Benzyläther des Isostigmasterins werden in nichtkrist. Form dargestellt. *Isostigmastriene* wird analog dem *Cholestadien* (vgl. RIEGEL, HAGER u. ZENITZ, C. 1948. I. 98) dargestellt.

Versuche (Drehungen in Chlf.): 3-Acetoxy- $\Delta^5$ -bisnorcholenaldehyd (I), C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>, F. 116—117°. Ozonlagerung u. Ozonidsplattung wie früher. Neutrales alkoh. Filtrat eindampfen, in Hexan lösen, Rückstand in Ae.-CH<sub>3</sub>OH mit wss. NaHSO<sub>3</sub> umsetzen. Bisulfitverb. mit wss. NaHCO<sub>3</sub> zers., mit Ae. ausziehen. — 3-Methoxy- $\Delta^5$ -bisnorcholenaldehyd (Ib), C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, F. 104—105°, Kristalle aus Hexan, (Ausbeute) 41%. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, Kristalle aus CH<sub>3</sub>OH u. Chlf.; F. 217°. — 3-Benzoyloxy- $\Delta^5$ -bisnorcholenaldehyd (Ic), C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>, F. 133—136° (aus wss. Aceton). Über die NaHSO<sub>3</sub>-Verb. oder direkt, 40%. *Semicarbazon*, C<sub>30</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 244—145° (Kristalle aus CH<sub>3</sub>OH u. Chlf.). — 22-Phenyl-3-methoxy-22-oxybisnor- $\Delta^5$ -cholen (IIb), C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>, F. 207—208° (aus Aceton u. Chlf.), aus Ib u. Phenyl-MgBr,  $[\alpha]_D^{25}$  —45,9° (91,6 mg in 10 cm<sup>3</sup>). — 22-Phenyl-3-benzoyloxy-22-oxybisnor- $\Delta^5$ -cholen (IIc), C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>, F. 203—204° (aus CH<sub>3</sub>OH u. Chlf.). — *Stigmasterinäthyläther*, C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O, F. 98—100° (aus Aceton),  $[\alpha]_D^{20}$  —38,5° (93,5 m in 10 cm<sup>3</sup>). — *Stigmasterinbutyläther*, C<sub>33</sub>H<sub>56</sub>O, F. 109—110°,  $[\alpha]_D^{25}$  —47,4° (78 mg in 10 cm<sup>3</sup>). — *Stigmasterinbenzyläther*, C<sub>36</sub>H<sub>54</sub>O, F. 99—100° (aus Aceton), bei weiterem Erhitzen Erstarren u. erneuter F. 118—119°,  $[\alpha]_D^{25}$  —39,5° (209,8 mg in 10 cm<sup>3</sup>). — *Isostigmasterinbutyläther*, C<sub>33</sub>H<sub>56</sub>O, Darst. nach FERNHOLZ u. RUGH (C. 1941. II. 3198). Reinigung des Tosylats durch Chromatographieren, Öl,  $[\alpha]_D^{25}$  +29,1° (134 mg in 10 cm<sup>3</sup>). Kochen mit CH<sub>3</sub>OH u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergibt den n. Methyläther des Stigmasterins. — *Isostigmasterinbenzyläther*, C<sub>36</sub>H<sub>54</sub>O, Öl,  $[\alpha]_D^{25}$  +37,0° (18,5 mg in 10 cm<sup>3</sup>). —

*Isostigmastatrien*, C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>, F. 81—82° (nach Chromatographieren),  $[\alpha]_D^{25} -67,5^{\circ}$  (103,8 mg in 10 cm<sup>3</sup>). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2953—54. Sept. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co., Res. Labor.) OFFE. 3700

F. Smith und M. Webb, *Die Reaktion von Ketocholansäureestern mit Bromessigester und Cyanessigester*. 3.7.12-Triketocholansäureäthylester (I) reagiert leicht als Äthylester mit Cyanessigester in Ggw. von Acetamid am C<sub>3</sub> u. bildet dabei *Athyl-7.12-diketo-3-*





*cyancarbäthoxymethylencholanat* (II), dessen Struktur durch Abbau mit OsO<sub>4</sub> u. Perjodsäure zu I gestützt wird. II läßt sich durch Verseifen in ein Gemisch der beiden Säuren III (7.12-Diketo-3-dicarboxymethylencholanensäure) u. IV (7.12-Diketo-3-carboxymethylencholanensäure), III in IV durch Erhitzen über F. überführen. — Mit Malonsäureäthylester reagiert I nicht. I-Äthylester setzt sich jedoch mit Bromessigester u. Zn (REFORMATZKY) zu 3-Oxy-3-carbäthoxymethyl-7.12-diketocholelansäureäthylester (V) um, der als nicht krist. Isomerenmischung erhalten wird, durch W.-Abspaltung im Hochvakuum u. damit durch Aufhebung des Asymmetriezentrums am C<sub>3</sub> in die leicht krist. Verb. VI oder VII übergeht, die von IV verschied. ist u. durch KMnO<sub>4</sub> nicht in I übergeht, was für die Struktur von VI/VII beweisend ist. — V geht unter der Einw. von SOCl<sub>2</sub>, unter HCl-Abspaltung bei der alkal. Verseifung des Cl-haltigen Zwischenprod. VIII, ebenfalls in eine ungesätt. Dicarbonsäure über, wie sie aus VI/VII zu erwarten wäre; sie muß aber mit dieser strukturisomer sein, da durch Verestern mit Diazoäthan nicht VI/VII erhalten wird; vielleicht handelt es sich um eine Isomerie der Doppelbindung (2,3 oder 3,4 wie in IX oder X).

Versuche: *Äthyl-7.12-diketo-3-cyancarbäthoxymethylencholanat* (II), C<sub>31</sub>H<sub>43</sub>O<sub>6</sub>N, F. 155—157°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +54,5° (Chlf.), durch Erhitzen von 20 g Triketocholansäureäthylester (I) mit 15,8 g Cyanessigester, 1 g Acetamid u. 170 cm<sup>3</sup> Eisessig u. langsame, 9std. Dest. der bei 105—110° übergehenden Anteile über eine Fraktionierkolonne. Nach 150 cm<sup>3</sup> Destillat-Rückstand mit Eisessig verd. u. in das 10fache Vol. W. eingießen, Nd. aus A., umkrist., feine Nadeln. — 7.12-Diketo-3-carboxymethylencholanensäure (IV), C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>, F. 131—133°, durch Erhitzen von II in wss.-alkoh. Lsg. mit 5nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Rückfluß u. Zers. der intermediär gebildeten Tricarbonsäure III durch Erhitzen auf 150—160° zu IV, feine Nadeln, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> +48,5° (Chlf.). Diäthylester (aus IV mit äther. Diazoäthan): C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>, F. 250°. — 3-Oxy-3-carbäthoxymethyl-7.12-diketocholelansäureäthylester (V), C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub>, nichtkrist. Öl, durch Kochen von 14 g I mit 200 cm<sup>3</sup> Bzl. (absol.), 10 g Bromessigester, 6 g akt. Zn u. 0,5 g Cu-Pulver, nach 2 Std. weitere 1,5 g Bromessigester u. 5 Std. kochen, mit 2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. u. Bzl. u. Ä. extrahieren, gibt 7,95 g V. Durch W.-Abspaltung bei 0,03 mm >320° schön krist. Prismen aus Methanol, F. 215°, Formel VI/VII. Diese Verb. ist offenbar strukturisomer mit einer anderen, aus V über das Chlorid unter HCl-Abspaltung erhaltenen Dicarbonsäure, F. 278°, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> +43° (in W., Na-Salz). Diäthylester F. 150—151°, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> +56° (Chlf.), C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1358—62. Sept. Birmingham, Univ., E. A. Hills Labor., Chem. Dep.)

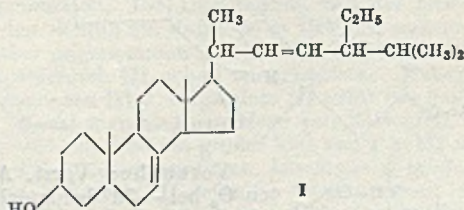
DANNENBAUM. 3700

H. H. Inhoffen und G. Stoeck, *Über die Konstitution des Tribromkoprostanons*. Das Tribromierungsprod. (I) des Koprostanons wurde dargestellt u. untersucht; Vff. diskutieren für I (C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>OBr<sub>3</sub>, F. 173°, λ<sub>max</sub> 270 μm; ε = 11300) die Struktur des 2.4.6-Tribrom-Δ<sup>4</sup>-cholestenons u. geben für die Bldg. einen möglichen Rk.-Mechanismus an. I ist nicht ident. mit dem 4.6.6-Tribromcholestenon. Bei der HBr-Abspaltung aus I in Kollidin wurden ein „1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-Bromid“ erhalten, dessen Spekt. (λ<sub>max</sub> <230; 268 u. 302 μm; ε = >12000; 11700 bzw. 9900) weitgehend mit den Spektren der 4-Brom- u. 4.6-Dibrom-Δ<sup>4,6,8</sup>-cholestatrien-3-one übereinstimmt. Die Konst. dieser Verb. steht noch offen. (Experientia [Basel] 4. 426—27. 15/11. 1948. Braunschweig, TH, Organ.-Chem. Inst.)

FRUHSTORFER. 3700

Werner Bergmann und Frank H. McTigue, *Beiträge zur Erforschung von Meeresprodukten*. 21. Mitt. *Chondrillasterin*. (20. vgl. C. 1948. I. 1132.) Aus der zur Familie der Schwämme gehörigen *Chondrilla nucula* Schmidt wird durch Extraktion mit Aceton bzw. Bzl. ein Rohsterin gewonnen. Aus diesem erhält man durch Benzoylierung,

fraktionierte Kristallisation der Benzoate u. Verseifung als Hauptprod. *Cholestanol*, F. 142°, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> +23° (Acetat, F. 111°, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> +13°; Benzoat, F. 155°, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> 23,5°) u. als Nebenprod. in 30% ig. Ausbeute *Chondrillasterin* (I), C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O, F. 168—169°, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> —1,1° (Acetat, C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, F. 175—176°, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> —1°; Benzoat, C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>, F. 194—195°, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> +4°). Bei der katalyt. Hydrierung (Pt-Schwarz) von

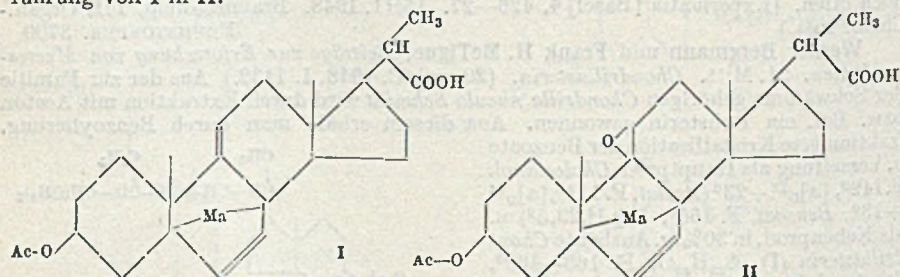


I-Acetat entsteht α-Chondrillasterinylacetat, C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>, F. 111—112°, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> +8,9° u. bei weiterer Hydrierung α-Chondrillastanylacetat, C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>, F. 139—140°, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> +15°. Letzteres liefert beim Verseifen Chondrillastanol, F. 142—143°, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> +22,4°, das mit Poriferastanol ident. ist. — FF. kor., α-Werte in Chlf. gemessen. (J. org. Chemistry 13. 738—41. Sept. 1948. New Haven, Conn., Sterling Chemistry Labor., Bingham Oceanographic Labor. u. Bermuda Biological Station for Res.) NOUVEL. 3700

Vernon R. Mattox, Bernard F. McKenzie und Edward C. Kendall, *Hemihydrohalogenide von 3(α)-Oxysteroiden*. Einer Beobachtung von WALLIS u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 162. [1946.] 633) nachgehend, wonach 3(α)-Oxy-12-keto- $\Delta^9$ -<sup>11</sup>cholensäure mit HBr in Ac. eine krist. Verb. ungeklärter Struktur bildet, finden Vff. bei vielen Steroiden, u. zwar ausnahmslos bei 3(α)-Oxysteroiden, die Fähigkeit, mit HCl oder HBr, die gasförmig in die Lsg. solcher Stoffe in Methanol, Aceton, Chlf.-Pae. unter Eiskühlung eingeleitet werden, schön krist. Additionsverb. zu bilden, die nur 0,5 Mol HCl oder HBr auf 1 Mol Steroid enthalten, diesen durch Auswaschen oder Verdampfen leicht unter Rückbildg. des Ausgangsmaterials abgeben u. vielleicht als Oxoniumsalze zu deuten sind. Die Verb. sind instabil u. dissoziieren allmählich an der Luft, die Hydrochloride rascher als die Hydrobromide. — Tabelle mit 16 verschied. Verb. der Cholan- u. Cholensäurereihe, überwiegend Methylester oder freien Säuren, mit ihren Bldg.-Bedingungen, Eigg. u. Konstanten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2662 bis 2663. Aug. 1948. Rochester, Minn., Mayo Foundation.) DANNENBAUM. 3700

A. S. Jones, F. Smith und M. Webb, *Schwefelhaltige Steroidabkömmlinge*. Im Rahmen planmäßiger Unterss. über die bakterio-stat. Eigg. von Gallensäurenabkömmlingen, welche die Vff. früher zur Synth. N-haltiger bas. Derivv. angeregt hatte (BARNETT, RYMAN u. SMITH, C. 1947. 1281; JAMES, SMITH, STACEY u. WEBB, J. chem. Soc. [London] 1946. 665), werden jetzt S-Derivv. der Gallensäuren hergestellt, welche glatt entstehen, wenn Ketocholensäuren bzw. 3-Ketosteroide mit Thioglykolsäure bzw. Thiophenol oder substituierten Thiophenolen kondensiert werden. Die Rkk. treten in offenbar spezif. Weise nur am C<sub>3</sub> ein. So werden beschrieben: 3,3-(Dicarboxymethylmercapto)-7,12-diketocholensäure (I), F. 203°,  $[\alpha]_D +55^\circ$ ; Trimethylester, F. 78°,  $[\alpha]_D +51,4^\circ$ ; 3,3-(Dicarboxymethylmercapto)-7,12-dioxycholensäure (II), F. 141°,  $[\alpha]_D = 35,7^\circ$ ; 3,3-(Dicarboxymethylmercapto)- $\Delta^4$ -cholesten (III), F. 122–124°,  $[\alpha]_D +108^\circ$ ; 3,3-(Dithiophenyl)-7,12-diketocholensäure (IV); 3,3-Di-(N-acetyl-p-aminothiophenyl)-7,12-diketocholensäure (V), F. 165°,  $[\alpha]_D +13^\circ$ . — 3-Carboxymethylmercapto- $\Delta^5$ -cholesten (VI), F. 145°,  $[\alpha]_D -34,2^\circ$ . — Der Methyläther des Thiocholesterins, aus der NA-Verb. des letzteren mit Methyljodid, F. 141°,  $[\alpha]_D -26,4$ , ergab bei weiterer Behandlung mit CH<sub>3</sub>J  $\Delta^5$ -Cholesten-3-dimethylsulfoniumjodid (VII), F. 165°,  $[\alpha]_D -27,7$ . Diese in W. lösl. Verb. ist bas. u. besitzt den höchsten bakterio-stat. Effekt aller untersuchten Steroidderivate. Folgend einige Wirksamkeiten obiger S-Verb., ausgedrückt durch die Grenzkonz.: II: 1:4000, V: 1:10 000, VII: 1:20 000. (Nature [London] 162. 857–58. 27/11. 1948. Edgbaston, Birmingham, Univ., Chem. Dep.) DANNENBAUM. 3700

Robert H. Levin, Mildred M. Wesner und Elizabeth M. Meinzer, *Die Ozonisierung des Maleinsäureanhydridadduktes von Dehydroergosterylacetat*. Angeregt durch BERGMANN u. STEVENS (C. 1949. II. 77), die die Bldg. von 3 $\beta$ -Acetoxy-9,11-oxido-bisnor- $\Delta^{5,7}$ -choladiensäure (II) durch Ozonspaltung von 9,11-Oxidoergosterylacetat-maleinsäureanhydridaddukt bekannt gaben, schildern Vff. die Herst. des Maleinsäureanhydridadduktes der 3(β)-Acetoxybisnor- $\Delta^{5,7,9}$ -cholatriensäure (I) durch selektive Ozonisierung des 9,11-Dehydroergosterylacetatmaleinsäureadduktes u. die Überführung von I in II.

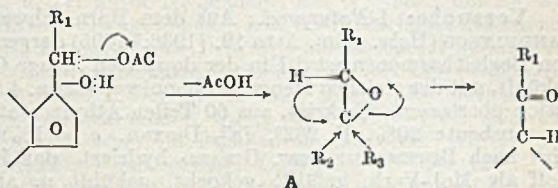


Versuche: Vorst. Addukt wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 2 Äquivalenten O<sub>3</sub> bei -30° behandelt, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegen Eisessig ausgetauscht, mit Zn-Staub zers. u. mit CrO<sub>3</sub> nachoxydiert. 3(β)-Acetoxybisnor- $\Delta^{5,7,9}$ -cholatriensäure (I), F. 240–243° (aus Ac.-Hexan); Ausbeute 55%. Mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird der Methyl ester (Ia), C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>, F. 246–248°, erhalten. Durch Verseifen, erneute Methylierung u. Reacetylierung wird der Trimethylester Ib des Maleinsäureanhydridadduktes von I erhalten: F. 193–195°, C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>. Ib geht durch Behandeln mit Perphthalsäure in den Trimethylester des Maleinsäureanhydridadduktes der 3(β)-Acetoxy-9,11-oxido-bisnor- $\Delta^{5,7}$ -choladiensäure

(Ic), C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>9</sub>, F. 208—209° (aus Ae.) über. — Wird der Methylester **Ia** analog behandelt, so entsteht der Methylester der Säure **II** von BERGMANN u. STEVENS, mit deren Angaben der gefundene F. 263—265° in guter Übereinstimmung steht. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2834—35. Aug. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.) DANNENBAUM. 3700

V. Deulofeu, *Die Chemie der Bestandteile von Krötengiften*. Zusammenfassende Übersicht über Chemie u. Pharmakologie der Bufagine, Bufotoxine u. Bufotenine. (Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 5. 241—66. 1948.) W. WUNDERLICH. 3700

C. W. Shoppee, *Die Serini-Reaktion*. Der Mechanismus der SERINI-Rk. (Übergang eines 17.20-Steroiddiol-20-acetats in ein 20-Keton durch Abspaltung von Essigsäure) wird diskutiert. Vf. nimmt als Zwischenprod. ein 17.20-Epoxyd an, das der Pinakolinumlagerung unterliegt (A). Die Konfiguration des Endprod. soll nur abhängen a) von der Geometrie des Übergangszustandes („transition state“), den der Vf. als linear annimmt, u. b) von der Konfiguration der intermediären Oxidoverb., nicht jedoch von der Konfiguration am C<sub>20</sub>. Es sollte daher aus einer 17-Isoverb. stets ein 17n.20-Keton u. aus 17n.-Verb. die entsprechenden 17-Iso-20-ketone zu erwarten sein. Mehrere experimentelle Belege aus der Literatur werden für drei der möglichen Kombinationen (17-Iso-20b-acetat, 17-Iso-20a-acetat u. 17n.20b-Acetat) angegeben. Für den bisher noch nicht beschriebenen 4. Fall der SERINI-Rk. eines 17 $\alpha$ .20a-Dioxy-20-



acetats (17n.20a-Acetat) wurde REICHSTEINS Substanz O-Diacetat mit Zn-Staub in sd. Toluol behandelt; in 45%ig. Ausbeute wurde als einziges Prod. das erwartete 17-isoallo-Pregnan-3- $\beta$ -ol-20-on-3-acetat (**I**), C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>, F. 118°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> —73°, isoliert. Die sichere Zuordnung von **I** zur 17-Isoreihe gelang durch Vgl. der mol. Drehung mit bekannten Verbindungen. (Experientia [Basel] 4. 418—20. 15/11.1948. London, Univ., Chester Beatty Res. Inst., Royal Cancer Hosp.) FRUHSTORFER. 3750

W. H. Pearlman und Emily Cerceo, *Die Isolierung von Pregnanol-(3 $\alpha$ )-on-(20), Pregnan-3 $\alpha$ .20 $\beta$  und Ätiocolandiol-(3 $\alpha$ .17 $\beta$ ) aus der Galle trächtiger Kühe*. (Vgl. C. 1948. I. 714.) Aus der neutralen Fraktion von nicht hydrolysierten Gallenblasengalle mindestens 5 Monate trächtiger Kühe wurden die im Titel genannten Verb. krist. in Mengen von 0,5—2 mg/Liter gewonnen, ebenso eine weitere vorerst nicht identifizierbare Substanz von gleichfalls progesteronähnlichem Charakter. Die analoge Fraktion nach der Säurehydrolyse liefert zum Unterschied keine solchen Produkte. Die Befunde lassen wichtige Schlüsse über die Rolle der Leber im Stoffwechsel steroider Hormone zu, worüber im einzelnen näher diskutiert wird. (J. biol. Chemistry 176. 847—56. Nov. 1948. Philadelphia, Jefferson Med. Coll.) KLOCKMANN. 3750

Elizabeth Dingemans, Leonora G. Huis in't Veld und Lore Hartogh-Katz, „17-Ketosteroid **II**“, isoliert aus Urin; seine Reaktion mit HCl. Wird die alkoh. Lsg. des von den Vf. aus dem Urin eines Mädchens, das an Nebennierenrindencrebs erkrankt war, gewonnenen „17-Ketosteroid **II**“ (**I**) mit 5%ig. wss. HCl bei n. Temp. behandelt, so bilden sich sofort 80% einer Verb. C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>OCl (**II**) neben 20% Dehydroisoandrosteron (**III**). Zum Vgl. wurde nach der Meth. von WALLIS u. FERNHOLZ (C. 1938. I. 2557) das 3-Chlor- $\Delta^5$ -androstanon-(17) (**IV**) dargestellt. Da der Misch-F. von **II** u. **IV** keine Depression zeigt, wird ihre Identität angenommen. Die Leichtigkeit, mit der sich **IV** aus **I** bei der Rk. mit HCl bildet, läßt den Schluß zu, daß das im Urin gefundene **IV** aus **I** u. nicht aus **III** entsteht, wie bisher angenommen wurde. Die Einw. von HCl auf **I** sowie auf **IV** bei 100° ergibt hauptsächlich **III** neben unverändertem Material, was durch Vgl. der Misch-FF. des so gewonnenen **III** u. originalem **III** sowie der beiden entsprechenden Acetate bewiesen wird. Kocht man also den Harn von Patienten, die an Nebennierenrindencrebs leiden, mit HCl, so wird ein großer Teil von **I** in **III** umgewandelt, während bei vorheriger Extraktion mit einem organ. Lösungsm. **I** größtenteils herausgelöst wird u. nur noch geringe Mengen **III** gefunden werden, wenn man den Harn nach der Extraktion mit HCl kocht. **I** kann in ein Acetat überführt werden, enthält also eine alkoh. OH-Gruppe u. liegt vermutlich als Ester im Harn vor, der bei der Hydrolyse mit HCl in **III** verwandelt wird. **I** erweist sich mit dem synthet. Isoandrosten-6-ol-17-on ident., was durch Unters. des Misch-F. beider Substanzen u. der übereinstimmenden Absorptionseigg. in der Chromatographie bewiesen wird. (Nature [London] 162. 492—93. 25/9. 1948. Amsterdam, Univ., Pharmaco-therapeut. Labor.) KOTHE. 3750

Léon Velluz und André Petit, *Über die physikalischen Konstanten des Östrons und des Östradiols*. Vgl. von 14 verschied. FF. u. opt. Aktivitäten für Östron (I) u. 6 verschied.

Östron, F. 262°

	[α] <sub>D</sub>	[α] <sub>J</sub>	[α] <sub>v</sub>
aus Dioxan	(1%) 163	170 (164)	198 (171)
aus Äthanol	(0,4%) 165	173 (166)	200 (172)

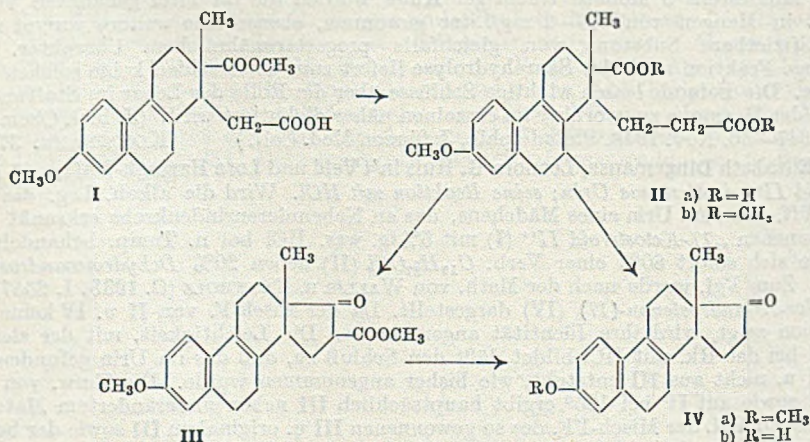
Östradiol, F. 177°

aus Dioxan	(1%) 78	81 (78)	90 (77)
aus Äthanol	(1%) 77	81 (79)	91 (78)

Werten für α-Östradiol (II) nach der Literatur. Um diese Unsicherheiten zu beseitigen stellen Vff. I u. II auf zwei verschied. Wegen dar u. bestimmen F. u. [α]<sub>D</sub>. Es werden folgende Werte gefunden: (s. Tabelle). Die Klammerwerte sind opt. Aktivitäten, die von grünem u. gelbem Hg-Licht nach der Gleichung  $[\alpha]_D = [\alpha]_J$  oder  $v \cdot (\lambda_J \text{ oder } v/\lambda_D)^2$  auf die Na-Linie D bezogen sind.

Versuche: I-Naturprod.: Aus dem Harn schwangerer Stuten nach GIRARD u. SANDULESCO (Helv. chim. Acta 19. [1936.] 1095) dargestellt u. gereinigt. Zur Trennung von Begleithormonen wird I in der doppelten Menge Chinolin bei 180° gelöst, auf 50° gekühlt, mit der gleichen Menge Methanol versetzt u. 4 Std. im Eisschrank der Kristallisation überlassen. Umkrist. aus 60 Teilen Äthylacetat mit Tierkohle, dann aus absol. A., Ausbeute 20%, F. 262°, [α]<sub>D</sub>(Dioxan, c = 1%) +163,5° ± 1. II-Naturprod.: I wird nach BUTENANDT bzw. GIRARD hydriert, das Prod. aus Methanol mit Harnstoff als Mol-Verb. gefällt, gekocht, gekühlt u. abgetrennt. 2mal aus Methanol mit 1% Harnstoff umkrist., dann mit kochendem W. zersetzt. Aus A., kann Äthylacetat umkrist., 65% Ausbeute, F. 177°, [α]<sub>D</sub> +78° ± 1. Das I u. II, dargestellt aus Cholesterin nach angegebenen Autoren, ergab die gleichen Konstanten. Alle FF. im MAQUENNE-Block. 23 Literaturzitate. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1113—15. Nov./Dez. 1948. Paris, Wiss. Dienst Roussel-Uclaf.) ROTTER. 3750

J. Heer und K. Miescher, *Über Steroide*. 79. Mitt. *Totalsynthesen in der Östronreihe*. 2. Mitt. (78. vgl. BILLETTER u. MIESCHER, C. 1949. I. 396.) Bisher wurden in der Reihe des Östrons u. der Monodehydrodoisynolsäure auf synthet. Wege die Östrogene mit cis- u. trans-Konfiguration erhalten. Die Zusammenhänge zwischen Konst. u. Wrkg. sind dadurch jedoch nicht gelöst. Deshalb wurde die Synth. des der α-Monodehydrodoisynolsäure



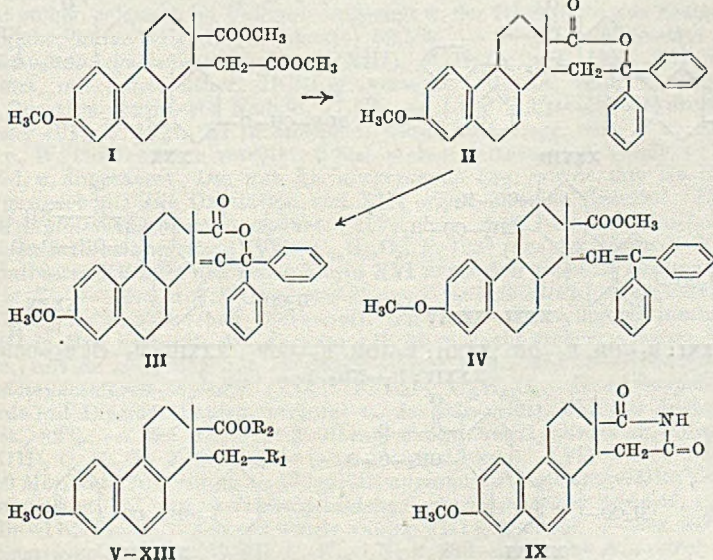
entsprechenden Monodehydroöstrons durchgeführt. Nach ARNDT-EISTERT wurde der Halbester der 7-Methylmonodehydrohomomarrrianolsäure (I) über Säurechlorid u. Diazoketon in den 7-Methylmonodehydrohomomarrrianolsäuredimethylester (IIb) übergeführt, der mit KOH zur freien Säure (IIa) verseift werden kann. Durch DIECKMANN-Kondensation geht IIb in den Ketoester (III) über. Letzterer wird mit sd. Eisessig-HCl-Lsg. verseift u. decarboxyliert zum Methyläther eines 1<sup>8,9</sup>-Monodehydroöstrons (IVa). Der gleiche Methyläther wurde aus IIa durch Erhitzen mit PbCO<sub>3</sub> erhalten. Durch Abspaltung der CH<sub>3</sub>-Gruppe entsteht Monodehydroöstron (IVb) mit cis-Stellung der Ringe C u. D. Im Gegensatz zur cis-Monodehydrodoisynolsäure war die neue Verb. im Östrustest an der Ratte sehr wirkungslos. Im Anschluß wurde noch Iso-

*equilin A* untersucht, das als Racemat des  $\Delta^8$ -*Monodehydroöstrons* anzusehen ist, u. im Gegensatz zu Literaturangaben nur wenig wirksam war.

Versuche (alle FF. korr.). 2-Methyl-2-carboxy-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-1-propionsäure (IIa),  $C_{20}H_{24}O_5$ . F. 197—198° (aus verd. Methanol), Nadelchen: I wurde in Bzl. mit Oxalylehlorid behandelt, der ölige Rückstand in Ac. gelöst u. zu einer Lsg. von Diazomethan zutropft. Das Öl wurde in Methanol mit AgO, geschüttelt. Nach 10—20 Min. Erhitzen auf 50° wurde das Filtrat gewaschen u. eingedampft, wobei der Dimethylester (IIb) als gelbliches Öl erhalten wurde. Bei 130° wurde der Ester mit einer Mischung von KOH, W. u. Methanol zu IIa verseift. — 16-Carbo-methoxymonodehydroisooestronmethyläther,  $C_{21}H_{24}O_5$  (III), F. 97—98°. IIb unter N<sub>2</sub> 2 Std. mit Bzl. u. Na-Methylat gekocht, mit Eisessig u. verd. HCl angesäuert u. in Ac. aufgenommen. Der ölige Rückstand krist. in kleinen Nadelchen aus Methanol. Monodehydroisooestronmethyläther,  $C_{19}H_{22}O_2$  (IVa), F. 91—93°. IIa wurde mit PbCO<sub>3</sub> 20 Min. auf 270° erhitzt u. im Hochvakuum dest.; das rötliche Öl gab aus Methanol derbe Kristalle. Monodehydroisooestron,  $C_{18}H_{20}O_2$  (IVb), F. 202—204°. a) III wurde 10 Std. mit Eisessig, konz. HCl u. W. unter N<sub>2</sub> gekocht, mit W. verd., mit Ac. aufgenommen, mit 2nNaOH geschüttelt u. angesäuert. Aus verd. Methanol Nadelchen. Das durch Eindampfen der äther. Lsg. erhaltene Öl wurde aus Methanol umkrist.; es erwies sich als IVa. b) IVa u. Pyridinhydrochlorid wurden 8 Std. auf 180° erhitzt, mit W. versetzt u. mit Ac. aufgenommen. Der Rückstand krist. aus Methanol in Plättchen, F. 202—204°. Isoequileninmethyläther,  $C_{19}H_{20}O_2$ , F. 125—126°. IVa wird 10 Std. mit 10%ig. Pd-Tierkohle in Aceton im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Aus Methanol derbe Kristalle. Isoequilin-A-methyläther,  $C_{19}H_{22}O_2$ , F. 124—126°. Das nach O. WINTERSTEINER hergestellte rohe Equilin A wurde mit Dimethylsulfat methyliert, in Ac. aufgenommen u. in Bzl. u. Pae. über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Die erste Elution enthielt den reinen Methyläther. Aus Methanol Rhomboeder.  $[\alpha]_D^{21} + 201^{\circ}$  Freies Equilin wurde durch Erhitzen des Methyläthers mit Pyridinhydrochlorid gewonnen. Aus verd. Methanol Plättchen vom F. 233—235°.  $[\alpha]_D^{21} + 234^{\circ}$ . (Helv. chim. Acta 31. 1289—95. 2/8. 1948.)

SCHORRE. 3750

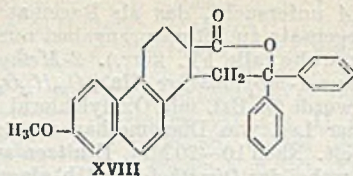
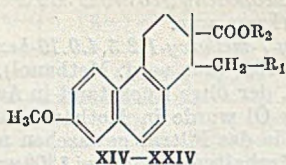
J. R. Billeter und K. Miescher, Über Steroide. 80. Mitt. Einige Umwandlungsprodukte der Marrianolsäuren. Über oestrogene Carbonsäuren 25. Mitt. (79. vgl. vorst. Ref.) Um die Konfiguration des Equilenins am C<sub>13</sub> u. C<sub>14</sub> zu ermitteln, sollte die in 1-Stellung befindliche Essigsäureseitenkette verschied. Marrianolsäuren abgebaut werden. Beim Abbau nach BARBIER-LOQUIN führte die Rk. der Ester mit GRIGNARDverb. zu 6-gliedrigen Lactonen, die sich mit Diazomethan zu ungesätt. Estern aufspalten



V: R<sub>1</sub> = COOH, R<sub>2</sub> = H; VI: R<sub>1</sub> = COOH, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; VII: R<sub>1</sub> = COCl, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>;

VIII: R<sub>1</sub> = CO-NH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; X: R<sub>1</sub> = CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; XI: R<sub>1</sub> = CO-CH<sub>3</sub>,

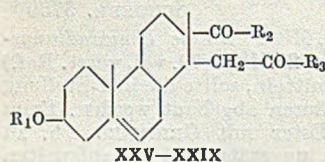
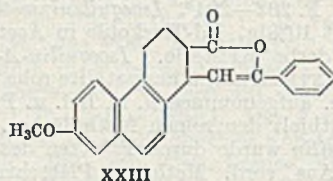
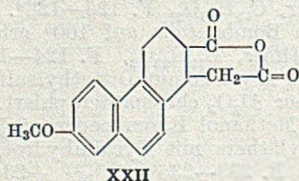
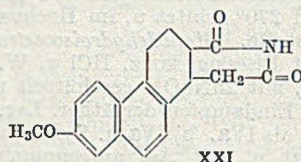
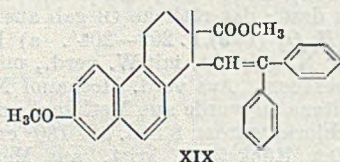
R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; XII: R<sub>1</sub> = CO-CHN<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; XIII: R<sub>1</sub> = CO-CH<sub>2</sub>Cl, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>



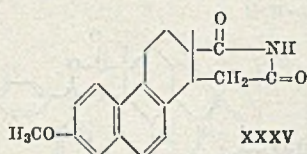
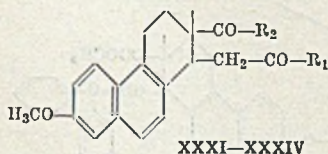
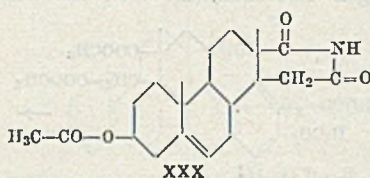
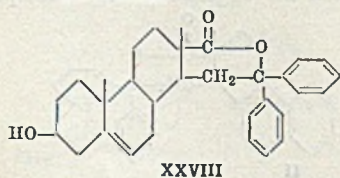
XIV: R<sub>1</sub>=COOH, R<sub>2</sub>=H; XV: R<sub>1</sub>=COOH, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>; XVI: R<sub>1</sub>=COCl, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>;

XVII: R<sub>1</sub>=CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>; XX: R<sub>1</sub>=CO-NH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>;

XXIV: R<sub>1</sub>=CO-CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>

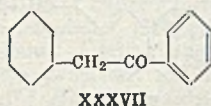
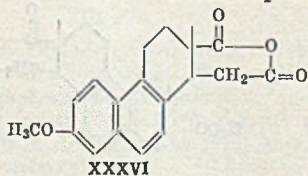


XXV: R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=OH, R<sub>3</sub>=OH; XXVI: R<sub>1</sub>=CO-CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=OH  
R<sub>3</sub>=OH; XXVII: R<sub>1</sub>=CO-CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>=OCH<sub>3</sub>; XXVIII:  
R<sub>1</sub>=CO-CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>=OH; XXVIII b: R<sub>1</sub>=CO-CH<sub>3</sub>,  
R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>=Cl; XXIX: R<sub>1</sub>=CO-CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>=NH<sub>2</sub>;



XXXI: R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=OH; XXXII: R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>; XXXIII: R<sub>1</sub>=Cl, R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>;

XXXIV: R<sub>1</sub>=NH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>



ließen. Durch Oxydation wurden jedoch nicht die gewünschten Phenanthren-1.2-dicarbonensäuren erhalten. Dasselbe gilt auch für die aus den Esterchloriden gewonnenen Ketone. Der Abbau nach HOFFMANN war gleichfalls nicht durchführbar, weil sich ringförmige Imide bildeten.

Versuche: (Alle FF. korr.) *Derivv. der (+)β-7-Methylmarrianolsäure. (+)β-2-Oxy-2'-2'-diphenyl-7-methyldoisylnsäurelacton (II)*, C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, F. 245—246° (aus Methanol). Zu einer äther. Phenylmagnesiumbromidlsg. wurde eine Lsg. von (+)β-7-Methylmarrianolsäuredimethylester (I) in Bzl. zugetropft, 16 Std. erhitzt, mit NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. zers., mit Ae. ausgezogen u. zur Trockne gedampft. (Ausbeute) 50%. [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> + 338° ± 4° (c = 1,28 in CHCl<sub>3</sub>). Verseifungsvers. von II gab Ausgangsmaterial zurück. (+)β-Δ<sup>1</sup>.2'-2'-2'-Diphenyl-7-methyldoisylnsäuremethylester (IV), C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>, F. 127° (aus Methanol). II in A. suspendiert, mit Diazomethanlsg. versetzt, über Nacht stehen gelassen u. eingedampft. 82%. [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> + 353° ± 4° (c = 0,185 in A.). — (+)β-2'-Oxy-2'-2'-diphenyl-7-methyldoisylnsäurelacton (II), F. 245—246°, aus IV mit Ätzkali, W. u. A. 20 Min. bei 180—190° geschmolzen, in W. aufgenommen, angesäuert u. die ausgefallte Verb. in Ae. aufgenommen u. der Ae.-Rückstand aus Methanol umgelöst. — Δ<sup>1</sup>.1'.2'.2'. Diphenyl-2'-oxy-7-methyldoisylnsäurelacton (III), C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, F. 202—203° aus Methanol. In eine Lsg. von II in Eisessig wurde eine Lsg. von CrO<sub>3</sub> in Eisessig u. W. zugetropft, über Nacht stehen gelassen u. im Vakuum eingedampft. Verseifungsvers. mit Ätzkali führte zu III zurück. *Derivv. der (+)β-7-Methylbisdehydromarrianolsäure (V)*. (+)β-7-Methylbisdehydromarrianolsäureesteramid (VIII), C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N, F. 161—163° (aus wss. Methanol). (+)β-7-Methylbisdehydromarrianolsäurehalbester (VI) wurde mit Oxalylchlorid in VII übergeführt, dieses in Dioxan gelöst u. mit konz. NH<sub>3</sub> versetzt. Nach Verdünnen mit W. wurde mit Ae. ausgezogen. [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> + 98° ± 4° (c = 1,161 in A.) (+)β-7-Methylbisdehydromarrianolsäureimid (IX), C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, F. 225°. VIII wurde in Methanol mit 5 Tropfen 5%ig. Na-Methylat 10 Min. gekocht, abgekühlt mit einigen Tropfen W. versetzt u. der Nd. aus A. umkrist., [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> — 110° ± 4° (c = 1,195 in CHCl<sub>3</sub>). Ersatz der Na-Methylatlg. durch verd. NaOH führte zu demselben Imid. — (+)β-2'-Phenyl-2'-keto-7-methylbisdehydrodoisylnsäuremethylester (X), C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, F. 135—137°. Phenylmagnesiumbromidlsg. wurde mit CdCl<sub>2</sub> versetzt, 2 Std. gekocht u. das aus VI mit Oxalylchlorid hergestellte Esterchlorid VII unter N<sub>2</sub> zugetropft. Mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde aufgearbeitet, in Ae. aufgenommen aus wss. Methanol umkrist., [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> + 135° ± 4° (c = 0,870 in CHCl<sub>3</sub>). — (+)β-7-Methylbisdehydromarrianolsäure, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, F. 224—225° (aus wss. Methanol). X wurde 30 Min. mit Ätzkali, W. u. A. bei 160—170° geschmolzen, in W. gelöst u. angesäuert — (+)β-2'Methyl-2'-keto-7-methylbisdehydrodoisylnsäuremethylester (XI), C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, F. 98—100° (aus Ae.-Hexan). Zu verd. Mg-Methylbromid u. CdCl<sub>2</sub> vorbereiteten Dimethylcadmium-Lsg. wurde das Esterchlorid VII zugetropft. [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 103° (c = 0,844 in A.). *Semicarbazon*, F. 189—190° (aus A.). — (+)β-2'-Diazomethyl-2'-keto-7-methylbisdehydrodoisylnsäuremethylester (XII), C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 154°. VII wurde in Bzl. mit Diazomethan über Nacht stehen gelassen, im Vakuum eingengt u. der Rückstand aus Essigester-PÄ. umkrist., gelbe, kurze Kristalle; (Ausbeute) 62,5%. — (+)β-2'-Chlormethyl-2'-keto-7-methylbisdehydrodoisylnsäuremethylester (XIII), C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>Cl, F. 125°. XII wurde in CHCl<sub>3</sub> gelöst, mit konz. äther. HCl-Lsg. versetzt, mit Ae. verd. u. eingedampft. Harte, in Rosetten gruppierte Nadeln, 77,5%. — (+)β-7-Methylbisdehydromarrianolsäurehalbester (VI), F. 192°. XI in Methanol wurde mit Lsgg. von J u. Ätzkali in Methanol u. W. tropfenweise versetzt, 2 Std. stehen gelassen, im Vakuum eingengt, mit W. verd. u. angesäuert. Die mit Ae. ausgezogene Lsg. wurde mit Na-Hydrogensulfidlg. gewaschen. Die Oxydation von XIII ergab dasselbe Resultat. *Derivv. der rac. α-7-Methylbisdehydromarrianolsäure (XIV)*. *Rac. α-2'-Phenyl-2'-keto-7-methylbisdehydrodoisylnsäuremethylester (XVII)*, C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, F. 123° (aus Ae.-Hexan). XII wurde aus dem Halbester XV über das Esterchlorid XVI unter den gleichen Bedingungen hergestellt wie X. — *Rac. α-2'.2'-Diphenyl-2'-oxy-7-methylbisdehydrodoisylnsäurelacton (XVIII)*, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, F. 239° (aus Methanol). Zu einer Phenylmagnesiumbromidlsg. wurde XVII in Bzl. getropft, Ae. abgedampft, über Nacht stehen gelassen, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., mit Ae. ausgezogen u. gereinigt. — *Rac. α-Δ<sup>1</sup>.2'-2'-2'-Diphenyl-7-methylbisdehydrodoisylnsäuremethylester (XIX)*, F. 160°, C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Eine Suspension von XVIII wurde mit Diazomethanlsg. versetzt u. das schwerlös. XIX aus Aceton-Methanol umkrist., 82%. — *Rac. α-Δ<sup>1</sup>.2'-2'-Phenyl-2'-oxy-7-methylbisdehydrodoisylnsäurelacton (XXIII)*, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, F. 217—221° (aus Aceton-Hexan). XVII wurde mit Ätzkali, W. u. A. 20 Min. auf 170° erhitzt, in W. gelöst, angesäuert u. die ausgefallte Verb. in Ae. gelöst u. eingengt. — *Rac. α-7-Methylbisdehydromarrianolsäureesteramid*, C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N (XX) F. 110—112° (aus Ae.-Aceton) wurde analog VIII gewonnen. — *Rac. α-7-Methylbisdehydromarrianolsäureimid (XXI)*, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, F. 239—240° (aus A.), durch Erhitzen auf den F., durch Kochen des Amids in Methanol oder durch Versmelzen des Anhydrids mit Harnstoff bei 150°. — *Rac. α-7-Methylbisdehydromarrianolsäureanhydrid (XXII)*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, F. 200—202°, durch Sublimation von XIV bei 180—185° unter 0,03 mm. — *Rac. α-2'-Methyl-2'-keto-7-methylbisdehydrodoisylnsäuremethylester (XXIV)*,

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, F. 100° (aus Methanol), analog. XI aus dem Esterchlorid mit Dimethyl-Cd. Oxim von XXIV, F. 130—131° (C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N). Oxim-*p*-toluolsulfonat, C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>O<sub>6</sub>HS, F. 113—114° (aus Methanol), aus dem Oxim durch Einw. von *p*-Toluolsulfocchlorid in Pyridin, harte Rosetten. — *Rac.*  $\alpha$ -7-Methylbisdehydromarrianolsäurehalbester (XV), F. 130—133°. XXIV wurde analog XI mit KOJ oxydiert. — *Deriv.* der  $\Delta$ -5- $\beta$ -Oxyätiobiliensäure (XXV).  $\Delta$ -14-9-1-Äthyl-2'-oxy-2'-2'-diphenyl-2-methyl-7-oxydodecahydrophenanthren-2-carbonsäurelacton (XXVIII), C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>, F. 230°. Zu einer Phenylmagnesiumbromidlsg. wurde  $\Delta$ -5- $\beta$ -Acetoxyätiobiliensäuredimethylester (XXVII) in Bzl. getropft, 4 Std. gekocht, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., mit Ac. ausgezogen u. eingedampft. Der Rückstand wurde nach Entfernung des Diphenyls mit W.-Dampf in Essigester aufgenommen, eingedampft u. aus Ae.-Hexan, dann Essigester-Hexan u. aus Methanol umkristallisiert.  $[\alpha]_D^{20}$  -44° ± 4° (c = 1,035 in A.). —  $\Delta$ -5-3-Acetoxyätiobiliensäureesteramid (XXIX), C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>O<sub>5</sub>N, F. 135° (aus wss. Methanol) aus XXVII über XXVIII mit NH<sub>3</sub> u. Dioxan. Schm. unter Bldg. des Imids XXX.  $[\alpha]_D^{21}$  -103° ± 4° (c = 0,637 in CHCl<sub>3</sub>).  $\Delta$ -5- $\beta$ -Acetoxyätiobiliensäureimid (XXX), C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, F. 255° (aus A.) durch Erwärmen des Amids XXIX auf den F., durch Kochen desselben in Eisessig oder durch Schm. des aus XXVI erhaltenen Anhydrids mit Harnstoff bei 150°.  $[\alpha]_D^{22}$  -134° ± 4° (c = 0,682 in CHCl<sub>3</sub>). — *Deriv.* der *rac.*  $\beta$ -7-Methylbisdehydromarrianolsäure (XXXI). *Rac.*  $\beta$ -7-Methylbisdehydromarrianolsäureanhydrid (XXXVI), C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, F. 250—260° durch Hochvakuumsublimieren der XXXI bei 200° unter 0,03 mm. — *Rac.*  $\beta$ -7-Methylbisdehydromarrianolsäureesteramid (XXXIV), C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N, F. 145° (aus Aceton durch Hexan), Darst. analog den oben beschriebenen Esteramiden, XXXII über XXXIII. *Rac.*  $\beta$ -7-Methylbisdehydromarrianolsäureimid (XXXV), C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, F. 268—270° (aus Essigester), entweder durch Kochen des XXXIV in Methanol oder durch Schm. des Esteramids bzw. des Anhydrids XXXVI mit Harnstoff bei 150°.  $\omega$ -Cyclohexylaceto-phenon (XXXVII), Kp.<sub>0,07</sub> 92°. Zu Diphenylcadmium-Lsg. wurde Cyclohexylessigsäurechlorid in Ae. getropft, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., in Ae. aufgenommen u. Rückstand im Hochvakuum dest., 84%. Semicarbazon, F. 199—200°. Oxydativer Abbau von XXXVII zu Benzoe- u. Hexahydrobenzoesäure. XXXVII wurde in Methanol gelöst u. mit Lsgg. von J in Methanol u. Ätzkali in W. versetzt, über Nacht stehen gelassen, angesäuert, mit Ae. aufgenommen u. eingedampft. Aus W., F. 121° (Benzoesäure). Die in W. unlösl. Fraktion in Ae. gelöst u. der Äc.-Rückstand dest. Kp.<sub>13</sub> 122—123° (Hexahydrobenzoesäure). (Helv. chim. Acta 31. 1302—18. 2/8. 1948. Basel, Ciba-A. G.)

SCHORRE. 3750

Herbert E. Ungnade und Paul W. Tucker, *Hydrierte Diäthylstilböstrole*. 3. Mitt. *Die meso-Oktahydroverbindungen*. (2. vgl. J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2629.) Die partielle Hydrierung von meso-Hexöstrol (I) mittels W-2-RANEY-Ni führt nur schwierig zu einer Hexahydroverb. (II), da sich Komplexe mit der Perhydro- u. aus cis- u. trans-Verbb. bilden. II ist ident. mit der von WILDS u. McCORMACK dargestellten trans-Form (C. 1949. II. 663) u. verschied. nach F., Misch-F. u. Infrarotspektr. von der früher beschriebenen Hexahydroverb. (UNGNADÉ u. LUDUTSKY, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2629). Um die entsprechende cis-Verb. zu erhalten, oxydieren Vff. das rohe II mit Al-tert.-Butylat, erhalten aber durch Red. der chromatographierten, mit GIRARD-Reagens abgetrennten Ketonanteile nur ein glasiges Produkt. Kurve der UV-Absorption von I, II u. II-Bezoat im Original. II ist androgen inaktiv.

Versuche: *dl-m-3-[4-Oxycyclohexyl]-4-[p-oxyphenyl]-hexan* (II), C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>. I in Methanol mit RANEY-Ni bei 210°/370 at bis zur berechneten H<sub>2</sub>-Aufnahme hydriert, von 30% Perhydroverb. das Alkalilösl. abgetrennt, durch Chromatographie der Benzozate u. Verseifungsprod. I abgetrennt, gibt Methanolelution, aufeinanderfolgende Kristallisation, Sublimation u. Adsorption II homogen, aus Bzl. F. 127—128° bzw. 130,5—133°; *Monobenzoat*, C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, F. 123,5—125°. — *meso-3.4-Di-[4'-oxycyclohexyl]-hexan* aus II mit RANEY-Ni in Methanol bei 210°/210 at, aus Essigester F. 166—167°. — *dl-m-3-[4'-Ketocyclohexyl]-4-[p-oxyphenyl]-hexan* aus dem rohen alkalilösl. Teil der I-Hydrierung mit Al-tert.-Butylat u. Aceton in sd. Bzl.; die mit GIRARD-Reagens erhaltenen Ketone an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mit Aceton eluiert. — Daraus durch Red. mit RANEY-Ni bei n. Temp. II glasig, auch nach Benzoylieren, Chromatographie u. Wiederverseifen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4132—34. Dez. 1948. Missouri, Univ., Chem. Dep.)

W. WUNDERLICH. 3750

James H. Hunter und Jerome Korman,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ - $\beta$ -di-(*p*-oxyphenyl)-valeriansäure, ein aktives Östrogen. Im Bestreben, die wichtigsten strukturellen Eigg. von Hexöstrol u. Bisdehydrodisynolsäure in einem Mol. zu vereinigen, wurde IV dargestellt, von dem 20  $\gamma$  bei weißen Ratten volle Östruswrkg. hatten, während der Dimethyläther III bei einer Dosis von 500  $\gamma$  inakt. war.



Versuche:  $\alpha,\beta$ -Di-[*p*-methoxyphenyl]-valeronitril (I), C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, aus 4,4'-Dimethoxy- $\alpha$ -cyanstilben (nach NIEDERL. u. ZIERING, C. 1943. I. 1047) F. 108—109,5) u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ae. durch 24std. Kochen u. Zers. mit Eis u. verd. Essigsäure; die gereinigte Ae.-Schicht hinterließ ein rotes viscoses Öl, das beim Abkühlen erstarrte; Nadeln aus A., F. 130 bis 131° (Ia). Aus den Mutterlaugen wurde bei ca. 220%/0,03 mm das Diastereoisomere (Ib), ein viscoses Öl gleicher Zus. dest., das nicht kristallisierte. —  $\alpha,\beta$ -Di-[*p*-methoxyphenyl]-valeriansäure (II), C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, aus Ia durch 36std. Kochen mit NaOH in verd. Athylenglykol u. Ansäuern der mit W. verd. Lsg. mit verd. HCl; der entstandene Nd., eine Mischung isomerer Säuren, ergab weiße Kristalle aus A., F. 177,5—179° (IIa); Methylester, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, aus IIa mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; Kristalle aus A., F. 128,5 bis 130°. Das analog erhaltene Hydrolysenprod. von Ib gab mit dem von Ia keine F.-Depression; Veresterung des vom Alkohol befreiten Rückstands mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> lieferte den isomeren Methylester, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>; Kristalle aus A., F. 93—94,5°. Verseifung mit methylalkoh. KOH ergab die isomere Säure (IIb), C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>; Kristalle aus Bzl./PAc., F. 163—164,5°. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\beta$ -[*p*-methoxyphenyl]-valeriansäure (III), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, aus dem IIa-Methylester u. einer Ae.-Lsg. von Triphenylmethyl-Na unter N<sub>2</sub>, Zusatz von CH<sub>3</sub>J nach 3 Std., Zers. nach Stehen über Nacht mit verd. Essigsäure u. Abtrennen der Ae.-Schicht. Der Rückstand, 22 Std. mit alkoh. KOH behandelt u. angesäuert, gab einen Nd. vom F. 165—175°; Kristallisation aus n. Butanol: IIIa, F. 181—182,5°; IIb, F. 154—156°. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\beta$ -di-[*p*-oxyphenyl]-valeriansäure (IV), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, durch 3std. Erhitzen von IIIa mit Pyridin-HCl auf 185—195°, Lösen in W. u. Extrahieren mit Ae., der nach Reinigung mit verd. HCl beim Abdampfen einen festen Rückstand hinterließ; Zers. bei ca. 225°. Diacetat, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>; aus verd. A. krist., F. 210—212,5°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3424—26. Okt. 1948 Kalamazoo, Mich., Upjohn Co., Res. Labor.) SCHULENBURG. 3750

B. F. Tullar, Die Trennung von dl-Arterenol. *d*-Arterenol-*d*-bitartrat, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N, F. 164—165° (aus 95%ig. CH<sub>3</sub>OH) aus l-Weinsäure u. dl-Arterenol (I) in W. mit CH<sub>3</sub>OH bei n. Temp. (auf 90% CH<sub>3</sub>OH), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> +39,9° (c = 1,5 in W.). — *l*-Arterenol-*d*-bitartrat-monohydrat (II), C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N·H<sub>2</sub>O, F. 102—104° (aus W.) durch Eindampfen der Mutterlauge des Vorst. im Vakuum, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —11°, (c = 1,6 in W.) u. aus I u. *d*-Weinsäure in wenig W. als Nd., [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>26</sup> —10,8°. — *d*-Arterenol (III), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, F. 215—217° (Zers.), aus dem Bitartrat in Leitfähigkeitswasser mit einer Spur NaHSO<sub>3</sub> bei 10° u. Behandeln mit wenig wss. NH<sub>3</sub>, als Nd., [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> +37,4° (c = 5 in W. +1 Äquivalent HCl); Hydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 146,8—147,4° in Isopropanol + konz. HCl u. starker Abkühlung auf —10° als Nd., [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>27</sup> +39° (c = 6 in W.). — *l*-Arterenol, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, F. 216,5—218° (Zers.), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —37,2° (c = 5 in W. +1 Äquivalent HCl); Hydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 145,2—146,4°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> —40° (c = 6 in W.). — I F. 190—191°, durch Racemisieren von III in verd. HCl bei 90° (2 Std.) unter N<sub>2</sub> u. Alkalisieren mit NH<sub>3</sub>, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> +0,6° (c = 5 als Hydrochlorid). —  $\beta$ -(3,4-Dioxyphenyl)- $\beta$ -methoxyäthylaminhydrochlorid, (I-Methylätherhydrochlorid), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 170—171°, aus I in CH<sub>3</sub>OH, durch Einleiten von HCl bei 10° u. Einengen im Vakuum bei 30—35° als Nd., FeCl<sub>3</sub>-Rk. grün. I-Methyläther, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, F. 109—112°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2067—68. Juni 1948. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.) GOLD. 3750

C. R. Harington, Synthese eines schwefelhaltigen Thyroxinanalogen. Das S-haltige Analoge des Thyroxins (I) 3,5-Dijod-4(3'.5'-dijod-4'-oxy)-phenylsulfidophenylamin (II) besitzt Interesse, weil chem. Analoge von I hemmend auf die Ausschüttung von thyrotropem Hormon durch die Hypophyse wirken. Seine Synth. geht von 3,4,5-Trijodnitrobenzol (III) u. 4-Methoxythiophenol (IV) aus u. führt über 3,5-Dijod-(4'-4'-methoxy)-phenylsulfidonitrobenzol (V), Red. zum zugehörigen Amin, Diazotierung, Rk. zum Nitril zunächst zum 3,5-Dijod-4(4'-methoxy)-phenylsulfidobenzaldehyd (VI). Die Aminosäuresynth. nach ERLENMEYER durch Rk. von VI mit Hippursäure (VII) ist nicht durchführbar, da bei der Red. des bzgl. Azlactons u. der zugehörigen Zimtsäure das J teilweise aus der Verb. entfernt wird. Statt dessen überführt man VI über den Alkohol in 3,5-Dijod-4(4'-methoxy)-phenylsulfidobenzylchlorid (VIII) u. erhält aus diesem durch Malonestersynth. 3,5-Dijod-4(4'-methoxy)-phenylsulfidobenzylacetaminomalonsäurediäthylester (IX). Aus IX erhält man durch gleichzeitige Äther-spaltung, Abspaltung der Acetylgruppe, Esterverseifung u. Decarboxylierung 3,5-Dijod-4(4'-oxy)-phenylsulfidophenylamin (X). Aus X erhält man durch direkte Jodierung II. II ähnelt in seinen physikal. Eigg. u. Löslichkeitsverhältnissen dem I.

Versuche: 3,5-Dijod-4(4'-methoxy)-phenylsulfidonitrobenzol (V), C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NSJ<sub>2</sub>, wird in Dioxan als Lösungsm. aus III u. IV durch Alkalieinw. erhalten, Ausbeute 92%. Aus Essigsäure (XI) lange gelbe Nadeln, F. 140° — 3,5-Dijod-4(4'-methoxy)-phenylsulfidoanilin, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ONSJ<sub>2</sub>, erhält man aus V durch Red. mit SnCl<sub>2</sub> in HCl — gesätt. XI als Hydrochlorid, 84%, F. 166—168°. Daraus wird in alkoh. Lsg. durch NH<sub>3</sub>-Einw.

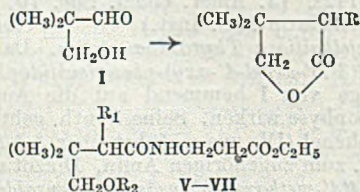
die Base in Freiheit gesetzt. Kristalle aus Butanol, F. 177°. — 3.5-Dijod-4-(4'-methoxy)-phenylsulfidobenzonitril, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ONSJ<sub>2</sub>, wird durch Diazotieren vorst. Base mit Amylnitrit u. Rk. mit CuCN erhalten, 55%, aus Methyläthylketon blaßgelbe hexagonale Prismen, F. 150°. — 3.5-Dijod-4-(4'-methoxy)-phenylsulfidobenzaldehyd (VI), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>SJ<sub>2</sub>. Gleichzeitige Red. mit SnCl<sub>2</sub> u. Verseifung mit HCl überführt das Nitril in VI. VI wird als Bisulfidverb. abgetrennt u. aus dieser durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgeschieden. 66%, große blaßgelbe Nadeln aus XI, F. 134°. — Azlacton, C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NSJ<sub>2</sub>, Darst. aus VI u. VII, 97%, gelbe Nadeln aus VI, F. 228°. — 3.5-Dijod-4-(4'-methoxy)-phenylsulfidobenzoylaminozimtsäure, C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NSJ<sub>2</sub>, wird durch Verseifen des Azlactons mit alkoh. NaOH erhalten, ca. 100%, das Dioxan Bündel von blaßgelben Nadeln, F. 245° (Zers.). — 3.5-Dijod-4-(4'-methoxy)-phenylsulfidobenzylalkohol, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>SJ<sub>2</sub>, entsteht aus VI durch Red. mit Isopropanol, 90%, aus XI farblose prismat. Nadeln, F. 132°. — 3.5-Dijod-4-(4'-methoxy)-phenylsulfidobenzylchlorid (VIII), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>OSClJ<sub>2</sub>, wird durch Rk. des Alkohols mit PCl<sub>5</sub> erhalten, 83%, farblose Rhomben aus XI, F. 112°. — 3.5-Dijod-4-(4'-methoxy)-phenylsulfidobenzylacetaminomalonsäureäthylester (IX), C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>NSJ<sub>2</sub>, entsteht durch Rk. von VIII mit Na-Acetaminomalonester, 83,5%, prismat. Nadeln aus A., F. 144°. — 3.5-Dijod-4-(4'-oxy)-phenylsulfidophenylalanin (X), C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NSJ<sub>2</sub>, erhält man durch Kochen von IX mit einem Gemisch von XI u. HBr, 65%, farblose Nadeln, in W. prakt. unlösl., wenig lösl. in verd. wss. Mineralsäuren, F. 262° (Zers.) positive Millon-Rk., Ninhydrin-Rk. mit rötlicher Farbe. — 3.5-Dijod-4-(3'.5'-dijod-4'-oxy)-phenylsulfidophenylalanin, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NSJ<sub>4</sub>, entsteht durch Einw. von elementarem J auf X in ammoniakal. Lsg., 68%, kleine fast farblose Nadeln, F. 226° (Zers.), gleiche Farbrk. wie I mit HNO<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub>. (Biochemic. J. 43, 434—37. 1948. National Inst. Med. Res., London.)

H.-J. KOCH-BERLIN. 3750.

Edith Ju-Hwa Chu, Biotin und verwandte Verbindungen. Zusammenfassende Übersicht über Struktur, Synth. u. physiol. Wrkg. des Biotins (I), über andere Stoffe mit I-Eigg. u. über Antibiotinstoffe. Schrifttum. (Chem. and Ind. 1948, 115—20. 21/2. Peking, China, Univ.)

H. P. FIEDLER. 3800

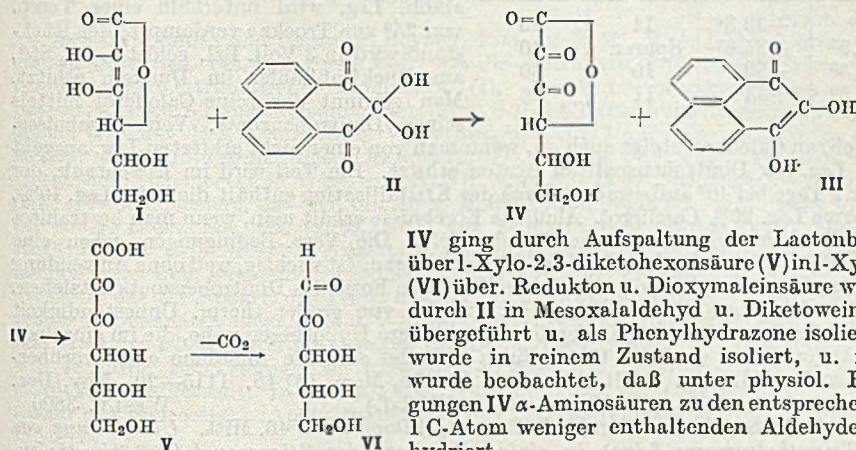
Frederick W. Holly, Roderick A. Barnes, Frank R. Koniuszy und Karl Folkers, Ein Amino-Analogon der Pantothenensäure. Vff. stellten d.l.-α-Amino-β,β-dimethyl-γ-butyrolactonhydrochlorid (II) aus α,α-Dimethyl-β-oxypropionaldehyd (I) her u. führten II mit α-Carbobenzoylchlorid in α-Carbobenzoxiamino-β,β-dimethyl-γ-butyrolacton (III) u. b) mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in d.l.-α-Acetylamino-β,β-dimethyl-γ-butyrolacton (IV) über. Kondensation von III mit β-Alaninäthylester gab d.l.-β'-(α-Carbobenzoxiamino-β,β-dimethyl-γ-oxzybutyrylamino)-propionsäureäthylester (V), der durch Hydrogenolyse in d.l.-β'-(α-Amino-β,β-dimethyl-γ-oxzybutyrylamino)-propionsäureäthylesterhydrochlorid (VI) überging u. als Diacetylderiv. (VII) isoliert wurde. Dieselbe Verb. wurde aus IV u. β-Alaninäthylester über d.l.-β'-(α-Acetylamino-β,β-dimethyl-γ-oxzybutyrylamino)-propionsäureäthylester (VIII) durch Acetylierung gewonnen. VI zeigte weder an Ratten noch an Lactobacillus arabinosus (L. a.) Vitamin-Aktivität. Nur in Ggw. von Pantothenensäure war eine Vitamin-Aktivität von VI an L. a. festzustellen.

II R = NH<sub>2</sub> · HClIII R = NHCOOCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>IV R = NHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>V R<sub>1</sub> = NHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = HVI R<sub>1</sub> = NH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = HVII R<sub>1</sub> = NHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>VIII R<sub>1</sub> = NHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = H

Versuche: d.l.-α-Amino-β,β-dimethyl-γ-butyrolactonhydrochlorid (II), C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>Cl. Eine Lsg. von I in Methanol u. eine Mischung von NH<sub>4</sub>Cl u. NaCN u. Methanol wurden 5 Std. am Rückfluß gekocht, mit absol. Ae. versetzt, das Filtrat mit konz. HCl u. W. behandelt u. dest. bis 105°. Nach weiterer Zugabe von HCl wurde die Mischung 6 Std. am Rückfluß gekocht, eingengt, das Gemisch NH<sub>4</sub>Cl u. II mit absol. A. extrahiert, bis zur Trübung mit absol. Ae. versetzt, NH<sub>4</sub>Cl abfiltriert u. das Filtrat weiter mit Ae. behandelt. Aus A.-Ae. F. 224—225°. — d.l.-α-Carbobenzoxiamino-β,β-dimethyl-γ-butyrolacton (III), C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>. Aus II mit Carbobenzoylchlorid, F. 116—116,5°. — d.l.-α-Acetylamino-β,β-dimethyl-γ-butyrolacton (IV), C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>. Aus II in Pyridin mit Essigsäureanhydrid; aus absol. A. F. 163,5—164,5°. — d.l.-β'-(α-Acetylamino-β,β-dimethyl-γ-oxzybutyrylamino)-propionsäureäthylester. (VIII), C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Aus IV u. β-Aminopropionsäureäthylester, aus Bzl.-PAe. F. 106—112°; aus Bzl. 113—114°. — d.l.-β'-(α-Acetylamino-β,β-dimethyl-γ-acetoxybutyrylamino)-propionsäureäthylester (VII), C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Aus VIII mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. Aus Chfl.-Ae. F. 127—128°. —

*d,l*-β'-(α-Carbobenzoxylamino-β,β-dimethyl-γ-oxybutyrylamino)-propionsäureäthylester (V), C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Aus III u. β-Aminopropionsäureäthylester, Öl. — *d,l*-β'-(α-Amino-β,β-dimethyl-γ-oxybutyrylamino)-propionsäureäthylesterhydrochlorid (VI). V in A. wurde hydriert (Pd-Darco-Katalysator) u. das Öl mit Essigsäureanhydrid in Pyridin acetyliert. Aus Chlf.-Ac. F. 128—129°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3088—90. Sept. 1948. Rahway, N. J., Res. Labor., Merck & Co., Inc.) SCHORRE. 3800

Radwan Moubasher, Reaktion von *peri*-Naphthindan-2.3.4-trionhydrat mit *l*-Ascorbinsäure und anderen Endiolverbindungen, mit einer Anmerkung über die Isolierung von Dehydro-*l*-ascorbinsäure. Das durch Rk. von *peri*-Naphthindan-2.3.4-trionhydrat (II) mit Ascorbinsäure (I), Reduktion oder Dioxymaleinsäure gebildete Dioxy-*peri*-naphthindenon (III) ist mit dem von ERRERA (Gazz. chim. ital. 43. [1913.] 288) aus II u. H<sub>2</sub>S hergestellten identisch. Dehydro-*l*-ascorbinsäure (IV) reagiert mit II nicht zu III.



Versuche: Reaktion von *peri*-Naphthindan-2.3.4-trionhydrat (II) mit *l*-Ascorbinsäure (I). I u. II wurden in W. gelöst u. 3 Min. auf dem W.-Bad erhitzt. Rote Kristalle von Dioxy-*peri*-naphthindenon (III), C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, F. 258°. — Reaktion von II mit I bei 45°. I u. II in W. gelöst, 10 Std. bei 40° H<sub>2</sub> durchgeleitet, CO<sub>2</sub> durch Ba(OH)<sub>2</sub> bestimmt, III abfiltriert u. im Filtrat VI als Phenylhydrazon isoliert u. durch Misch-F. identifiziert. — Reaktion von II mit Dehydro-*l*-ascorbinsäure (IV). I in W. mit KJ-J<sub>2</sub>-Lsg. in IV übergeführt, HJ mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entfernt, II in W. zugesetzt u. 3 Min. auf dem W.-Bad erhitzt. Keine Reaktion! Einengen führte zu unverändertem II vom F. 273° (Zers.). — Reaktion von II mit Reduktion. Reduktion (VON EULER u. MARTIUS, Liebigs Ann. Chem. 505. [1933.] 73) u. II in W. wurden 3 Min. erhitzt, der rote Nd. aus A. umkrist., F. 258° u. als III identifiziert. Das im Vakuum eingeeengte Filtrat wurde mit Phenylhydrazin behandelt, der Nd. aus Methanol umkrist., F. 176°. Durch Misch-F. identifiziert als Diphenylhydrazon des Mesoxalaldehyds. — Reaktion von II auf Dioxymaleinsäure (V). II u. V in W. wurden einige Std. auf 45° erwärmt, der rote Nd. aus A. umkrist., F. 258° u. als III identifiziert. Nach Einengen des Filtrats im Vakuum 24 Std. im Eisbad kühlen. Farblose Kristalle vom F. 114°, keine Depression mit Diketowensäure, Osazon, F. 200°. — Isolierung von Dehydro-*l*-ascorbinsäure (IV). I u. II wurden in W. 1 Std. bei 20° geschüttelt. Rote Nadeln von III abfiltriert u. das Filtrat bei 30/4 mm eingeeengt. Der viscose, gelbliche Sirup wird im Vakuum bei 50° 20 Min. getrocknet. Der Rückstand wurde in absol. A. aufgenommen u. abgekühlt. Feine farblose Nadeln von IV, F. 220° (Zers.), durch Misch-F. identifiziert. — Reaktion von IV mit Phenylaminoessigsäure (VI) unter physiol. Bedingungen der Temp. u. des pH. IV u. VI wurden in W. gelöst u. 72 Std. bei 37° gehalten. Der Benzaldehyd wurde als Phenylhydrazon, F. 158°, durch Misch-F. identifiziert. (J. biol. Chemistry 176. 529—34. Nov. 1948. Kairo, Faculty of Science, Fouad I Univ.) SCHORRE. 3800

J. Rzymkowski, Vergleich der Reduktionskräfte von Vitamin C und *l*-Adrenalin. Das Redoxpotential der Ascorbinsäure (I) kann mit der Pt-Elektrode gemessen werden. Da *l*-Adrenalin (II) irreversibel oxydiert wird, kann es kein Redoxpotential, sondern muß ein krit. Potential haben. Um einen Vgl. der Red.-Kräfte beider Substanzen zu erhalten, wurden sie unter vergleichbaren Bedingungen als photograph. Entwickler verwendet, u. es wurden die Schwärzungskurven der Platten ausgewertet. Trotz der Seitenkette im Mol. des II verändert sich das Entw.-Vermögen gegen-

über dem des *Brenzcatechins* nur gering. I wirkt kräftiger reduzierend. (Pharmazie 3, 346—49, Aug. 1948, Jena.)

Léon Velluz, André Petit und Gaston Amiard, *Über eine nicht photochemische Stufe bei der Bildung der Calciferole. Deutungsversuche.* (Vgl. C. 1949, II, 218.) In den rohen Bestrahlungsprodd. des Ergosterins oder des 7-Dehydrocholesterins tritt beim Lagern im Labor. oder bei mäßiger Erwärmung die Erscheinung der Mutarotation auf, die keiner Zufuhr von Lichtenergie bedarf. Man bestrahlt eine 1,25%ig. Lsg. von Ergosterin

$(\alpha)_D$		Geh. an Calciferol %	
vor	nach	vor	nach
Erhitzung		Erhitzung	
+16°	+39,3°	11	43
+10,9°	+35,6°	Spuren	40
+16,5°	+33°	10	30
+11,5°	+35°	11	36

in Ae. unter N<sub>2</sub> mit dem Licht eines Mg-Funkens. Nachdem man die äther. Lsg. bei niedriger Temp. dest. hat, behandelt man das Prod. mit kaltem A. zur Trennung von unverändertem Ergosterin. Die alkoh. Lsg. wird unterhalb einer Temp. von 25° zur Trockne verdampft; der Rückstand wird in 3 Voll. Bzl. gelöst u. 2 $\frac{1}{2}$  Std. am Rückflußkühler im Dunkeln erhitzt. Man gewinnt das reine Calciferol mittels seines Dinitrobenzoats. Vers.-Ergebnisse.

Der Geh. an Calciferol steigt auch an, wenn man von einer nicht erhitzten Lsg. ausgeht u. die Lsg. der Dinitrobenzoate in Aceton erhitzt. Ein Teil wird im Eisschrank, der andere 2 Tage bei 40° aufbewahrt. Nach der Kristallisation enthält die kalte Lsg. 10%, die warme Lsg. 29% Calciferol. Ähnliche Ergebnisse erhält man, wenn man bestrahltes 7-Dehydrocholesterin entsprechend behandelt. Die Vers.-Bedingungen geben eine therm. Bldg.-Weise der Calciferole an; dieser Vorgang ist wichtig, weil ohne Anwendung von Wärme  $\frac{3}{4}$  des Calciferols sich der Isolierung in Form des Dinitrobenzoats entziehen. Das Bestehen eines neuen Übergangszustandes von großer therm. Unbeständigkeit zwischen Tachysterinen u. Calciferolen legt mehrere Hypothesen nahe, die im einzelnen auseinandergesetzt werden. Unter ihnen befindet sich die Annahme einer vorübergehenden Ringbildung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15, 1115—20, Nov./Dez. 1948. Paris, Services scientifiques Roussel-Uclaf.)

Lee Irvin Smith und Gerald A. Boyack, *Vitamin E*. 46. Mitt. *Überführung von 4.6.7-Trimethylcumaran-3-(on) in einige Homologe des 2-Isopropyl-4.6.7-trimethylcumarans.* (45. vgl. C. 1945, II, 507.) Vff. versuchten, das Cumaranisomere (2-[6'.10'.14'-Trimethyl-2'-pentadecyl]-4.6.7-trimethyl-5-oxycumaran (I)) des  $\alpha$ -Tocopherols u. einige niedrigere Homologe des I darzustellen. Dazu wurde 4.6.7-Trimethylcumaran-on-(3) (II) mit n-Alkylmethylketonen, z. B. n-Amylmethylketon, kondensiert, das entstandene 2-[2'-Heptyliden]-II (III) in Ggw. von RANEY-Ni zum 2-[2'-Heptyl]-4.6.7-trimethylcumaran (IV) hydriert u. über das 2-(2'-Heptyl)-4.6.7-trimethyl-5-bromcumaran (V) durch Oxydation der GRIGNARD-Verb. in 2-(2'-Heptyl)-4.6.7-trimethyl-5-oxycumaran (VI) übergeführt. Während diese Synth. mit Methyläthylketon u. Methyl-n-amyketon gelang, konnte I aus der entsprechenden Br-Verb. nicht erhalten werden.

Versuche: 2.3.5-Trimethylphenoxyessigsäure, F. 130° (PAe.), aus 68 (g) 2.3.5-Trimethylphenol, 69 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 92 Bromessigsäureäthylester u. 150 ml Aceton durch 72std. Kochen. Anschließend Umsatz mit 10 Na in 200 ml 96%ig. A. u. Zugabe von HCl. 86% (Ausbeute). — 4.6.7-Trimethylcumaranon-(3) (II), F. 89—91° (Methanol), aus vorst. Verb. durch 10 Min. Erhitzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 90°. 76%. — 2-(2'-Heptyliden)-II (III) C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,0001</sub> 130—160° (Badtemp.), aus II u. Methyl-n-amyketon mit ZnCl<sub>2</sub> durch 29std. Erhitzen. 46%, gelbes Öl, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5614,  $\lambda_{max}$  285 m $\mu$  (E 17500) 360 (6700),  $\lambda_{min}$  255 m $\mu$  (E 3500), 325 m $\mu$  (2000). — Isobutyliden-II, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, F. 81,5—82,5 (PAe.), wie III, jedoch mit Methyläthylketon. — 2-(2'-Heptyl)-4.6.7-trimethylcumaran (IV), C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O, Kp.<sub>0,001</sub> 75—80° (Badtemp.). Aus 3,6 g III durch 4std. Hydrierung bei 3500 lbs./sq.in Anfangsdruck u. 225° in Ggw. von RANEY-Ni, 2,78 g schwach gelbes Öl, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5045. — 2-(2'-Heptyl)-4.6.7-trimethyl-5-bromcumaran (V), Kp.<sub>0,001</sub> 100—110° (Badtemp.), aus 2,8 g rohem IV mit Br<sub>2</sub> in Chlf., anschließender Dest. bei 0,001 mm, 3 $\frac{1}{2}$ std. Behandeln mit H<sub>2</sub> (35 lbs./sq.in) in Ggw. von Pd-BaCO<sub>3</sub>, Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. erneute Dest. bei 0,001 mm, 1,7 g, gelbes Öl, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5334. — 2-(2'-Heptyl)-4.6.7-trimethyl-5-oxycumaran (VI), C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, F. 72—75° (PAe.), sublimiert bei 0,001 mm bei 150°, aus rohem V u. Cyclohexylbromid in Ae. durch 2 $\frac{1}{2}$ std. Rühren mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr, 2std. Kochen, 2std. Durchleiten von trockenem O<sub>2</sub> bei —15° u. Zers. der oxydierten GRIGNARD-Verb. mit HCl. Gibt stark positive FOLIN-DENIS-Rk.,  $\lambda_{max}$  295 m $\mu$  (E 3800),  $\lambda_{min}$  260 m $\mu$  (E 300). — 6.10.14-Trimethylpentadecanon-(2) (VII), Kp.<sub>1</sub> 120—122°. Aus Phytol durch Ozonisierung u. reduktive Spaltung des Ozonids, 67%. n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4441. — 2-(6'.10'.14'-Trimethyl-2'-pentadecyliden)-4.6.7-trimethylcumaranon-(3) (VIII), C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,001</sub> 175 bis 185° (Badtemp.), aus II mit VII-Überschuß durch 24std. Erhitzen mit ZnCl<sub>2</sub> auf dem

WESLY. 3800

Dampfbad. 40%, gelbes Öl,  $n_D^{22}$  1,5140,  $\lambda_{\max}$  290  $m\mu$  (E 13600), 360 (5100),  $\lambda_{\min}$  255  $m\mu$  (E 4000), 325 (2200). — 2-(6'.10'.14'-Trimethyl-2'-pentadecyl)-4.6.7-trimethylcumaran (IX).  $C_{29}H_{50}O$ ,  $Kp_{0,001}$  160—190° (Badtemp.), schwachgelbes Öl,  $n_D^{25}$  1,5036, aus 1 g rohem VIII durch 4std. Hydrierung bei 3600 lbs./sq. in Anfangsdruck u. 250° in Ggw. von RANEY-Ni, 0,85 g, gelbes Öl,  $n_D^{25}$  1,5036. — 2-(6'.10'.14'-Trimethyl-2'-pentadecyl)-4.6.7-trimethyl-5-bromcumaran,  $C_{29}H_{49}OBr$ ,  $Kp_{0,001}$  165—210° (Badtemp.), aus 0,72 g unreinem IX durch Bromierung in  $CCl_4$ . Reinigung durch Chromatographie aus PAe. an  $Al_2O_3$  u. Mol.-Dest., 0,42 g, gelbes Öl,  $n_D^{25}$  1,5059,  $\lambda_{\max}$  292  $m\mu$  (E 2000),  $\lambda_{\min}$  265  $m\mu$  (E 1100). Durch Rk. der vorst. Verb. wie bei der Darst. von VI beschrieben, wurde nach Dest. bei 0,001 mm u. 170—200° ein orangefarbenes Öl erhalten, dessen UV-Spektr. nach Chromatographie aus PAe. an  $Al_2O_3$  keinem der vorst. Oxy-cumarane entsprach. Die FOLIN-DENIS-Rk. war aber positiv. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2687—90. Aug. 1948. Minneapolis, Univ. of Minnesota, School of Chem.)

IPPEN. 3800

Lee Irvin Smith und Gerald A. Boyack, *Vitamin E*. 47. Mitt. *Das Cumaranisomere des  $\alpha$ -Tocopherols*. (46. vgl. vorst. Ref.) Da die Synth. von 2-[6'.10'.14'-Trimethyl-2'-pentadecyl]-4.6.7-trimethyl-5-oxycumaran (I), des Cumaranisomeren des  $\alpha$ -Tocopherols, aus 4.6.7-Trimethylcumaranon-(3) u. 6.10.14-Trimethylpentadecanon-(2) nicht gelang (s. vorst. Ref.), versuchten Vff. erfolgreich, das I auf dolgendem Wege darzustellen. 3.7.11.15-Tetramethyloctadecanon-(2) (II), das aus Phytol (III) erhalten wurde, wurde mit Äthylacetat in Ggw. von  $NaNH_2$  zum 5.9.13.17-Tetramethyloctadecandion-(2.4) (IV) kondensiert, das sich mit einer Modifikation der Meth. von SMITH u. KING (J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 441) mit Trimethylbenzochinon (V) in Ggw. von  $NaOC_2H_5$  zu 2-[6'.10'.14'-Trimethyl-2'-pentadecyl]-4.6.7-trimethyl-5-oxycumaron (VI) kondensieren ließ, aus dem das I durch katalyt. Hydrierung erhalten werden konnte. Während das UV-Spektr. des I dem des  $\alpha$ -Tocopherols sehr ähnlich war, entsprach das seines Allophanates mehr dem UV-Spektr. des  $\beta$ -Tocopherolallophanates. Die biol. Aktivität des I betrug nur 5% von der des D.L.- $\alpha$ -Tocopherols. Auf dem gleichen Weg wie I wurde 2-n-Tridecyl-4.6.7-trimethyl-5-oxycumaron (VII) aus Heptadecandion-(2.4) (VIII) dargestellt. In beiden Fällen war die Synth. des Diketons durch Kondensation des Säureesters (Apophytoinsäure- bzw. Myristinsäureester) mit Aceton nicht möglich.

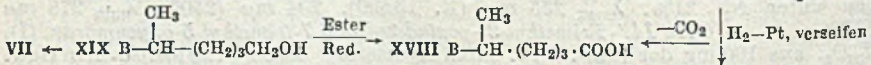
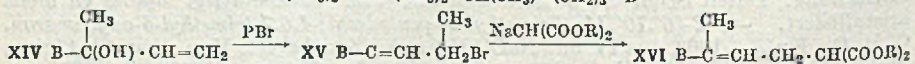
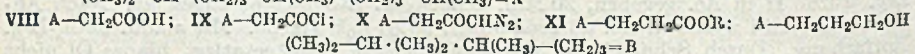
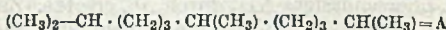
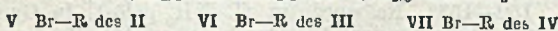
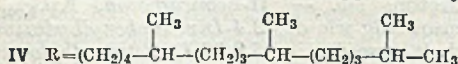
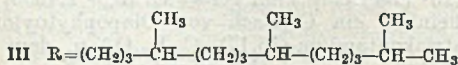
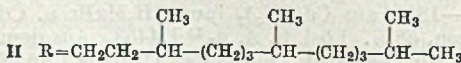
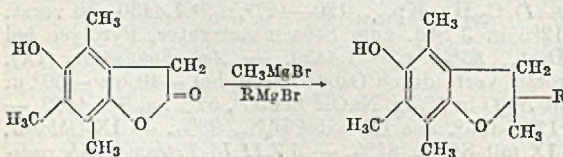
Versuche: *Dihydrophytol*,  $Kp_{0,001}$  164—166°,  $n_D^{25}$  1,4520, aus III durch Hydrierung bei 2800 lbs./sq. in Anfangsdruck u. 175° in Ggw. von RANEY-Ni in 1 Std. 85% (Ausbeute),  $n_D^{25}$  1,4520. — *Phyten-(I)*,  $C_{26}H_{40}$ ,  $Kp_{0,001}$  120—127°,  $n_D^{25}$  1,4430, aus vorst. Verb. mit Stearoylchlorid bei 125° in 3 Std. zum Stearinsäureester, Pyrolyse bei 420° u. Reinigung durch Mol.-Dest., 55%,  $n_D^{25}$  1,4430. — *Apophytolsäure (IX)*,  $C_{19}H_{38}O_2$ ,  $Kp_{0,001}$  175—185°, aus vorst. Verb. durch Ozonisierung bei —40 bis —50° u. Zers. des entstandenen Ozonids mit  $Ag_2O$  in 5% ig. NaOH bei 95°, 57%,  $n_D^{25}$  1,4489. — *IX-Methylester*,  $C_{20}H_{40}O_2$ ,  $Kp_{0,001}$  125—133°, aus IX mit  $CH_3N_3$ , 98%. — *IX-Chlorid*,  $C_{19}H_{37}OCl$ ,  $Kp_{0,001}$  165—170°, aus IX mit  $SOCl_2$ , 81%. — 3.7.11.15-Tetramethylhexadecanon-(2) (II),  $C_{20}H_{40}O$ ,  $Kp_{0,001}$  180—185°, aus  $Cd(CH_3)_2$  [aus  $CH_3MgBr$  u.  $CdCl_2$ ] u. IX-Chlorid in Bzl. durch Istd. Kochen, 58%. Lösl. in  $A.$ ,  $n_D^{25}$  1,4453. Aus dem Dest.-Rückstand wurde bei 0,001 mm u. 210° (Badtemp.) ein gelbes Öl ( $n_D^{25}$  1,4650) dest., das rote  $FeCl_3$ -Rk. gab u. wahrscheinlich ein Gemisch von Diapophytoylmethan (2.6.10.14.18.22.26.30-Oktamethylhentriakontandion-(15.17),  $C_{39}H_{76}O_2$ ) u. dem dehydratisierten Aldol ( $C_{30}H_{50}O$ ) des Ketons ist. — *II-Semicarbazon*,  $Kp_{0,001}$  145°, viscoses Öl,  $n_D^{25}$  1,4713. Konnte ebensowenig wie das 2.4-Dinitrophenylhydrazon (viscoses, rotes Öl, unlösl. in  $A.$ ) krist. erhalt enwerden. — 5.9.13.17-Tetramethyloctadecandion-(2.4) (IV),  $C_{22}H_{42}O_2$ ,  $Kp_{0,001}$  150—153°. Na wurde in fl.  $NH_3$  gelöst, in Ggw. einer Spur  $FeCl_3$  Luft durchgesaugt u. überschüssiges  $NH_3$  durch Ae. ersetzt. Zu dieser Lsg. wurde II in Ae. gegeben, 20 Min. gekocht u. Äthylacetat zugesetzt. Nach Ansäuern mit HCl wurde in Ae. aufgenommen, 58%,  $n_D^{25}$  1,4630. Mit alkoh.  $FeCl_3$ -Lsg. Rotfärbung. Durch Schütteln in Methanol mit wss. Cu-Acetatlg. blaues Öl nicht kristallisiert. — 2-[6'.10'.14'-Trimethyl-2'-pentadecyl]-4.6.7-trimethyl-5-oxycumaron,  $C_{29}H_{48}O_2$ ,  $Kp_{0,001}$  180°, aus IV mit  $NaOC_2H_5$  in  $A.$ , Zugabe von V in  $A.$  u. 6½-tägiges Stehen unter  $N_2$ , 21%.  $\lambda_{\max}$  255  $m\mu$  (E. 15800), 294  $m\mu$  (2500),  $\lambda_{\min}$  278  $m\mu$  (E. 1300). — 2-[6'.10'.14'-Trimethyl-2'-pentadecyl]-4.6.7-trimethyl-5-oxycumaran (I),  $C_{29}H_{50}O_2$ , aus 100 mg der vorst. Verb. durch Hydrierung bei 68° u. 20 lbs./sq. in in Ggw. von Pd-Kohle, 92 mg, hellbraunes Öl.  $\lambda_{\max}$  290  $m\mu$  (E. 3900),  $\lambda_{\min}$  255  $m\mu$  (600). — I-Allophanat,  $C_{31}H_{52}O_4N_2$ , F. 176—180° (Methanol), aus I in Bzl. durch Einleiten von HCN u. 6½-tägiges Stehen im Kühlschrank.  $\lambda_{\max}$  290  $m\mu$  (E. 2300),  $\lambda_{\min}$  255  $m\mu$  (E. 480). — *Pentadecanon-(2)*, F. 35—39°. Aus 104 g Myristoylchlorid ( $Kp_{30}$  154—160°) wie für II beschrieben, 63%. *Semicarbazon*, F. 124—125°. Aus den Dest.-Rückständen

des Ketons durch Mol.-Dest. bei 0,001 mm u. 240° (Badtemp.) 1,3 g *Dimyristoyl-methan*, C<sub>20</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, F. 62—63° (A.). *Cu-Deriv.*, F. 101—102° (A.). — *Heptadekandion-(2,4)* (VIII), F. 43—45°, aus vorst. Verb. wie für IV beschrieben. Reinigung über die Cu-Verb.; F. 118—119° (A.), blaugrau, 60%. Mit alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. kirschrot. Besteht zu 98% aus der Enolform. Kondensation von Myristinsäuremethylester in PAe. mit Aceton in Ggw. von NaH ergab neben wenig VIII hauptsächlich Myristinsäure. — *3-(2'.5'-Dioxy-3'4'.6'-trimethylphenyl)heptadekandion-(2,4)* (X), C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>, F. 95—96° (PAe., Methanol), aus 14,8 g VIII durch Enolisierung mit NaOCH<sub>3</sub>, 2std. Stehen mit V u. Zugabe von HCl bei 0°, 14%. 6,3 g VIII konnten aus den Mutterlaugen zurückgewonnen werden. — *2-n-Tridecyl-4.6.7-trimethyl-5-oxycumaron* (XI), C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, F. 102—104°, aus 560 mg X durch Istd. Erwärmen mit n. NaOH unter N<sub>2</sub>. Nach Ansäuern ließen sich mit W.-Dampf 51 mg (20%) 2,4,6,7-Tetramethyl-5-oxycumaron, F. 136—137°, abtrennen. Aus dem Dest.-Rückstand wurden 260 mg (54%) XI erhalten. λ<sub>max</sub> 255 mμ (E. 16200). 292 (4000), λ<sub>min</sub> 274 mμ (2500). Der Ringschluß zum XI ließ sich weder durch 7std. Kochen des X mit HCl noch durch Einw. von HCl in sd. Essigsäure erreichen. — *2-n-Tridecyl-4.6.7-trimethyl-5-oxycumaron* (VII), C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>, F. 93—94°, aus XI durch Hydrierung bei 46° u. 20 lbs./sq.in in Essigsäure in Ggw. von Pd-Kohle in 4 Stunden. Beim Behandeln von XI mit H<sub>2</sub> bei 125 bzw. 140° u. 1600 lbs./sq.in in Ggw. von RANEY-Ni trat keine Red. zu VII ein. λ<sub>max</sub> 295 mμ (E. 3500), λ<sub>min</sub> 255 mμ (E. 250). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2690—95. Aug. 1948. Minneapolis, Univ. of Minnesota, School of Chem.)

IPPEN. 3800

P. Karrer, M. Favarger, A. Merz und G. Milhaud, *Über einige, den Cumaranring enthaltende Tocole*. Zum biol. Vgl. mit den analogen, ein Chromagerüst enthaltenden Tocopherolen wurden drei entsprechende Cumaranderivv. aufgebaut, deren verzweigte Seitenketten an einem methylsubstituierten C-Atom stehen. Derartige Verb. ohne eine Methylgruppe an der Haftstelle der längeren aliph. Seitenkette waren bekannt, aber mit 100 mg an der Ratte ohne Vitamin E-Wirkung. Die 3 neuen Verb. II—IV wurden dargestellt durch gleichzeitige Einw. von Methylmagnesiumsalz u. GRIGNARD-Verb. von 3 verzweigten Alkylbromiden auf 4,6,7-Trimethyl-5-oxycumaron (I) nach Art der Synth. von JOHN, GÜNTHER u. SCHMEL (C. 1939. I. 2993). Als verzweigte Alkylbromide wurden verwendet: 3,7,11-Trimethyldecylbromid-(1) (V), 4,8,12-Trimethyltridecylbromid-(1) (VI) u. 5,9,13-Trimethyltetradecylbromid-(1) (VII). V, das Hexahydrofarnesylbromid, wurde aus Hexahydropseudojonon (XIII) über den 3,7,11-Trimethyl-dodecansäureäthylester nach KARRER u. RINGIER C. 1939. II. 116

nach dessen Red. zu *Hexahydrofarnesol* u. Einw. von HBr erhalten. VI ging aus der 3,7,11-Trimethyl-dodecansäure (VIII) hervor, deren Kohlenstoffkette nach ARNDT u. EISTERT entsprechend VIII → XII → VI verlängert wurde. VII wurde ausgehend von XIII dargestellt über das mittels Acetylen nach anschließender partieller Hydrierung erhaltene 3,7,11-Trimethyl-dodecen-(1)-ol-(3) (XIV), das entsprechend XV → XIX → VII behandelt wurde.



Versuche: 3,7,11-Trimethyl-dodecen-(2)-säure, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, aus Trimethyloxydodecansäureester (soll heißen: XVIII B = CH(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(COOH)<sub>2</sub>-Trimethyloxydodecansäureester, der Ref.) mit PBr<sub>3</sub> in PAe., 60°, 2 Std., dann 100°, 2 Std. u. anschließender Behandlung mit alkoh. KOH, 2 Std., 80°, Kp., 150—153°. — 3,7,11-Trimethyl-dodecansäure (VIII), C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. mit

Pt-H<sub>2</sub> in Eisessig. Chlorid (IX), aus vorst. mit SOCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,4</sub> 115—121°. — 4.8.12-Trimethyltridecansäureäthylester (XI), C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. durch Eintropfen in eine Lsg. von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in Ae., 0°, 2 Std., Verdampfen des Ae., Behandlung mit Ag<sub>2</sub>O in A., 60°, Kp.<sub>0,8</sub> 127—133°. — 4.8.12-Trimethyltridecanol-(I) (XII), C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O, aus XI mit Na in A., 2 Std., 130° (Ölbad), Kp.<sub>0,25</sub> 122—128°. — 4.8.12-Trimethyltridecylbromid-(I) (VI), C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Br, aus XII mit PBr<sub>3</sub>, 4 Std., 0°, dann 100°, Kp.<sub>0,25</sub> 128—135°. — 3.7.11-Trimethyltridecen-(2)-ylbromid-(I) (XV), aus 3.7.11-Trimethyltridecen-(1)-ol-(3) (XIV) mit PBr<sub>3</sub> in PAc bei -15° unter CO<sub>2</sub>-Durchleiten, dann 16 Std 20°. — Diäthylester der 4.8.12-trimethyltridecen-(3)-dicarbonsäure-(1.1) (XVI) aus rohem XV mit Malonesternatrium in A. am Rückfluß, 6 Stunden. — 4.8.12-Trimethyltridecandicarbonsäure-(1.1) (XVII) aus rohem XVI nach Verseifung mit wss.-methanol. KOH, 16 Std., 20° u. nach Hydrierung mittels Pt-H<sub>2</sub> in absol. Alkohol. — 5.9.13-Trimethyltridecansäure (XVIII), C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, aus XVII durch Erhitzen auf 160° bei 14 mm, Kp.<sub>1-2</sub> 150—160°, Kp.<sub>0,05</sub> 135—140°. — 5.9.13-Trimethyltridecanol-(I) (XIX), C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>O, aus XVIII nach zweimaliger Veresterung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-A. durch Red. des Esters mit Na u. absol. A., Kp.<sub>0,12</sub> 131—137°. — 5.9.13-Trimethyltridecylbromid-(I) (VII), C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>Br, aus XIX mit trockenem HBr-Gas bei 170—180°, 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Std., Kp.<sub>0,02</sub> 137—140°. — Acetat des 2.4.6.7-Tetramethyl-2-(3'.7'.11'-trimethyltridecyl)-5-oxycumaran (II), C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>, aus einer vorgelegten Rk.-Mischung von Hg, CH<sub>3</sub>J u. V in Ac., in die unter trockenem N<sub>2</sub> eine Lsg. von I in Bzl. u. Anisol eingetroppt wurde, 2 Std. Rückfluß, nach abdest. des Ae. u. eines Teils des Bzl. 3 Std. Rückfluß, 16 Std. 20°. Nach Abtrennung von nicht umgesetztem I wurde das Rohprod. in Pyridin mit Essigsäureanhydrid acetyliert (16 Std. 20°, 1 Std. 60°) u. mehrfach im Hochvakuum dest., Kp.<sub>0,015</sub> 200—205°. — 2.4.6.7-Tetramethyl-2-(3'.7'.11'-trimethyltridecyl)-5-oxycumaran (II), aus vorst. durch Verseifung mit 5%ig. alkoh. KOH unter N<sub>2</sub>, red. wie andere Tocolle, zeigt bei 50% der Vers.-Ratten mit 60 mg Vitamin-e-Wirkung. — 2.4.6.7-Tetramethyl-2-(4'.8'.12'-trimethyltridecyl)-5-oxycumaran (III) aus I mit CH<sub>3</sub>MgJ u. VI-GRIGNARD-Verb. analog vorstehend. — 2.4.6.7-Tetramethyl-2-(5'.9'.13'-trimethyltridecyl)-5-oxycumaran (IV), aus I mit CH<sub>3</sub>HgJ u. VII-GRIGNARD-Verb. analog II, besitzt mit 40 mg volle Vitamin-e-Wirkung an Ratten. (Helv. chim. Acta 31, 1505—13. 15/10. 1948. Zürich, Univ., Chem. Institut.)

OFFE. 3800

A. H. Cook, *Die Chemie der Penicilline*. Übersicht über die Chemie der Penicilline an Hand der Literatur, die sich in folgende Kapitel gliedert: 1. Abbau u. frühe Synth.-Verss. (bekannte Penicilline; Abbauverss.; Penillamine; Penillsäuren; frühe Betrachtungen über die Struktur; Inaktivierungs-Rk. u. spätere Strukturstudien; Penicillenate; Inaktivierung mit Thiocyanäure; Desulfurierung; therm. Inaktivierung; Inaktivierung durch Thiole, Hg(II)-Acetat u. a. Mittel); 2. synthet. Unterss. (die Chemie der Thiazolidine u. Thiazoline, der Oxazole u. Oxazolone; der  $\beta$ -Lactame; Synth.-Verss.; Synthesen von Analogen). 160 Literaturangaben. (Quart. Rev. (chem. Soc., London) 2, 203—59. 1948.)

K. FABER. 3900

Donald J. Cram und Max Tishler, *Pilz-Metabolismus*. 1. Mitt. *Isolierung von verschiedenen Verbindungen aus Re-Penicillin*. Bei der Reinigung von Re-Penicillin wurden verschied. mikrobiol. inakt. Komponenten isoliert; zwei Substanzen aus dem acetoneunlös. Rückstand von rohem Penicillin-Na, weitere Verbb. aus dem acetoneunlös. Fraktionen durch chromatograph. Adsorption u. anschließende fraktionierte Elution. 6 Verbb. (I—VI) konnten identifiziert werden, ebenso 3 Pigmente, 2 von ihnen in reinem Zustand. Die Eigg. vom Pigment 1 (VII) stimmten gut mit jenen für das  $\beta$ -Penitrin überein, das STODOLSA (J. biol. Chemistry 159, [1945.] 67) durch alkal. Hydrolyse der Penitrinsäure aus Penicillium notatum erhalten hatte. Das UV-Absorptionsspekt. von Pigment 2 (VIII) hat große Ähnlichkeit mit dem der Penitrinsäure. Dies u. das Vorhandensein eines N-Atoms u. einer Carboxyl-Gruppe in beiden Moll. erwiesen sie als identisch. Pigment 3 (IX) wurde in großer Menge isoliert u. genauer untersucht.

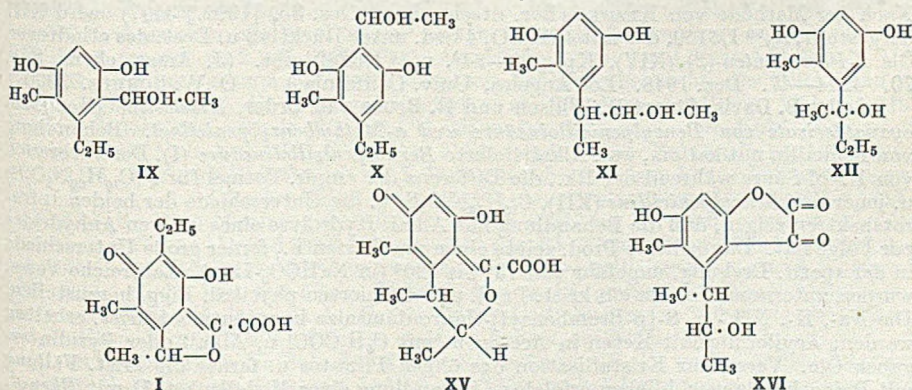
Versuche: *Tiglinsäure* (I), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, F. 63—64°, aus der acetoneunlös. Fraktion durch Dest. u. Kristallisation; *Dibromid*, F. 86—87°. — *d- $\alpha$ -Methylbuttersäure* (II), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>ON, durch Dest. aus der konz. Mutterlauge von I, Kp. 175°,  $[\alpha]_D^{20} +15,2$ ; *Amid*, F. 106°,  $[\alpha]_D^{20} +14,7$  (H<sub>2</sub>O). — *Benzschleimsäure* (III), F. 129—130°, aus der ersten Fraktion der Chromatographie des acetoneunlös. Anteils. —  *$\beta$ -Indolyllessigsäure* (IV) aus der 2. Fraktion, F. 167°. — *Phenyllessigsäure* (V) aus der 3. Fraktion, F. 76—77°. — *Octaendicarbonsäure* (VI), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>, F. 172—173°, aus dem Filtrat der Chromatographie; *Dianilid*, C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 211—212°; VI wurde durch Oxydation in *Korksäure*, F. 140 bis 141° u. durch katalyt. Hydrierung in *Sebacinäure*, F. 133—134° überführt. — *Pigment 1* (VII), F. 207°, aus der Mutterlauge von IV, UV-Absorptionsspekt. ident. mit  $\beta$ -Penitrin. — *Pigment 2* (VIII), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>6</sub>, F. 105—106° (Ac.-PAe.), orange Prismen; rotes *Benzylamin-Salz* aus der acetoneunlös. Fraktion, F. 128—129°. — *Pig-*





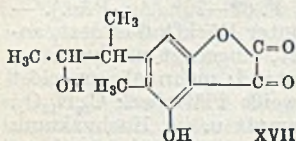
Ae. extrahiert. Nach Einengen mit PAe. versetzt, Abscheidung von 150 mg weißer Kristalle, F. 67—92°. Kristalle in Ae. gelöst u. einer chromatograph. Absorption u. Elution unterworfen: 1. Fraktion 30 mg II, weiße Plättchen, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, F. 146—147° (Ae.-PAe.), 2. Fraktion 25 mg III, weiße Nadeln, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, F. 69—70° (Ae.-PAe.). — Hydrolyse von I: 1 g I in 100 cm<sup>3</sup> 2nNaOH werden 2 Std. unter Rückfluß erhitzt, angesäuert u. mit Ae. ausgeschüttelt, der Extrakt getrocknet, eingengt u. chromatographiert. Eindampfen des Filtrates lieferte 250 mg Rückstand; mehrmals umgelöst aus Methanol-W. u. PAe.-Eisessig, (Ausbeute) 30 mg IV, weiße Plättchen; C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, F. 187—188°. — Die Filtrate von IV zur Trockene verdampft u. im Hochvakuum (110°) sublimiert, lieferten 150 mg eines weißen Körpers, F. 150—165°; umkrist. 40 mg V, weiße Plättchen, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, F. 177—178°; Diacetat, F. 96—97°. — Synth. von 2,4-Dioxy-3,5-dimethylacetophenon (VI). Formylierung von Resorcin mit Zn(CN)<sub>2</sub> u. HCl-Gas in Ae. lieferte 2,4-Dioxybenzaldehyd (SHOESMITH u. HALDANE, J. chem. Soc. [London] 123. [1923.] 2704), F. 134—135, 55%. Methylierung mit Dimethylsulfat führte zum 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, F. 67—68°, 75%. Anschließend Red. mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. Demethylierung zum 2,4-Dioxytoluol, F. 104—105°, 82% (NEVILLE u. WINTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 15. [1882.] 2981), Acetylierung mit ZnCl<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>COOH nach YANAGITA liefert 2,4-Dioxy-5-methylacetophenon (IX), F. 170—171°, 46%. Umsetzung von IX mit CH<sub>3</sub>J u. KOH zu VI, F. 181—182° (Methanol), F. 178° (Xylol), Misch-F. von V u. VI 177—178°; Diacetat von VI, F. 96—97°, Misch-F. beider Diacetate V u. VI keine Depression. — 2,4-Dioxy-3,6-dimethylacetophenon (VII). Acetylierung von Orcin nach HOESCH zum 2,4-Dioxy-6-methylacetophenon (X), F. 158—159°, 75%. Kernmethylierung von X ergab VII, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, F. 149—150° (weiße Platten aus Methanol-W.), 27%. — Kernmethylierung von X nach ROBINSON u. SHAR lieferte 2-Dioxy-3,6-dimethyl-4-methoxyacetophenon, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, F. 90—91° (weiße Nadeln aus Eisessig), 15%. — 2,4-Dioxy-5,6-dimethylacetophenon (VIII): Formulierung von Orcin wie unter VI liefert 2,4-Dioxy-6-methylbenzaldehyd, F. 181—182°, 71%. Anschließend Methylierung mit Dimethylsulfat zum 2,4-Dimethoxy-6-methylbenzaldehyd, F. 64—65°, 94%, u. Red. mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nach VI zum 3,5-Dimethoxy-o-xylol, Kp.<sub>11</sub> 118—119°, 76%; Demethylierung mit HBr (48% ig.) lieferte 2,4-Dioxy-o-xylol (XII), F. 134—135°, 94% (Mh. Chem. 27. [1906.] 795). — Eine Mischung von 3 g XII, 1,7 g Acetonitril, 1,3 g ZnCl<sub>2</sub> u. 25 cm<sup>3</sup> Ae. wird unter Rühren mit HCl-Gas gesättigt, der Ae. dekantiert, 20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O zugesetzt, zum Sieden erhitzt u. abkühlen lassen, Abscheidung von VIII, weiße Nadeln, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, F. 155—156° (Methanol-W.), 2,3 g. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4240—43. Dez. 1948. Los Angeles, Univ. of California, Merck & Co. Inc. u. Chem. Dep.) O.W. SCHULZ. 3900

Donald J. Cram, *Pflz-Metabolismus*. 3. Mitt. Die Struktur von Citrinin. (2. vgl. vorst. Ref.) Das antibiot. Citrinin (I) wurde zuerst von HETHERINGTON u. RAISTRICK (Trans. Roy. Soc. [London] B. 220. [1931.] 269) aus *Penicillium citrinum* isoliert; die dabei aufgestellte Struktur für I ist nach der vorliegenden Arbeit unhaltbar. Ein Vgl. des synth. II mit I, zeigt, daß beide Proben ident. sind, ebenso die 2-Äthyl-4,6-dimethoxybenzoesäure (III) u. 2-Methyl-3,5-dimethoxybenzoesäure (IV). Darstellung von 4-Methyl-5-äthylresorcin (V) nach 2 Methoden: 1) Formylierung von 3,5-Dioxyäthylbenzol (VI) liefert 2-Äthyl-4,6-dimethoxybenzaldehyd (VII) u. anschließende Oxydation



führte zu III. Red. von VII mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. Alkali, gefolgt von einer Demethylierung lieferte V, ident. mit II. 2) Darst. des Amids von IV u. Umsetzung desselben mit CH<sub>2</sub>MgBr zu 2-Methyl-3,5-dimethoxyacetophenon (VIII), das red. u. demethyliert V gibt. 4 mögliche Strukturen für I werden diskutiert. XI enthält zwei asymmetr.

C-Atome. Das Racemat von I wurde von HETHERINGTON u. RAISTRICK, l. c., hergestellt u. vom Vf. bestätigt. Die Struktur von XII ist mit den Eigg. von I unvereinbar. Als Modell für XII wurde Methyläthylphenylcarbinol (XIII) benutzt, die mit sd.

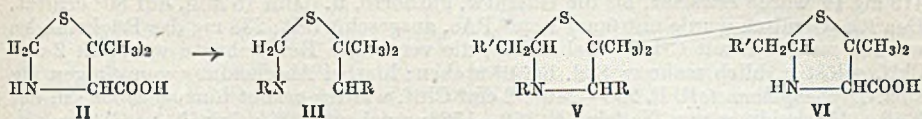


2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter völliger Dehydratisierung 2-Phenylbuten-(2) (XIV) ergab. Die Darst. von II kann auf der Basis von XII nicht formuliert werden. Auf Grund der jetzt gänglichen Beweise kann man dem Citrinin eine der Strukturen XV bis XVII zuerteilen, u. es hat sich gezeigt, daß das 4-Methyl-5-(1-methyl-2-oxypropyl)-resorcin mit den Eigg. von I vereinbar ist.

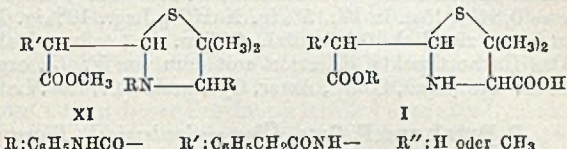
Versuche: 2-Äthyl-4,6-dimethoxybenzaldehyd (VII), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, F. 50—51° (aus A.). Aus 3,5-Dimethoxybenzoesäure wird nach SUTER u. WESTON (C. 1939. I. 3358) 3,5-Dimethoxybenzamid, F. 144,5°, in 80% ig. (Ausbeute) erhalten; mit CH<sub>3</sub>MgBr 3,5-Dimethoxyacetophenon, F. 45° (63%), Red. u. Demethylierung nach ASAHINA u. IHARA (J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] 48. [1928.] 28) zu 3,5-Dioxyäthylbenzol (VI), F. 92—93° (52%). Formylierung mit Zn(CN)<sub>2</sub> u. HCl-Gas liefert 2-Äthyl-4,6-dioxybenzaldehyd, F. 198—199° (62%) u. Umsetzung mit Dimethylsulfat VII, weiße Nadeln. — 2-Äthyl-4,6-dimethoxybenzoesäure (III), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 99—100° (aus W.), aus VII, 0,2nKMnO<sub>4</sub>-Lsg. u. 1 0,001nNaOH 10 Min. gekocht u. angesäuert, weiße Nadeln. — 4-Methyl-5-äthylresorcin (V), F. 67—68°. VII in KOH mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O u. Äthylenglykol 1 Std. am Rückfluß u. anschließend 4 Std. auf 185—190°, das erhaltene Öl 4 Std. mit HBr (48% ig.) am Rückfluß u. das erhaltene Öl bei 1 mm Hg dest. Kristalle, Misch-F. mit II keine Depression; Bis-(p-nitrobenzoat) von V u. II, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 205—206°, Misch-F. keine Depression. — 2-Methyl-3,5-dimethoxybenzoesäure, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (IV), F. 157 bis 158° (aus A.). Sulfonierung von o-Toluylsäure u. Schmelzen des Rk.-Prod. mit Alkali nach JACOBSEN u. WIERSS (Ber. dtsh. chem. Ges. 16. [1883.] 1960) lieferte 2-Methyl-3,5-dioxybenzoesäure, F. 243—244° (5%). Methylierung mit Dimethylsulfat u. Alkali in Methanol gibt IV, Nadeln. — 2-Methyl-3,5-dimethoxybenzamid, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (XVIII), F. 160—161° (aus Bzl.). Das bei n. Temp. aus IV u. PCl<sub>5</sub> erhaltene Öl wird 30 Min. auf 100° erhitzt, in Bzl. gelöst u. mit Eis u. konz. NH<sub>4</sub>OH gefällt, weiße Nadeln. — 2-Methyl-3,5-dimethoxyacetophenon, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (VIII), F. 46—47°. Eine GRIGNARD-Lsg. von Mg u. CH<sub>3</sub>J wird 40 Std. unter N<sub>2</sub> mit XVIII gerührt u. mit Eis u. 20% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt u. das Öl bei 1 mm Hg dest., weiße Prismen. — 4-Methyl-5-äthylresorcin (V), F. 67—69°. VIII in NaOH mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O u. Triäthylenglykol 1 Std. auf 140° u. 4 Std. auf 185° erhitzt, das erhaltene Öl 4 Std. mit HBr (48% ig.) unter Rückfluß gekocht u. das erhaltene Öl aus W. umkristallisiert; Misch-F.V mit II keine Depression; Bis-(p-nitrobenzoat), F. 204—205°, Misch-F. mit Deriv. von II keine Depression. — Racemisierung von I (dargestellt aus Citrinin). 1,0 g Citrinin nach HETHERINGTON u. RAISTRICK, l. c., mit Säure behandelt u. 420 mg I, F. 128—130°, zusammen mit 100 mg des Racemates von I, F. 168—170° erhalten. Lsg. von I in 6nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Rückfluß 4 Std. gekocht u. das Öl bei 1 mm Hg sublimiert gibt Racemat von I, F. 167—168° (Essigester-P.Ae.); Misch-F. mit dem direkt aus Citrinin erhaltenen Racemat keine Depression. — Dehydratisieren von Methyläthylphenylcarbinol (XIII), Kp.<sub>18</sub> 104—105°. Nach der Methode von KLAGES (Ber. dtsh. chem. Ges. 35. [1902.] 3507) wird XIII dargestellt, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5150, das mit 4nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 Std. unter Rückfluß u. Dest. des erhaltenen Öls 2-Phenylbuten-(2) (XIV), Kp.<sub>18</sub> 83—84°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5282 gibt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4244—47. Dez. 1948. Los Angeles, Univ. California.) O. W. SCHULZ. 3900

Selby B. Davis, Stuart D. Willson und R. Bruce van Order, Kristalline Phenylisocyanatderivate von Benzylpenicilloinsäure und α-Methylbenzylpeniciloat. Behandlung von Penicillin mit kaltem, wss. Alkali lieferte Benzylpenicilloinsäure (I). Der Verbrauch von 1 Mol Säure während der Rk., die Differenz der empir. Formel für I (C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S) u. jener des Benzylpenicillins (XII), C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S, u. die Unterschiede der beiden Infrarotspektren zeigen, daß die Behandlung mit Alkali Hydrolyse eines inneren Anhydrides zur Folge hat. Das isolierte Prod. zeigte einen unscharfen F., ferner große Unterschiede in der spezif. Drehung, ungefähr von 73° bis 120° (in NaHCO<sub>3</sub>-Lsg.). Zahlreiche Verss. wurden unternommen, um ein krist. Prod. mit definierten physikal. Eigg. herzustellen. Die Na-, K-, NH<sub>4</sub>- u. S-[p-Brombenzyl]-thiuroniumsalze konnten nicht krist. erhalten werden, Acylierung mit Keten in Aceton u. mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl u. Alkali oder Pyridin ergaben Öle. Verss. zur Kristallisation des öligen Pikrates u. ferner die krist. Fällung mit Reineckesalz usw. blieben erfolglos. Behandlung einer Modellsbst. II mit Phenylisocyanat (IV) führte zu der krist. Verb. III. I lieferte ebenfalls mit IV ein krist. Deriv. V. Zwei COOH-Gruppen wurden dabei abgespalten u. 2 Carbanilidogruppen eingeführt. Die Infrarotspektren von II u. III sind ähnlich, zeigten aber Abweichungen bei den Frequenzen der höheren Absorptionsbanden. VI wurde durch Kondensation von

*Phenacetaminoacetal* (VII) mit *rac.β.β'-Dimethylcystein* (VIII) synthetisiert u. mit IV zu einem krist. Prod. IX umgesetzt. Die Infrarotspektren von IX u. V waren völlig gleich. Genau wie das Rk.-Prod. der alkal. Hydrolyse war auch das Prod. der Methan-



olyse von XII, *α-Methylbenzylpenicilloat* (X) eine nicht krist. Substanz. Umsetzung von X mit IV lieferte auch hier ein krist. Deriv. XI. Hieraus ergab sich dann die Struktur von I.



Versuche: *3.4-Dicarbanilido-5.5-dimethylthiazolidin* (III), C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S: 50 mg 5.5-Dimethylthiazolidin-4-carbonsäure (II) wurden mit 163 mg IV erwärmt, bis die Gasentw. aufhörte, u. anschließend 1,5 Std. auf 100° erhitzt, das Rk.-Gemisch 6mal mit Ae. ausgeschüttelt u. der feste Rückstand im Vakuum getrocknet; aus A. säulenartige Kristalle, F. 217—217,5°; Reinsubstanz 40%; unlösl. in W., 5% ig. NaHCO<sub>3</sub>, 10% ig. NaOH u. 10% ig. HCl, leicht lösl. in PAe., Bzl., CCl<sub>4</sub>, Ae., Chlf., lösl. in Aceton u. A., ziemlich lösl. in Pyridin. — *Benzylpenicilloinsäure* (I), C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S: Eine Lsg. von 199 mg krist. Na-Salz von XII in 6 cm<sup>3</sup> W. wird bei 25° durch sukzessive Zugabe von 0,5002nNaOH-Lsg. für 2 Std. auf pH 11,4 gehalten, mit 0,5nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH<sup>2</sup> angesäuert u. 5mal mit Butanol ausgezogen; nach Abdestillieren des Lösungsm. wird der glasige Rückstand in 5 cm<sup>3</sup> Aceton aufgenommen, die Lsg. zentrifugiert u. im N<sub>2</sub>-Strom verdampft. Der Rückstand wird in Ae. aufgenommen u. bei Zimmertemp. im Vakuum zur Trockne gebracht; weißes Pulver, F. ca. 112°, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> +120° (5% NaHCO<sub>3</sub>, c = 0,453), [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> +83° (abs. A., c = 0,461), Ausbeute 85%; leicht lösl. in PAe., Bzl. u. CCl<sub>4</sub>, lösl. in Ae., Chlf. u. W., ziemlich lösl. in Aceton, A., Pyridin, 5% ig. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., 10% ig. NaOH u. 10% ig. HCl. — *Phenylisocyanatderiv. von I* (V), C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S: Eine Mischung von 196 mg I u. 640 mg IV wurde erwärmt, bis die Gasentw. aufhörte, u. anschließend 1½ Std. auf 100° erhitzt, das Rk.-Gemisch 8mal mit Ae. ausgezogen u. der kristalline Rückstand nochmals kontinuierlich mit Ae. extrahiert. Nadeln aus A., F. 221—222°; Ausbeute 8%; [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> -100° (Pyridin, c = 0,488); Löslichkeiten ungefähr wie bei II. — *Phenacetaminoacetal* (VII), C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>, aus Phenacetylchlorid u. Aminoacetal + Soda in W.; Molekulardest. des orangefarbenen rohen Prod. bei 8·10<sup>-4</sup> mm, Bad-Temp. 135—140°, Kristalle, F. 35—37° (Ae.-PAe.). — *5.5-Dimethyl-2-phenacetylaminomethylthiazolidin-4-carbonsäure* (VI), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S: Zu einer Lsg. von 2,5 g VII in 60 cm<sup>3</sup> 95% ig. A. werden unter Köhlen 150 cm<sup>3</sup> n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben; 2½ Std. wird stehen gelassen u. auf 90° erwärmt; nach dem Abkühlen werden 12,6 g NaHCO<sub>3</sub> zur Neutralisation hinzugegeben u. danach 1,5 g VIII eingerührt. Weitere Zugabe von NaHCO<sub>3</sub> bei pH 8; die Lsg. bleibt 20 Std. stehen, Eindampfen auf ein Vol. von 100 cm<sup>3</sup> bei 50° u. Ausziehen mit 3mal 20 cm<sup>3</sup> Butanol zur Entfernung von unverbrauchtem VII, Ansäuern auf pH 2 mit 6nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Ausschütteln mit 3mal 20 cm<sup>3</sup> Butanol. Der Extrakt wird im Vakuum bei Raumtemp. zur Trockne gebracht, der Rückstand in Aceton aufgenommen, die Lsg. zentrifugiert u. zur Trockne destilliert; klebrig, gelbbrauner Rückstand, der in 10 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH aufgenommen u. mit Kohle behandelt wurde. Nach Abdest. des CH<sub>3</sub>OH gelber Rückstand; aus A. Pulver; F. ca. 120°; Ausbeute 11%. Löslichkeiten ähnlich wie I, Infrarotspektren zeigen kleine Differenz gegenüber I. — *3.4-Dicarbanilido-5.5-dimethyl-2-phenacetylaminomethylthiazolidin* (IX) C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S: Eine Mischung von 201 mg VI mit 618 mg IV wird erwärmt, bis die Gasentw. aufhört, 1½ Std. auf 100° erhitzt, das Rk.-Gemisch mit 6mal 1,5 cm<sup>3</sup> Ae. extrahiert. Der Rückstand (166 mg) wurde nach Umkristallisieren aus abs. A. in 30 cm<sup>3</sup> Chlf. gelöst u. die Lsg. mit 5% ig. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. u. W. gewaschen. Nach Abdest. des Chlf. u. Trocknen Nadeln aus A., F. 207—208°; Löslichkeiten u. Infrarotspekt. ident. mit V, Misch.-F. mit V 201—209°. — *α-Methylbenzylpenicilloat* (X), C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S: Eine Lsg. von 202 mg krist. Na-Salz von XII in 7,5 cm<sup>3</sup> abs. CH<sub>3</sub>OH wurde 4 Std. erwärmt, in einem N<sub>2</sub>-Strom zur Trockne dest. u. im Vakuum bei Raumtemp. getrocknet, der Rückstand in 3 cm<sup>3</sup> W. gelöst u. bei 0° auf pH 2 mit 1 cm<sup>3</sup> 0,5nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, die Mischung mehrmals mit 1 cm<sup>3</sup> Butanol ausgezogen. Abdampfen des Extraktes im Vakuum lieferte ein glasiges Prod., das in 2 cm<sup>3</sup> Aceton aufgenommen, zentrifugiert u. zur Trockne destilliert wurde; aus 0,4 cm<sup>3</sup> Ae.-PAe. (1:1), Pulver, F. ca. 75°, Aus-

beute 95%;  $[\alpha]_D^{24} +119^{\circ}$  (5%ig. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg.,  $c = 0,418$ );  $[\alpha]_D^{24} +94^{\circ}$  (abs. A.,  $c = 0,508$ ). X ist etwas besser lösl. als I, das Infrarotspektr. zeigte große Abweichungen. — *Phenylisocyanatderiv.* von X (XI), C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S: Eine Mischung von 161 gm X u. 419 mg IV wurde erwärmt, bis die Gasentw. aufhörte, u. dann 15 Min. auf 80° erhitzt. Das Rk.-Gemisch wurde mit 6mal 1 cm<sup>3</sup> PAc. ausgeschüttelt; 238 mg des Rückstandes wurden mehrfach mit CH<sub>3</sub>OH behandelt; die vereinigte Rohausbeute wurde in 2 cm<sup>3</sup> Chlf. gelöst u. blieb mehrere Std. bei 0° stehen; hierbei Abscheidung von einigen mg *sym.*-Diphenylharnstoff, F. 238—240°; 2 cm<sup>3</sup> Chlf. wurden erneut hinzugegeben; in der Kälte Abscheidung von Nadeln, F. 170—172°; Ausbeute 8%;  $[\alpha]_D^{27} +46^{\circ}$  (abs. A.,  $c = 0,842$ ); lösl. in W., 5%ig. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., 10%ig. NaOH u. 10%ig. HCl, leicht lösl. in PAc., ziemlich lösl. in Bzl., CCl<sub>4</sub> u. Ae., schwer lösl. in Chlf., Aceton, A. u. Pyridin. Das Infrarotspektr. differiert mit dem von V. (J. org. Chemistry 13. 682—89. Sept. 1948. Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Co., Res. Labor., Chemotherapy Div.)

O. W. SCHULZ. 3900

**B. Rybak und F. Gros, Über einige basische Eigenschaften des Streptomycins.** Streptomycin (I) gibt mit Gerbsäure, Kephalin, Fettsäuren mit längerer Kette (Ölsäure, Palmitinsäure) unlösl. Komplexverbindungen. Mit Oveleccithin u. Lecithin der Sojabohne wurden keine derartigen Komplexe erhalten. Glucosamin-HCl, Trimethylamin-HCl u. NH<sub>4</sub>Cl geben mit I Fällungen. Folsäure, Ascorbinsäure, Nikotinsäure, Indoylessigsäure, taurocholsaures Na, ebenso Serumfraktionen, Bakterienantigene (Phytomonas tumefaciens, Eberthella typhosa 0 901) Methylalkokolextrakte aus Kochbakterien reagieren mit I nicht in gleicher Weise. Der I-Kephalin-Komplex ist im alkal. Milieu (NaOH, NH<sub>4</sub>OH, Hydroxylamin-HCl, Äthanolamin, Hexamathylentetramin) lösl., ferner in Ae. in Ggw. von Neutralsalzlösungen (NaCl, Citraten). In CaCl<sub>2</sub> ist er unlösl. Der I-Kephalin-Komplex dissoziiert beim Erwärmen im neutralen Milieu wobei sich das Kephalin verändert. Der Komplex ist wenig lösl. in taurocholsaurem Na u. unlösl. in Alanin; Glykokoll, Kreatin, Glutaminsäure, Guanidinchlorid u. Harnstoff. Aus den Versuchsergebnissen werden folgende Schlußfolgerungen gezogen: I kann durch Substitution am Trägerprotein den Nukleoproteinstoffwechsel hemmen; die Aufhebung der I-Wrkg. durch Lipositol wird auf seinen Geh. an Ölsäure zurückgeführt; das Auftreten einer Guanidin-Gruppierung im Streptidin erscheint wahrscheinlich. (Experientia [Basel] 4. 396—98. 15/10. 1948. Paris, Inst. Pasteur.) IRRGANG. 3900

**Leon J. Heuser, Morris A. Dolliver und Eric T. Stiller, Kristalline Trihydrochloride des Streptomycins und des Mannosid-Streptomycins.** Vff. haben die Trichlorhydrate von Streptomycin u. Manosid-Streptomycin in krist. Zustände aus methylalkohol. Lsg. erhalten. Streptomycin-Trichlorhydrat krist. mit zwei Moll. Kristall-W. in monoklinen Prismen. Mittels einer Modifikation der CRAIGSchen Gegenstrom-Verteilungs-Technik (TITUS u. FRIED, C. 1949. E. 1240) wurde gezeigt, daß das Material eine einzige Substanz u. somit frei von Mannosid-Streptomycin war. Beim Erhitzen auf dem Heiztisch zersetzt sich das Dihydrat ohne zu schmelzen. Das im Vakuum bei 55° getrocknete Trichlorhydrat hatte folgende Zusammensetzung C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>N<sub>7</sub>O<sub>12</sub>·3HCl·2H<sub>2</sub>O. Nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum zeigte das entwässerte Material:  $[\alpha]_D^{26,6} -86,1^{\circ}$  (1,0% in W.). Bei Prüfung auf Pneumonie zeigte das Trichlorhydrat-Dihydrat eine Wirksamkeit von 820 Einheiten/mg, entsprechend 891 E/mg für das entwässerte Produkt. Das Trichlorhydrat des Mannosid-Streptomycins krist. in der Gestalt hexagonaler Tafeln, die isotrop. sind. Auch dieses Prod. erwies sich mittels der CRAIGSchen Meth. als einheitliche Substanz. Nach Trocknung im Vacuum bei 55°: C<sub>27</sub>H<sub>49</sub>N<sub>7</sub>O<sub>17</sub>·3HCl·2H<sub>2</sub>O. Nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum:  $[\alpha]_D^{26,6} -54,1^{\circ}$  (1% in W.). Bei Prüfung wie oben, hatte das entwässerte Prod. eine Wirksamkeit von ca. 210 E/mg. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2833—34. Aug. 1948. Division of Chemical Development, E. R. Squibb & Sons, New Brunswick, N. Y.) H. STEIN. 3900

**Kai O. Pedersen und R. L. M. Syngé, Diffusionsexperimente an Gramicidin S, Tyrocidin und Gramicidin.** Es wurde die Diffusion von Gramicidin S (I), Tyrocidin (II) u. Gramicidin (III) mit der Meth. von LAMM (Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis

10. [1937.] Nr. 6) verfolgt u. die Diffusionskonstante D berechnet, 1. nach  $D_A = \frac{A^2}{4\pi t H^2}$  (A = Fläche zwischen der Kurve u. der x-Achse, H = Maximalhöhe der Kurve, t = Zeit nach Bldg. der Bande), 2. nach  $D_m = \frac{m^2}{2tA}$  ( $m_2$  = das 2. Moment der Kurve

zur Senkrechten durch das arithmet. Mittel der Kurve). Nach beiden Methoden erbrachten Lsgg. verschied. Konz. (0,5—1%) bei Verwendung verschied. Lösungsm. (0,2 Mol KCl in 50 Vol.-%ig. A. bzw. 0,1 Mol KCl in 50 Vol.-%ig. Essigsäure; bei III nur 70 Vol.-%ig. A.) gut übereinstimmende Werte für D, die um vergleichbar zu sein, nach



Anissäure, F. 183—184°; CrO<sub>3</sub>-Oxydation Anisaldehyd [2.4-Dinitrophenylhydrazon F. 250° (Zers.)]. — *O*-Dimethylpiscidsäureamid, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus III mit alkoh. NH<sub>3</sub>; aus Chlf. dicke, kurze Prismen. Mit NaOCl bildete sich hieraus *Anisaldehyd*. — *O*-Methylpiscidsäuredimethylester (IV), C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>, aus II mit CH<sub>3</sub>J in Ggw. von Na-Alkoholat längliche rechteckige Prismen, F. 110—111°. Pb-Tetra-acetat-Oxydation dieser Verb. in Eisessig führte nach Hydrolyse der gebildeten Verb. [F. 129°] mit alkoh. KOH zu *p*-Methoxyphenylbrenztraubensäure, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, längliche Prismen, F. 179°; *Oxim*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, aus Bzl. rechteckige Prismen, F. 157° (Zers.); *Methylester*, F. 95°. — *O*-Benzylpiscidsäuredimethylester, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>, durch Behandlung von II mit Benzylbromid in Ggw. von Na-Alkoholat; aus verd. A. schlanke Stäbchen, F. 100°. Hieraus durch Pb-Tetraacetat-Oxydation eine Verb. vom F. 157°, die bei der Hydrolyse mit wss.-alkoh. KOH *p*-Benzyloxyphenylbrenztraubensäure, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus 50%ig. Essigsäure Prismen, F. 192°, bildete. *Methylester*, Kp.<sub>0,03</sub> 125°. *p*-Benzyloxyphenylbrenztraubensäuremethylester-2.4-dinitrophenylhydrazon, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus Essigester scharlachrote Nadeln, F. 226—227°. — *Isopropylidenpiscidsäuredimethylester* (V), C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>, durch Kondensation von II mit Aceton in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz.; aus verd. A. Prismen, F. 140°. — (J. chem. Soc. [London] 1948. 257—60. März. Liverpool, Univ.)

NEZEL. 3950

J. W. T. Merewether, *Untersuchungen über das Lignin von Eucalyptus regnans*. 2. Mitt. *Die Natur der Hydroxylgruppen und die Gegenwart von Carbonylgruppen im Thiolignin*. In Fortsetzung der Arbeiten über das Lignin von Eucalyptus regnans berichtet Vf. über die Natur einiger funktioneller Gruppen im Thiolignin. Nach diesen Unters. kann die von ihm empir. aufgestellte Formel für das Thiolignin vervollständigt werden. Bes. ergeben die Unters. die Ggw. von 3 sek. u. 1 tert. Alkoholgruppe, 1 Keto-Gruppe u. 1 phenol. Hydroxylgruppe im Molekül. Außerdem ist die Ggw. einer akt. Methylengruppe wahrscheinlich. Nach eingehender Diskussion der Literatur beschreibt Vf. die Isolierung u. Reinigung des Thiolignins sowie Darst. u. Analysendaten folgender Derivate: *Hexatosyl*-, *Acetylhexatosyl*-, *Tritosyltrimethyl*-, *Acetyltritosyltrimethyl*-, *Heptabenzoyl*-, *Tetrabenzoyltrimethyl*-, *Hexabenzoyl*-, *Tribenzoyltrimethyl*-, *Benzal*-, *m*-*Nitrobenzal*-Thiolignin, sowie das *Phenylsazon* u. *p*-*Nitrophenylhydrazon* des Thiolignins. (Austral. J. sci. Res., Ser. A 1. 241—48. Juni 1948. Melbourne, Australian Paper Manufacturers Limited, Res. Labor.)

NEHRING. 3950

René Lombard und Jean-Marie Frey, *Herstellung und Eigenschaften der reinen Abietinsäure*. Um zu einer reinen *Abietinsäure* (I) mit dem höchstmöglichen Brechungsvermögen [ $\alpha_D$ ] zu gelangen, beschreiten Vf. die nachstehenden Wege: 1) *Wasserfreie* I, 4 C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, wird weitergetrocknet bei 50—70° im Ofen, im Exsiccator bis zur Gew.-Konstanz, im Ölbad bei 180° u. 0,5 mm; aus Ligroin Kristalle,  $\alpha$ —84°; Sublimation bei 200° u. 0,5 mm gibt gleiches Ergebnis. — 2) *Neutrales K-Salz*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>K, neutralisieren einer absol. alkoh. Lsg. von I mit absol.-alkoh. KOH, nicht umkristallisierbar, mit Aceton fällbar. Durch Einw. von Eisessig in A. erhält man I mit  $\alpha$ —110°. — 3) *Piperidinabietinat*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N, F. 79—80°, aus Ligroin Nadeln,  $\alpha$ —70°; lösl. in organ. Lösungsm. u. W. Durch Eisessig wird I mit  $\alpha$ —113°, F. 170° erhalten. — *Brucinabietinat*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>·2 C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, aus den alkoh. Lsgg. der Komponenten,  $\alpha$ —62,5°, F. 125°. Daraus mittels Eisessig I,  $\alpha$ —113,5°, F. 170°. — 4) *Abietinsäureanhydrid*, aus I durch 4 1/2std. Kochen mit Acetanhydrid, Einengen u. Waschen mit PAe.; aus Aceton  $\alpha$ —18 bis —20° (in Bzl.), F. 130—131°. Daraus I durch Verseifen mit alkoh. KOH u. Versetzen mit Eisessig I,  $\alpha$ —112°, F. 170°. — 5) *Tritylabietinat*, 4std. Rückfluß, Kochen einer alkoh. Lsg. von I mit Tritylchlorid in Ggw. von KOH, filtrieren u. eindampfen; aus Ligroin  $\alpha$ —154°, F. 154°. Verseifen mit alkoh. KOH, Trennen von I vom Triphenylcarbinol durch Extraktion mit 50%ig. A.;  $\alpha$  der erhaltenen I—111°, F. 170°. — 6) *Amid* u. das *Anilid* von I konnten nicht krist. erhalten werden. — Das geeignetste Verh. zur Herst. reinsten I dürfte das nach (3) über das Piperidinsalz sein. Sie zeigt bei  $\alpha$ —112° u. F. 170° prakt. die gleichen Eig. wie die bekannte Säure mit  $\alpha$ —100°. Im Gegensatz zu letzterer gibt sie indes unter dem Einfl. von HCl ein *Isomerisationsprod.* mit  $\alpha$ —90 bis —95°, das auch aus den prim. Säuren des Harzbalsams erhalten werden kann u. ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch verschied. Harzsäuren darstellt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1194—98. Nov./Dec. 1948. Strasbourg, Univ.)

W. WOLFF. 3950

Herbert E. Ungnade und Edward C. Hendley, *Das bittere Prinzip aus Helenium tenuifolium*. Das bittere Prinzip von Helenium tenuifolium (*Tenuin* (I)) wurde durch eine verbesserte Extraktionsmethode (vgl. CLARK, C. 1940. II. 2314) aus der trockenen Pflanze gewonnen. Es kommt dort vermutlich zusammen mit dem *Isotenulin* (II) vor. II enthält außer der von CLARK bereits nachgewiesenen Acetoxy-Gruppe wahrscheinlich eine  $\alpha$ . $\beta$ -ungesättigte Carbonylgruppe u. eine Lactongruppierung.

Versuche. *Tenulin* (I), C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>. Gewinnung: 5 Std. Kochen des trockenen Pflanzenmaterials mit Bzl.; Eindampfen des filtrierten Extraktes liefert grüngelben festen Körper: aus Bzl. F. 183—185° (C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> · 3/4 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); Erhitzen desselben für 6—8 Std. auf 150° (10<sup>-4</sup> mm) gibt I F. 194—196°; gibt beim Kochen mit W. (15 Min.) II. — *Isotenulin* (II) C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>. Gewinnung: Durch Chromatographie des Rohproduktes der Bzl.-Extraktion (vgl. I) oder Kochen von I mit W., F. 152,3—153,3°. Wiederholtes Umkristallisieren aus Bzl.-Skellysolve C liefert eine höherschmelzende Form: F. 155,3 bis 156,3°. Beide Formen haben ident. kristallograph. Konstanten. I ist neutral (pH der gesätt. Lsg. 6,7 bei 28°); Löslichkeit in W. bei 25°. 0,20 g in 100 cm<sup>3</sup>; verbraucht 2 Mol Alkali (Verseifung der Acetoxy-Gruppe u. Öffnung eines Lactonringes); enthält wahrscheinlich keine OH-Gruppe (kein 3,5-Dinitrobenzoat, kein entsprechender Hinweis im Ultrarotspektrum, keine Enolreaktion. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3921—24. Nov. 1948. Columbia, Miss.) H. B. KÖNIG. 3950

Raymond-Hamet, *Über Aspidospermin*. Vf. lehnt die von SCHOLZ (Diss. Zürich 1934) vorgeschlagene Strukturformel für *Aspidospermin* (I) ab, weil das UV-Absorptionsspektr. stark von demjenigen von *Desacetylaspidospermin* (II) sowie von dem von *6-Methoxyindol* abweicht, womit es nach der Formel von SCHOLZ wie die Indol- u. Carbazolderivv. große Ähnlichkeit haben müßte. Das Spektr. von I ähnelt dagegen sehr den Spektren von *Strychnin* (IV) u. *9-Acetylcarbazonin*, das von II dem von *Carbazolin* (III), so daß man annehmen kann, daß die chromogene Gruppe von I die gleiche ist wie die von IV, beide sind also Derivv. von *N-Acetylcarbazonin*. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 2154—55. 28/6. 1948.) SPAETH. 3950

A. R. Todd, *Synthese von Nucleotiden*. Überblick über die Synth. der Nucleoside, d. h. von Verb. aus Purinbasen u. Zucker (Inosin, Guanosin u. Adenosin) oder aus Pyrimidinen u. Zuckern (Uridin, Cytidin, Thymidin) u. die Bldg. von P- u. Poly-P-Verb. der Nucleoside. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 933—38. Sept./Okt. 1948. Cambridge, Univ.) WESLY. 3950

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

A. V. Tobolsky, *Der oxydative Abbau polymerer Substanzen*. Vf. gibt an Hand der Literatur einen Überblick über den Mechanismus des oxydativen Abbaues hochpolymerer Substanzen über hydroperoxyd. Zwischenstufen. Die Kinetik der O<sub>2</sub>-Aufnahme u. der Abbau u. Vernetzungsrkk. werden besprochen. (India Rubber Wld. 118. 363—64. 371. Juni 1948. Princeton, N. Y., Princeton Univ.) SCHNELL. 4000

Herbert A. Stuart, *Physikalische Methoden zur Bestimmung der Form von Makromolekülen, insbesondere von Fadenmolekülen*. Zusammenfassender Bericht über deutsche Arbeiten der Jahre 1939—1946 auf dem Gebiet der Makromoll., wobei im Vordergrund die theoret. physikal. Grundlagen zur Best. der Größe, der Form u. des Polymerisationsgrades von faden- u. kornförmigen Makromoll. stehen, die vor allem von PETERLIN u. STUART untersucht worden sind. Folgende Stichworte kennzeichnen den Inhalt: Sedimentationsgeschwindigkeit, Diffusionskonstante, Polarisation, elektr. u. magnet. Doppelbrechung, Lichtstreuung (Depolarisationsgrad u. opt. Anisotropie, Intensität des Streulichtes, Longitudinalstreuung), Viskosität, Strömungsdoppelbrechung, Einfl. der Polydispersität, Best. der charakterist. Konstanten des Fadenelements, Form u. Beweglichkeit von Fadenmolekülen u. Modellversuche. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939 bis 1946 30. 183—98. Sept. 1948. Hannover.) NIEMITZ. 4000

Turner Alfrey jr. und Victor Hardy, *Kettenbildung bei Mischpolymerisationsreaktionen*. Das Ausmaß der Kettenbildungsvorgänge bei der Mischpolymerisation zwischen 2 Monomeren in Lösungsm. läßt sich in ähnlicher Weise berechnen wie die Dreiermischpolymerisation. Folgende Daten müssen getrennt experimentell bestimmt werden: Die Kinetik der Mischpolymerisation zwischen den beiden Monomeren 1 u. 2; die Kettenbildung zwischen dem Lösungsm. S u. 1 u. die zwischen S u. 2. Für die relative Rk.-Geschwindigkeit der Kettenbildung wird so erhalten:  $K = f_1 (k_{1s}/k_{11}) [(M_1 + M_2)/(M_1 + k_{12}M_2/k_{11})] + f_2 (k_{2s}/k_{22}) [(M_1 + M_2)/(k_{21}M_1/k_{22} + M_2)]$ ; dabei bedeuten M<sub>1</sub> u. M<sub>2</sub> = Konz. der Monomeren, f<sub>1</sub> = Mol.-Fraktion von 1 im Mischpolymerisat, entsprechend f<sub>2</sub>, k<sub>11</sub> = Geschwindigkeitskonstante für die Anlagerung von 1 an die wachsende Kette, die am Ende das Radikal von 1 enthält, entsprechend k<sub>12</sub>, k<sub>22</sub> u. k<sub>21</sub>, k<sub>1s</sub> (bzw. k<sub>2s</sub>) = Geschwindigkeitskonstante für die Anlagerung von S an die wachsende Kette mit Radikal 1 (bzw. 2) am Ende. (J. Polymer Sci. 3. 500—02. Aug. 1948. Liege, Univ., Dep. of Chem.) FUCHS. 4000

Robert Simha, *Bemerkung zum Volumeneffekt bei geknäuelten Makromolekülen*. Die Größe des Interferenzeffektes in einem geknäuelten Makromol. wird durch Berechnung der D. w der nächsten Umgebung um ein gegebenes Glied als Funktion der Ge-

samtzahl der wirksamen Ketteneinheiten abgeschätzt. Es wird gezeigt, daß bei einer aus mehreren 100 Einheiten bestehenden Kette die ersten 15 Einheiten ca. 75% der Gesamt-D. w bei einer Entfernung kleiner als die Länge eines Gliedes beitragen. Aus den Diagrammen ergibt sich, daß nach ca. 20 Gliedern die Geschwindigkeit der w-Zunahme geringer wird. Ferner ist es möglich die Änderung der Verteilungsfunktion der Kettenenden in reellen Ketten für eine gegebene Formel von w abzuleiten. (J. Polymer Sci. 3. 227—30. April 1948. Washington, D. C., Nat. Bur. Standards.) SCHÄFF. 4000

Roger Cerf, *Eine Methode zur Bestimmung der optischen Konstanten eines Makromoleküls in Lösung*. Es wird eine Meth. angegeben zur Best. der opt. Konstanten eines Makromol., für das nur ein Lösungsm. zur Verfügung steht. Es werden Formeln entwickelt zur Best. des Brechungsindizes aus Messungen der Strömungsdoppelbrechung u. den Unterschieden der Brechungsindizes zwischen Lsg. u. Lösungsmittel. Mittels dieser Meth. wurden die Brechungsindices  $n_1$  u.  $n_2$  von *Seidenfibrin*, das in einer wss Lsg. von Li-Sulfocyanid suspendiert war, bestimmt zu 1,395 u. 1,40. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 405—07. 2/2. 1948.) GOTTFRIED. 4000

Roger Cerf, *Maxwell-Effekt in Suspensionen deformierbarer Teilchen*. 2. Mitt. *Dynamo-optische Eigenschaften einer Suspension elastischer Kugeln. Anwendung auf Lösungen makromolekularer Ketten*. (1. vgl. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. [1948.] 1221.) Für eine unendlich verd., monodisperse Lsg., deren opt. isotope sphär. Teilchen bei schwacher Deformation durch Brownsche Bewegung anisotrop werden, leitet Vf. Formeln für die Lage der neutralen Linien sowie die Doppelbrechung ab, die auf Lsgg. hochpolymerer Kettenmoll. wie Polyisobutylen u. Polystyrol anwendbar sind. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1352—54. 20/12. 1948.) WALTER SCHULZE. 4000

H. Fritzscheier und J. J. Hermans, *Thermogravitationelle Diffusion von Polymeren*. (Vorläufige Mitt.). Einige vorläufige Unterss. über die Thermodiffusion längs einer zweiseitig verschied. temperierten Spalte zwischen zwei übereinanderlagernden Gefäßen. Bei Cellulosemethylläther in W. ist der thermogravitationelle Effekt sehr klein, bei Polyvinylalkohol in W. sogar völlig vernachlässigbar. Dagegen wurde ein beträchtlicher Effekt bei Polymethacrylsäuremethylester in Toluol u. Aceton gefunden. (Bull. Soc. chim. belges 57. 136—41. Mai 1948. Groningen, Univ., Lab. de chim. inorganique et phys.) WALTER SCHULZE. 4000

Michael Wales, *Die Anwendung von Messungen der Strömungsdoppelbrechung auf hochpolymere Lösungen*. Vf. zeigt, daß Messungen der Strömungsdoppelbrechung ähnlich wie solche der Viscosität zur Best. des Mol.-Gew. von hochpolymeren Lsgg. benutzt werden können. Es werden zwei verschied. mittlere Mol.-Gewichte erhalten. (J. physic. Colloid Chem. 52. 976—83. Juni 1948. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem.) WALTER SCHULZE. 4000

Werner Kuhn und Hans Kuhn, *Steifheit von Kettenmolekülen und ihre Bestimmung aus der Viscosität und Strömungsdoppelbrechung in verdünnten Lösungen*. (Vgl. C. 1949. II. 1065.) Zusammenfassung früherer Veröffentlichungen: Qualitative Betrachtungen über Gestalt gelöster Kettenmoll.; Polymerisationsgrad; statist. Kettenelemente; Verteilungsfunktion für die Mol.-Länge in ruhenden Lsgg.; Abhängigkeit der opt. Anisotropie der Kettenmoll. von der Länge des Fadenmol.; elast. Spannungen u. Relaxationswrgg. bei Bewegung fester Stoffe durch viscose Medien; Formzähigkeit von Kettenmoll., Orientierung u. Entknäuelung von Kettenmoll. in bewegten Lsgg., Abhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung u. Viscosität vom Strömungsgradienten in Lsgg. von Kettenmoll. mit kleiner u. großer Formzähigkeit; Abhängigkeit der Formzähigkeit vom Polymerisationsgrad; Anregungsenergie für beschränkte Dehnbarkeit; Zeitbedarf für spontane Wechsel der inneren Konstellation von Kettenmoll., Makrokonstellationswechselzeit; Einfl. der Viscosität auf das umgebende Medium; Spannungsrelaxationszeit. (J. Colloid Sci. 3. 11—32. Febr. 1948.) WESLEY. 4000

John D. Ferry, *Viscoelastische Eigenschaften von Polymerlösungen*. In einer konz. Lsg. von Hochpolymeren ergibt die Knäuelung ein vergängliches Netzwerk, das für das visco-elast. Verh. maßgebend ist. Dieses kann beschrieben werden als ein retardiertes MAXWELL-Element, bestehend aus einer Feder u. zwei Dämpfungszyllindern. Es werden Methoden beschrieben, in denen Trägheitskräfte vernachlässigt werden (PHILIPPOFF), u. Methoden, bei denen Trägheitskräfte nicht vernachlässigt werden. Letztere beruhen auf der Ausbreitung visco-elast. Wellen in dem zu untersuchenden Medium. Die Ergebnisse werden in frequenzabhängigen Parametern ausgedrückt, u. zwar  $G = \nu^2 \lambda^2 \rho$  u.  $\lambda/x_0$ , worin  $\nu$  Frequenz,  $\lambda$  Wellenlänge,  $\rho$  Dichte u.  $x_0$  die krit. Dämpfungsdistanz (Entfernung, auf der die Amplituden auf den x-ten Teil des Ursprungswertes abklingen) u.  $G$  den Starrheitsmodul bedeuten. Die Messungsergebnisse an einer Polystyrol-in-Xylol-Lsg. werden verglichen mit den berechneten Werten aus dem retardierten MAXWELL-Modell, das charakterisiert ist durch zwei Viscositäten u. eine



Starrheit. Die Theorie fordert ein Hinderungspotential, das die freie Drehbarkeit in der Kette hemmt. (J. Res. nat. Bur. Standards 41. 53—62. Juli 1948. U. S. Department of Commerce.)

UMSTÄTTER. 4000

Egbert Kunst und Michel Magat, *Der Einfluß der Kettenverzweigung auf den osmotischen Druck der Lösungen von Hochpolymeren*. Mathem. statist. Abteilung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 902—04. 3/11. 1948.)

W. BROSER. 4000

J. J. Hermans und J. Th. G. Overbeek, *Die Dimensionen geladener langkettiger Moleküle in Elektrolytlösungen*. Bei einem Kettenmol., das elektr. Leitungen trägt (z. B. Polyacrylsäure) ist die durchschnittliche Entfernung zwischen den Kettenenden größer als bei ungeladenen Molekülen. Eine statist. Berechnung ergibt, daß der für viele Eig. bestimmende Faktor  $\sum_k (r_k^2)_{av}$  [ $r_k$  = Abstand zwischen dem k-ten Glied u. dem Mol.-Schwerpunkt] proportional dem Quadrat des effektiven Radius ist u. zum Quadrat der Entfernung zwischen den Kettenenden in einer einfachen math. Beziehung steht, wenn der Knäuelradius klein gegenüber der Länge des gestreckten Mol. ist. Ferner wird die freie elektr. Energie des Mol. in elektrolytfreien u. elektrolythaltigen Lsgg. als Fraktion des effektiven Radius u. der Elektrolytkonz. berechnet. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 761—76. Nov. 1948. Groningen, Univ. u. Utrecht, Univ., Holland.)

W. BROSER. 4000

James D. D'Ianni, *Physikalische Eigenschaften von Dienpolymeren*. Durch Infrarotabsorptionsspektren, Perbenzoesäuretitration,  $n_D^{25}$ ,  $D^{25}$ ,  $JZ.$ ,  $CrO_3$ -Oxydation u. Hydrochlorierung gewonnene Befunde zeigten, daß Naturkautschuk u. Polyisopren erhalten durch Emulsionspolymerisation, durch Behandlung mit einem bes. organometall. Katalysator oder mit Na in dieser Reihenfolge abnehmende Beträge an 1.4. Additionsgeh. aufwiesen. Letzterer nahm ebenso ab von Emulsionspolybutadien, mit bes. Organometallkatalysator dargestellten Polybutadien u. K-Polybutadien (Buna 85) wie auch für die Mischpolymeren GR-S, u. Butadien-Styrol 75/25-Mischpolymere, dargestellt mit einem speziellen Organometallkatalysator u. mit Na. Die Verknüpfung der aus obigen Daten erschlossenen Struktur mit den physikal. Eig. der entsprechenden Vulkanisate zeigte, daß für Dienpolymere mit abnehmender Menge u. 1.4-Additionsgeh. die Versprödungstemp. anstieg, der Wiederbindungswert (rebound value) ab- u. die Zerreißfestigkeit zunahm, vorausgesetzt, daß der Vgl. beschränkt war auf Polymere von etwa demselben Mol.-Gew.-Bereich, gewonnen aus demselben Monomeren. Naturkautschuk nahm eine einzigartige Stellung ein als im wesentlichen ein lineares Hochpolymeres mit cis-Konfiguration um alle Doppelbindungen. Für die Butadien-Styrol 75/25-Mischpolymeren nahm die Versprödungstemp. mit abnehmender Menge an 1.4-Additionsgeh. zu; für die beiden anderen Eig. ließen sich keine befriedigenden Beziehungen finden. (Ind. Engng. Chem. 40. 253—57. Febr. 1948. Akron, Ohio, Goodyear Tire & Rubber Co.)

BEHRLE. 4000

Raymond B. Seymour, *Pyrolyse von hochpolymeren Kohlenwasserstoffen*. Es zers. sich Polyisobutylen oberhalb 175°, Polystyrol oberhalb 255° u. Polyäthylen bei sehr viel höheren Temperaturen. Für die 3 Polymeren ist die niedrigste Temp. bestimmt, bei der sich flüchtige Prodd. bilden, u. es ergibt sich aus den Vers., daß die Größe der bei der Pyrolyse von hochpolymeren KW-stoffen erhaltenen Bruchstücke von der Verweilzeit in der Rk. abhängt. (Ind. Engng. Chem. 40. 524—27. März 1948. Chattanooga, Tenn., Univ. of Chattanooga.)

BEHRLE. 4010

Stig Johanson, *Einige durch Mischpolymerisation von Vinylacetat und Crotonsäure hergestellte polymere Estersäuren*. Die Mischpolymerisate von Vinylacetat u. Crotonsäure können als Estersäuren betrachtet werden. Da Crotonsäure allein nicht polymerisiert werden kann, wird angenommen, daß im Mischpolymerisat die Crotonsäurekomponenten durch eine oder mehrere Vinylacetatgruppen getrennt sind. Es werden die Eig. von 5 Mischpolymerisaten mit Crotonsäuregeh. von 5,5—43%, die mit Benzoylperoxyd in Ggw. von A. hergestellt wurden, beschrieben. Mit steigendem Crotonsäuregeh. nimmt die Löslichkeit in polaren Lösungsm. zu, in unpolaren ab. Die Alkalisalze, Ammoniumsalze (einschließlich organ. Basen) sind wasserlöslich. Die Substanzen haben  $\eta_{sp}/c$ -Werte ( $c: g/100\text{ cm}^3$ ) von 1,10—0,72 u. Erweichungspunkte von 85—138°. Der Crotonsäuregeh. wurde potentiometr. bestimmt. Die erhaltenen Titrationskurven stimmen nahezu mit den für einbas. organ. Säuren berechneten Kurven überein. Mit steigendem Anteil der Crotonsäure im Mischpolymerisat nimmt die Säurestärke etwas ab. (Svensk kem. Tidskr. 60. 122—28. Juni 1948. Örnsköldsvik, Mo och Domsjö AB, Chem. Res. Lab.)

BIER. 4010

G. Smets, C. Masquellier und F. van Tornout, *Lösungs- und Blockpolymerisation von Methacrylsäuremethylester*. Die Lösungspolymerisation von Methacrylsäuremethylester ist stark vom Lösungsvermögen der als Rk.-Medium dienenden Lösungsm. ab-

hängig. Für den Fall, daß die entstehenden Polymeren ebenfalls in diesem lösl. sind, verliefen bei einer Monomeren-Konz. von 32,9% die Polymerisationen scheinbar als Rkk. erster Ordnung, mit folgenden scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten: in Toluol  $0,326 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ , in Benzoylchlorid  $0,439 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ , in Allylchlorid  $0,345 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  u. in Allylacetat  $0,430 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ , wogegen im linearen Teil der entsprechenden Blockpolymerisation dieselbe etwa  $0,643 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  u. bei Polymerisationsbeginn in Ggw. von tert. Butylchlorid  $0,13 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  beträgt. Bei Rk.-Medien, welche für die entsprechenden Polymerhomologen keine Löser, sondern Fällungsmittel darstellen, tritt eine Rk.-Beschleunigung u. beträchtliche Erhöhung der Mol.-Gew. der Rk.-Prodd. ein, was einer Verringerung der Geschwindigkeit der Abbruchreaktion infolge der stark erhöhten Viscosität des unmittelbaren Mediums zugeschrieben wird. Bei der Blockpolymerisation mit u. ohne Nitrobenzol als Inhibitor wird eine zweipfligige Polydispersität der Rk.-Prodd. beobachtet, wobei der erste Gipfel der anfänglichen Polymerisationsperiode entspricht, während der zweite einer ganz entsprechend viscosimetr. erklärten beschleunigten Periode zugeschrieben wird. (Bull. Soc. chim. belges 57. 493—516. 31/12. 1948. Löwen, Univ.) WALTER SCHULZE. 4010

G. Salomon, *Einfluß der Struktur auf die Wechselwirkung zwischen Polymerisat und Flüssigkeit*. 2. Mitt. *Einfluß von Nitrilgruppen*. (1. vgl. C. 1948. II. 1277.) Der Einfl. der Polarität u. polarisierbarer Gruppen wurde im Falle von Nitrilgruppen in Polymerisaten (Mischpolymerisate aus Acrylnitril u. Butadien, Isopren bzw. Dimethylbutadien) aus der Änderung der Quellungsleichgewichte in verschied. organ. Fl. abgeleitet. Die Gleichgewichte ändern sich in Abhängigkeit von der Anzahl der Nitrilgruppen im Polymerisat. Ideale, n. u. anormale Systeme werden erörtert u. polymere Olefine, Nitrilkautschuke u. Polyacrylnitrile betrachtet. Die intermol. Anziehung wird durch die LANGMUIRSche Theorie der unabhängigen Oberflächenwrkg. gedeutet. (J. Polymer Sci. 3. 173—80. April 1948. Delft, Rubber Found.) SCHÄFF. 4010

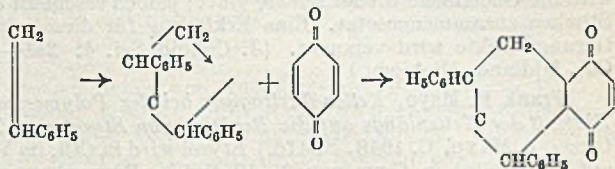
G. Salomon, *Darstellung und Eigenschaften kautschukelastischer Polymerisate*. 5. Mitt. *Einfluß von Nitrilgruppen auf die Eigenschaften von Mischpolymerisaten*. (4. vgl. J. Polymer Sci. 2. [1947.] 522.) Der Einfl. von Nitrilgruppen auf die physikal. u. mechan. Eigg. von Mischpolymerisaten aus Butadien, Isopren bzw. Dimethylbutadien u. Acrylnitril u. deren Weichgummivulkanisaten wurde untersucht u. erörtert. Die lineare Abhängigkeit der D. von der Zus. der Mischpolymerisate beweist die starken zwischenmol. Kräfte, die durch die Nitrilgruppen hervorgerufen werden. Aus dem Vgl. der Härte- u. Quellungsmessungen u. der Unterss. über die elast. Rückfederung, das Zugspannungs-Dehnungs-Verh. u. die Kältebruchtemp. kann man auf eine Einschränkung der Kettenbeweglichkeit infolge gegenseitiger Beeinflussung der Nitril- u. CH<sub>2</sub>-Gruppen schließen. (J. Polymer Sci. 3. 32—38. Febr. 1948. Delft, Rubber Found.) SCHÄFF. 4010

S. G. Cohen, B. E. Ostberg, D. B. Sparrow und E. R. Blout, *Lichtinduzierte Polymerisation von einigen Monomeren, die Allyl- und Methacrylat-Gruppen enthalten*. Die Polymerisation von *Allylmethacrylat* (I) mit UV-Licht wurde unter Zusatz von Diacetyl (II) bzw. von Benzoylperoxyd (III) zwischen 1 u. 25° ausgeführt. Die Katalysator-konz. c wurde von 0,07—3,0 g II/100 cm<sup>3</sup> bzw. von 0,3—2,0 g III/100 cm<sup>3</sup> variiert. Der Rk.-Verlauf wurde durch Messen des Brechungsindex  $n_D^{20}$  verfolgt; hierbei wurde angenommen, daß  $n_D$  linear mit der Zus. der Rk.-Lsg. von 1,4364 für das monomere I bis zu 1,5053 für das lösl. polymere I ansteigt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit v (ausgedrückt durch die prozentuale Abnahme der Menge I pro Std.) fällt mit steigender Konz. c von II (z. B. von 13 für c = 0,3 auf 7 für c = 3,0 bei 1°) u. mit abnehmendem c von III (z. B. von 25 für c = 2,0 auf 13 für c = 0,3 bei 15°). Der Gelpunkt ist bei den gleichen Bedingungen wie vorher erreicht nach 200 bzw. 420 bzw. 53 bzw. 90 Min, wobei 36 bzw. 39 bzw. 22 bzw. 19% I verbraucht worden waren. Die zugehörigen  $\eta_{sp}/a$ -Werte (gemessen in Bzl. bei 30° bei Konz. a < 1%) betragen 0,12 bzw. 0,32 bzw. 0,79 (c = 0,3 III). Für die in ( ) genannten Temp. wurde für v bei Verwendung von 0,3 II gefunden 13 (1°), 26 (15°) u. 46 (25°); die Zeit bis zur Erreichung des Gelpunktes fällt mit zunehmender Temp. stark ab, während sich  $\eta_{sp}/a$  nur wenig mit der Temp. ändert. Bei Erhöhung der Lichtintensität steigt v. Verss. mit gefiltertem UV-Licht zeigen, daß II durch Licht von 4000—4600 Å u. III durch Licht von 3500 bis 3800 Å aktiviert wird u. daß die Polymerisation durch diese aktivierten Moll. eingeleitet wird. Die Absorptionskurven von II u. III wurden zwischen 2200 u. 4600 Å aufgenommen. II wird während der Polymerisation verbraucht. I wurde auch therm. (ohne UV-Licht) in CCl<sub>4</sub> bei 75° unter Verwendung von 0,3 III polymerisiert; der Gelpunkt wird nach 6 Min. erreicht,  $\eta_{sp}/a$  beträgt 2,0. Bei der Hydrolyse der verschied. erhaltenen Polymerisate (Erhitzen in Dioxan-A.-Mischung mit KOH) wird Polymethacrylsäure erhalten. Die Bromierung des Polymerisates ergibt, daß die Seitenketten noch

stark ungesätt. sind; dies gilt in gleicher Weise für die bei 15° mit II u. UV bzw. die bei 75° mit III u. therm. erhaltenen Produkte. Die quantitative Auswertung zeigt, daß die Allylgruppe an der Polymerisation prakt. nicht teilnimmt. Weiter wurde die Polymerisation von *Allylacetat* (IV), *Allylchloracetat* (V) u. *Methylmethacrylat* (VI), je bei 15 u. 75° unter Verwendung von III u. von UV-Licht, untersucht. Für v wurde bei 15 bzw. 75° erhalten 0,033 u. 0,061 (IV), 0,028 u. 0,053 (V), 0,14 u. 0,47 (VI). Die zugehörigen  $\eta_{sp}/a$ -Werte sind 0,051 u. 0,048, 0,037 u. 0,058, 0,31 u. 1,2. Die Wärmepolymerisation (75°, ohne UV) von VI verläuft bei Verwendung von III wesentlich rascher als bei Verwendung von II. Bei der Mischpolymerisation von V u. VI wird VI beträchtlich stärker verbraucht als V; jedoch wird bei 15° etwas mehr V eingebaut als bei 75°. r-Werte wurden für V+VI nicht bestimmt.

Versuche: *Allylmethacrylat*, durch Erhitzen von 6050 cm<sup>3</sup> Allylalkohol (VII) u. 9020 cm<sup>3</sup> VI in Ggw. von 200 g Pyrogallol (VIII) u. 190 g Natriummetoxyd; nach Dest., Kp.<sub>15</sub> 42°, Ausbeute 50%. *Allylchloracetat* durch Erhitzen von 282 g Cloressigsäure u. 520 g VII in Ggw. von 20 g VIII u. 20 g p-Toluolsulfonsäure; nach Dest., Kp.<sub>20</sub> 70 bis 72°,  $n_D^{20}$  1,4468, Ausbeute 65%. *Allylacetat*, Kp. 103—104°,  $n_D^{20}$  1,4058. (J. Polymer Sci. 3. 264—82. April 1948. Cambridge, Mass., Polaroid Corporation, Chem. Res. Labor.) FUCHS. 4010

H. W. Melville und W. F. Watson, *Hemmung und Verzögerung in Polymerisations-Reaktionen*. Vff. versuchen auf der allg. Basis der „Freie-Radikale-Reaktionen“ Beziehungen zwischen den Erscheinungen der Polymerisationshemmung, der sog. Inhibition u.



der Polymerisationsverzögerung oder Retardation sowie der Mischpolymerisation bei therm. oder peroxyd. katalysierten Polymerisationsreaktionen des Styrols u. Methylmethacrylates zu finden. Hierbei wird gezeigt, daß Chinon z. B. die therm. Styrolpolymerisation völlig unterdrückt, während es bei der peroxyd. katalysierten nur verzögernd wirkt. Hierbei konnte in ersterem Falle während der Inhibition eine stabile Verb. aus 2 Moll. Styrol u. 1 Mol. Chinon isoliert werden, die aus den bei der therm. Startrk. gebildeten Biradikalen nach I entsteht. Auf Grund dieser allg. Anwendbarkeit der Diels-Alder-Rk. können auch andere Äthylenverb. mit zu Carboxylgruppen konjugierten Doppelbindungen wie z. B. Maleinsäureanhydrid als Inhibitoren für therm. Polymerisation dienen. Bei der peroxyd. katalysierten Polymerisation werden nur Mono-Radikale beim Start gebildet, welche mit dem Chinon nur ebenfalls freie Radikale u. keine stabilen Verb. liefern können, so daß keine Inhibition, sondern nur eine Retardation bewirkt wird. Im übrigen ergab sich bei der peroxyd. katalysierten Methyl-Methacrylat-Polymerisation bei Anwendung von Chinon-Retardation die Geschwindigkeit nicht, wie zu erwarten, der 1. Potenz der Peroxyd-Konz., sondern der Quadratwurzel aus derselben proportional, was darauf zurückgeführt wird, daß das Chinon mit den Polymeren-Radikalen inakt. Radikale bildet, die durch Wechselwrgk. mit anderen Radikalen verschwinden. (Trans. Faraday Soc. 44. 886—905. Nov. 1948. Aberdeen, Engl., Univ., Chem. Dep.) WALTER SCHULZE. 4010

R. S. Spencer und R. E. Dillon, *Das viscosc Fließen von geschmolzenem Polystyrol*. I. Mitt. Unters. an Polystyrol mit einem Mol.-Gew. von 360000 hinsichtlich des Nicht-NEWTONSchen kapillaren Fließens im Temperaturgebiet zwischen 165 u. 250° unter Scherungsbeanspruchungen von  $(0,2-30) \cdot 10^5$  dyn/cm<sup>2</sup>. Aus den gefundenen Beziehungen zwischen Schergeschwindigkeit u. Scherspannung wurde die „Null-Scherungs-Viscosität“ abgeleitet u. deren Temperaturabhängigkeit als Hauptursache für diejenige der ersteren Beziehungen gefunden. Molekül-Orientierung wurde während des kapillaren Fließens beobachtet u. nach einer neu entwickelten Meth. die Beziehung zwischen Scherkräften u. Fluß-Orientierung sowie Flußgeschwindigkeit ermittelt. Der hierbei ermittelte Scherungsmodul ergab sich zwischen 175 u. 225° zu etwa  $3,31 \cdot 10^5$  dyn je cm<sup>2</sup>. (J. Colloid Sci. 3. 163—80. Mai 1948. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) WALTER SCHULZE. 4010

G. J. Dienes und F. D. Dexter, *Bemerkungen zu „Das viscosc Fließen von geschmolzenem Polystyrol“ von Spencer und Dillon*. Mitt. von rheolog. Messungen mittels Platten-Plastometer an Polystyrol vom Mol.-Gew. 360000 u. Vgl. mit den Ergebnissen, die mittels Ausfluß-Plastometers an einem Polystyrol des gleichen Mol.-Gew. von SPENCER u. DILLON gewonnen wurden (s. vorst. Ref.). Es ergibt sich eine über die ganze Tem-

peraturreihe befriedigende Übereinstimmung. (J. Colloid Sci. 3. 181—83. Mai 1948. Bound Brook, N.J., Development Laborr., Bakelite Corp.) WALTER SCHULZE. 4010

R. S. Spencer und R. E. Dillon, *Das viscose Fließen von geschmolzenem Polystyrol*. 2. Mitt. (1. vgl. vorvorst. Ref.) Aus den Bestimmungen des kapillaren Flusses von geschmolzenem Polystyrol (vgl. 1. Mitt.) wird eine empir. Gleichung zwischen der scheinbaren Fluidität u. der Scherkraft der Kapillarwand abgeleitet, welche als Materialkonstanten neben der NEWTONSchen Viscosität  $\eta_0$  nur noch die den Grad der Abweichung vom NEWTONSchen Verh. charakterisierende Größe  $k$  enthält u. mit den experimentell erhaltenen Fließkurven in guter Übereinstimmung steht. Weiterhin werden die Einflüsse von Temp., Mol.-Gew. des Polystyrols u. seinem Geh. an Lösungs- oder Weichmachungs-Mitteln auf  $\eta_{0x}$  sowie die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie des viscosen Flusses vom Lösungsm.-Geh. am Syst. Polystyrol/Isopropylbenzol über den ganzen Konz.-Bereich untersucht.  $k$  ist relativ unabhängig von der Temp. u. vom Mol.-Gew. des Polystyrols. Zunehmender Geh. an Lösungsmitteln erhöht  $k$  bis zur Erreichung eines konstanten Wertes bei ca. 5...20% Lösungsmittelanteilen. Bei den Verss. wird eine krit. Kapillarenwand-Scherkraft beobachtet, von der ab die bis dahin glatte Oberfläche der ausgepreßten Fäden spiralförmig Buckel erhält. Diese Schwerkraft beim „Spiralenpunkt“ ändert sich invers zum Mol.-Gew., nimmt mit steigendem Lösungsm.-Geh. ab u. ist relativ temperaturunabhängig. Bei sehr hohen Scherkräften wird die Oberfläche wieder relativ glatt; jedoch erscheint der Faden dann aus mehreren Stücken zusammengesetzt. Eine Erklärung für diese verschiedenartigen Fließ-Orientierungseffekte wird versucht. (J. Colloid Sci. 4. 241—55. Juni 1949. Dow Chem. Co., Midland, Michigan.) WALTER SCHULZE. 4010

Frank R. Mayo, *Kettenübertragung bei der Polymerisation von Styrol*. 4. Mitt. *Der Einfluß der Kettenlänge auf die Reaktion von Styrol und Tetrachlorkohlenstoff*. (2. Vgl. GREGG u. MAYO, C. 1948. E. 416.) Styrol wird in  $CCl_4$  im Verhältnis 1:100 48—192 Std. auf 76° erhitzt in Ggw. von 2—10 Mol-% Benzoylperoxyd. Es werden chlorhaltige Rk.-Prodd. der Zus.  $Cl_2C-(CH_2-CHC_6H_5)_n-Cl$  erhalten. Die Geschwindigkeitskonstanten für Kettenübertragung u. Kettenwachstum für Radikale, die eine, zwei oder drei Styroleinheiten enthalten, sind 0,0006, 0,0025 u. 0,007; für längere Einheiten ist die Konstante 0,0115. Die Rk.-Geschwindigkeiten der  $Cl_2C-(CH_2-CHC_6H_5)_n$ -Radikale bei der Addition an Styrol, bei der Rk. miteinander u. bei der Kettenübertragung mit  $CCl_4$  sind bis zu  $n = 10000$  (außer für  $n \leq 3$ ) unabhängig von  $n$ . — 1-Phenyl-3.3.3-trichlorpropyl-Radikale können miteinander durch Kombination oder durch Disproportionierung reagieren. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3689—94. Nov. 1948. U. S. Rubber Company, General Labor., Passaic, N.J.) LANTZSCH. 4010

R. A. Gregg, D. M. Alderman und Frank R. Mayo, *Kettenübertragung bei der Polymerisation von Styrol*. 5. Mitt. *Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Mercaptanen*. (4. vgl. vorst. Ref.) Styrol wird mit Mercaptanen zusammen in Pyrexglas eingeschmolzen u. auf 60° bzw. 100° erhitzt. Als Mercaptane werden verwandt: *Dodecylmercaptan*, *tert.-Butylmercaptan*, *3-Äthoxypropanthiol* u. *Thioglycolsäureäthylester*. Es werden Bestimmungen des Polymerisationsgrads aus Viscositätsmessungen, Best. des Polymerengehaltes durch Fällen mit Methanol, Monomerenbest. refraktrometr. u. Best. des Mercaptans durch Leitfähigkeitstitration mit Silbernitrat durchgeführt. — Vff. untersuchen die Fähigkeit der Mercaptane, ein H-Atom an das substituierte Benzylradikal abzugeben 1) mittels ihres Einflusses auf das Mol.-Gew. des Polystyrols u. 2) mittels der Rk.-Geschwindigkeit des Monomeren mit den Mercaptanen. Die Resultate beider Methh. stimmen überein. Mercaptane haben große Aktivität gegenüber Radikalen. Die substituierten Benzylradikale ziehen eine Übertragung mit den Mercaptanen der Rk. mit Styrol vor. Substitution der Mercaptane in  $\alpha$ -Stellung mit einer Methylgruppe vermindert u. eine solche mit Carbaethoxygruppen in  $\alpha$ -Stellung erhöht die Rk.-Fähigkeit eines Mercaptans mit Radikalen. — Es konnte ein Rk.-Prod. aus 1 Mol Dodecylmercaptan u. 1 Mol Styrol isoliert werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3740—43. Nov. 1948. U. S. Rubber Company, General Labor. Passaic, N. J.) LANTZSCH. 4010

Takehiko Simanouti und San-ichiro Mizushima, *Intramolekulare Rotation und die Struktur von Hochpolymeren*. 1. Mitt. *Die Struktur der Polypeptidkette*. Verss. der Vff. an Äthylendihalogeniden ergaben, daß bei vollständiger Drehung um eine einfache C-Bindung 3 Potentialminima auftreten. Diese entsprechen einer trans-Form, in der die beiden Halogenatome die größtmögliche Entfernung haben, u. 2 durch innere Rotation der trans-Form um  $\pm 120^\circ$  erhältlichen *gauche*-Formen. Die Energiedifferenz zwischen den Minima ist ca. 1 kcal/Mol; die Höhe der Potentialschranke ca. 10 kcal/Mol. Für die Grundstruktur der Polypeptidkette wird die gewinkelte Form (B) vorgeschlagen, die etwa dieselbe innere Energie wie die gestreckte Form (E) aufweist, jedoch

wegen der intramol. H-Bindung stabiler ist. Durch Kombination der E- u. B-Formen werden andere stabile Formen erhalten (z. B. EBEB..., EEBEB..., EEEBEEB...), welche auch Ringstrukturen (z. B. (EB)<sub>3</sub>, (EEEB)<sub>3</sub>, (EBBB)<sub>3</sub>), die durch Dreiecksymmetrie charakterisiert sind, einschließen.

Aus den Bindungsradien wurden die Perioden zu 5,1 Å für die Struktur BBB..., zu 10,2 Å für die Struktur BBEbbe... berechnet.

Das *Insulin*- u. *Excelsin*-Mol., die, wie Röntgenunters. zeigten, Dreiecksymmetrie haben, ist aus Ringen wie (EEE...B)<sub>3</sub> aufgebaut oder durch geeignete Überlagerung dieser ebenen Formen entstanden. Ob ein Aminosäurerest in der Polypeptidkette E- oder B-Form einnimmt, hängt von der Natur des Restes ab; beim *Glycin*-Rest ist die E-Form die stabilere. Für die BBB...-Struktur wird eine Resonanzform vorgeschlagen. Die Struktur des  $\alpha$ -Keratins kann durch BBB... oder BBEbbe... wiedergegeben werden.

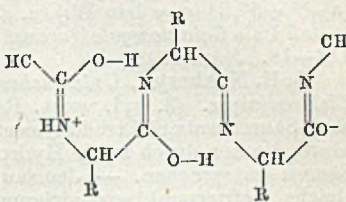
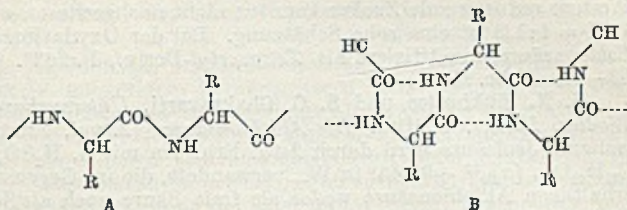
Die Periodenlänge von 5,15 Å stimmt mit der von BBB... überein. Die Seitenkettenabstände in  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Keratin wurden zu 9,8 Å bestimmt, woraus geschlossen wird, daß Cystin in beiden Keratinen unverändert bleibt. Bei Annahme der BBEbbe-Struktur für  $\alpha$ -Keratin ist die Seitenkette (Cystinbindung) auf- oder abwärts aus der Ebene heraus gerichtet. Vorst. Ergebnisse werden zur Erklärung der Superkontraktion u. Elongation der Wolle herangezogen. (Bull. chem. Soc. Japan 21. 1—8. Juli 1948. Tokyo, Univ., Fac. of Science and Radiation Chem., Res. Inst. [Orig.: engl.] K. F. MÜLLER. 4010)

R. H. Anderson und D. H. Wheeler, *Polyamidharze aus Dilinolensäure und Äthylendiamin. Viscositäts-Molekulargewichtsbeziehungen*. Bei Polyamiden aus Dilinolensäure u. Äthylendiamin vom Mol.-Gew. 2200—15000 wird für die Strukturviscosität  $[\eta]$  als Funktion des Mol.-Gew.  $[M]$  die Beziehung  $[\eta] = 4,06 \cdot 10^{-3} \cdot [m]^{0,42}$  bestätigt, so daß bei doppeltlogarithm. Auftragung eine Gerade entsteht.  $[\eta]$ : c ist in weitem Konz.-Bereich konstant. (J. Amer. chem. Soc. 70. 760—63. Febr. 1948. General Mills Inc., Research Department.) UMSTÄTTER. 4010

Roy L. Whistler, Tsiang Kwang Li und William Dvornch, *Verzweigte Guar-Struktur*. Durch Oxydation mit Na-perjodat in verd. KCl-Lsg. nach der Meth. von HIRST (vgl. HALSALL, HIRST u. JONES, C. 1948. II. 1302) wurde bei 25° in 100 Std. aus *Guaran* (Anhydrogalaktose u. zwei Anhydromannose; vgl. HEYNE u. WHISTLER, C. 1948. E. 1631 u. WHISTLER, Chem. Industries 62. [1948.] 60) pro 2,7 anhydrohexosid. Einheiten 1 Mol Ameisensäure erhalten, die titrimetr. u. nach der Meth. von AUERBACH u. ZEGLIN (vgl. Z. physik. Chem. 103. [1922.] 161) durch Oxydation mit HgCl<sub>2</sub> bestimmt wurde. Ein Mol Oxydationsmittel wurde pro Anhydrozucker-Einheit verbraucht (vgl. MOE, MILLER u. IWEN, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2621). In Übereinstimmung mit SWANSON (112. Sitzung der American Chemical Society, New York, 1947) nehmen Vff. an, daß *Guaran* hauptsächlich aus einer Kette von anhydroglucosid. Einheiten besteht, von denen die Hälfte eine glucopyranosid. Einheit trägt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3144—45. Sept. 1948. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dep. Agric. Chem.) LINDENBERG. 4050

S.-N. Mukherjee und Gobindal Banerjee, *Untersuchungen über Gum Jeol (Odina Wodier, Roxb.)*. 1. Mitt. *Lösung und Reinigung*. Frisch gesammelte Proben von *Gum Jeol* (4,33% Asche) sind mit W. mischbar u. können durch Ausfällen mit A. gereinigt werden (Ausbeute 60%, Aschegeh. 2,7%). Länger gelagerte Proben sind nur nach längerem Quellen in W. lösl., brauchen größere Mengen A. zur Fällung u. geben dabei nur 10% Ausbeute. Die Alterung ist nicht nur auf Dehydrierung zurückzuführen. (J. Indian chem. Soc. 25. 59—63. Febr. 1948. Calcutta, Univ., Physical Chemical Labor.; Jadapur, Coll. of Engng. and Technol.) Rossow. 4050

S. N. Mukherjee und Gobindal Banerjee, *Untersuchungen über Gum Jeol*. 2. Mitt. *Hydrolyse und reduzierende Zucker*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Hydrolyse von *Gum Jeol* erfolgt in meßbarer Weise bereits bei längerem Stehen in W.; milde Säurehydrolyse (0,5 n, 2 Std. W.-Bad) führt zu 30% reduzierendem Zucker u. 10% einer als *Jeolic acid* bezeichneten Säure, die in W. koll. lösl. ist. Schärfere Hydrolyse (1,5 n, 16 bis



18 Std., W.-Bad) ergibt 86% reduzierende Zucker, die als *l*-Arabinose (I), F. u. Misch-F. 155° (CH<sub>2</sub>OH),  $[\alpha]_D^{25} + 105^\circ$ , u. als *d*-Galaktose (II), F. 214—216°, isoliert werden. Weitere reduzierende Zucker konnten nicht nachgewiesen werden. Das Verhältnis von I:II = 1:1,3 ist eine rohe Schätzung. Bei der Oxydation von II mit HNO<sub>3</sub> entsteht *Schleimsäure*, identifiziert als *Tetraacetyl*-Deriv., F. 262°. (J. Indian chem. Soc. 25. 63—68. Febr. 1948.)

Rossow. 4050

S. N. Mukherjee und S. C. Chakravarti, *Untersuchungen über Gum Jeol (Odina Wodier, Roxb.)*. 3. Mitt. *Die Aldobionsäure*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die aus Gum Jeol isolierte Jeolsäure wird durch 2std. Erhitzen mit n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in eine *Aldobionsäure* (I), C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>,  $[\alpha]_D^{27} + 99,45^\circ$  in W., verwandelt, die im Gegensatz zu der aus Gum Arabic erhaltenen Aldobionsäure weder als freie Säure noch als Salz krist. erhalten werden konnte. 20std. Hydrolyse von I mit 1,5nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergibt *d*-Galakturonsäure, F. 160,5°,  $[\alpha]_D^{30} + 57,2^\circ$  (c = 1 in W.), u. *d*-Galaktose, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, F. u. Misch-F. 168°,  $[\alpha]_D^{28} + 82^\circ$ , so daß I als *Galaktosegalakturonsäure* angesehen werden muß. (J. Indian chem. Soc. 25. 113—18. März 1948.)

Rossow. 4050

S. N. Mukherjee, *Untersuchungen über Gum Jeol (Lansea Grandis, Engler)*. 4. Mitt. *Elektrodialyse*. (3. vgl. vorst. Ref.) Jeol Gum u. Gummi Arabicum wurden mit u. ohne Säurezusatz elektrodialysiert. In beiden Fällen bilden sich *Jeolsäure* bzw. *Arabansäure*, die den durch milde Hydrolyse mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus den Ausgangsprod. gewonnenen Säuren entsprechen. — Jeolsäure u. Arabansäure zeigen gleiches Äquivalentgew., gleiche Gefrierpunktserniedrigung, gleiche Gesamtsäuretitration u. gleiches Verhalten bei der potentiomet. Titration. (J. Indian chem. Soc. 25. 333—38. Juli 1948.)

Rossow. 4050

S. N. Mukherjee und K. K. Rohatgi, *Untersuchungen über Gum Jeol (Lansea Grandis, Engler)*. 5. Mitt. *Die Abhängigkeit der Viskosität und der elektrochemischen Eigenschaften wäßriger Lösungen von ihrer Konzentration*. (4. vgl. vorst. Ref.) Die Änderung der physikal. u. elektrochem. Eig. einer wss. Gum-Jeol-Lsg. mit ihrer Konz. werden gemessen. Bei höheren Konz. sind die Lsgg. koll., da sie durch Zentrifugieren mit mäßiger Geschwindigkeit (4000—6000 U/Min.) ausgefällt werden. Die Kurven für die Konzentrationsabhängigkeit der elektrolyt. Leitfähigkeit, der kataphoret. Geschwindigkeit u. der relativen Trübung zeigen alle Bruchstellen; doch ist die krit. Konz. jeweils verschieden. Die Änderung des p<sub>H</sub>-Wertes mit der Konz. ist geringfügig, so daß dem Gum puffernde Eig. zuzuschreiben sind. Der p<sub>H</sub>-Wert einer gegebenen HCl-Lsg. steigt bei steigender Zugabe von Gum-Lösung. (J. Indian chem. Soc. 25. 339—48. Juli 1948.)

Rossow. 4050

L. H. Lampitt, R. W. Money, A. Urie und B. E. Judge, *Untersuchungen an Pektin*. 3. Mitt. *Salpetersäureester*. (Vorl. Mitt.) Vff. stellen nach BOCK (J. prakt. Chem. 158. [1941.] 8) die Nitroester verschied. Pektine (Apfel-, Citronen-, Stachelbeeren-, Himbeeren-, Quitten u. Ebereschensbeerenpektin) dar u. bestimmen nach 2 Meth. (mit LUNGE-Nitrometer nach der Meth. von ELVING u. McELROY (Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 14. [1942.] 84) u. nach der Red.-Meth. als NH<sub>3</sub> nach PARNAS-WAGNER im Micro-Kjeldahlapp.) den N-Gehalt. Wegen nicht vollständiger Löslichkeit der Nitroester liegen die Nitrometerwerte um 0,2—0,4% niedriger als die nach der Red.-Meth. erhaltenen, die zwischen 8,4—8,7% N schwanken. Es werden ferner Viscositätsbestimmungen der Nitroester in 1%ig. aceton. Lsg. durchgeführt u. die erhaltenen Werte mit denen von wss. Pektinlsgg. verglichen. Obwohl die Viscosität wss. Pektinlsgg. stets höher ist, als die der aceton. Nitratpektinlsgg., wird eine Parallelität zwischen beiden Meßreihen festgestellt, woraus hervorgeht, daß eine Depolymerisation nicht stattfindet. Dadurch ist die Tatsache gegeben, daß zur Isolierung von Pektin aus rohem Pflanzenmaterial die Nitrierung angewendet werden kann. (J. Soc. chem. Ind. 67. 101—04. März 1948. London, The Lyons Laboratories.)

FAHRNLAENDER. 4050

J. Erik Jorpes, Birgitta Werner und Bertil Aberg, *Der Test mit fuchsin-schwefliger Säure nach der Perjodatoxydation von Heparin und ähnlichen Polysacchariden*. Nach Oxydation mit *Perjodat* u. Kondensation mit *fuchsin-schwefliger Säure* zeigen *hyaluronsaures Na* u. *heparinmonoschwefelsaures Ca* u. *heparintrischwefelsaures Na* eine starke Rotfärbung, während *chondroitinschwefelsaures Ca* u. *heparintrischwefelsaures Na* keine Färbung ergeben. Der Verbrauch an *Perjodat*, bestimmt durch Zerstörung des Überschusses an *Arsenit* u. Rücktitration des *Arsenits*, ist entsprechend 54,6, 52,8, 16,3 u. 8,2 mg pro 100 mg organ. Substanz. Zur quant. Auswertung der entstandenen Färbung wurde überschüssiges *Perjodat* durch UV-Bestrahlung (500 Watt, Quarzlampe, Abstand 7 cm vom Gefäß) zerstört u. die Extinktion spectrophotometr. bestimmt. Extinktion u. Substanzmenge waren nur bei *Hyaluronsäure* proportional. Die Differenzen im Ausfall der Rkk. werden auf Strukturdiff. (Stellung der OH-

Gruppen) bzw. Blockierung durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, da 2 benachbarte OH-Gruppen für einen positiven Ausfall der Rk. erforderlich sind, zurückgeführt. (J. biol. Chemistry 176. 277—82. Okt. 1948. Stockholm, Chem. Dep. II of the Caroline Inst. and the Insulin Labor. of the Vitrum Comp.) KLINGMÜLLER. 4050

H. G. Ingersoll und A. A. Johnson, *Ionenaustausch und Faserkontraktion*. Vff. berichten über das Verh. in W. gequollener Cellulosefasern beim Einbringen in wss. Salz-, Zucker- oder Glycerinlösungen. Es tritt anfangs eine rasche Kontraktion u. danach ein erneutes Quellen statt. Im Gegensatz zu MONGAR u. WASSERMANN, welche dieselben Erscheinungen an gequollenen Calciumalginatfasern beim Einbringen in Salzlsgg. beobachteten u. auf Ionenaustausch u. plast. Fluß zurückführten, betrachten Vff. den Effekt als osmot. Vorgang im Sinne der allg. osmot. Quellungstheorien von FLORY (FLORY u. REHNER, jr., C. 1946. I. 1200 u. FLORY, C. 1946. I. 126 u. HERRMANS, Trans. Faraday Soc. 42. [1947.] 91). (Nature [London] 162. 225. 7/8. 1948. Wilmington, Del., E. J. Du Pont de Nemours and Co., Chem. Dep., Exp. Stat.)

WALTER SCHULZE. 4050

F. C. Brenner, V. Frilette und H. Mark, *Kristalliner Aufbau von Hydrocellulosen*. Bei Beginn einer Hydrolyse kann, wie Vff. an Buchenholzzellstoff zeigen, eine Zunahme der kristallinen Anteile einer Faser bis zu ca. 20% erfolgen. Messung erfolgt durch Best. der Dichte. Der Anstieg der D. ist hierbei größer, als daß er durch ein Herauslösen amorpher Bereiche erklärt werden könnte. (J. Amer. chem. Soc. 70. 877—78. Febr. 1948. Brooklyn, Inst. of Polymer Research, Polytechnic Inst.) DREFAHL. 4050

Helmut Zahn, *Zum heutigen Stand der Eiweißchemie*. Übersichtsref. mit 61 Literaturzitaten. (Eiweiss-Forsch. 1. 49—59. 1948.) ZAHN. 4070

E. C. Dodds, *Eine neue Arbeit über die biologisch aktiven Proteine*. Übersicht über die Proteine als biol. wirksame Stoffe mit kräftigen pharmakolog. Eigenschaften. (Meded. vlaamse chem. Veren. 10. 121—31. Juni 1948. London, Middlesex Hosp., Med. School; Courtauld Inst. of Biochemistry.) WESLY. 4070

Dorothy Wrinch, *Die nativen Proteine als Polykondensationsprodukte der Aminosäuren*. Übersicht über die Ähnlichkeiten u. Unterschiede zwischen den Proteinen u. anderen organ. Makromoll., unter Erwähnung der cycl. Struktur der ersteren. (Science [New York] 107. 445—46. 30/4. 1948. Smith Coll.) BECKER. 4070

Edward F. Mellon, Alfred H. Korn und Sam R. Hoover, *Wasseradsorption von Proteinen*. 3. Mitt. *Beitrag der Peptidgruppe*. (2. vgl. C. 1949. I. 897.) Vff. untersuchten die Adsorption von Wasserdampf durch Glycinpeptide mit 2—6 Kettengliedern. Die gefundenen Werte zeigen deutlich, daß nichthygroskop. Aminosäuren hygroskop. Peptide bilden können. Glycin-Polypeptide mit längerer Kette zeigen, daß die Peptidbindung für den Hauptteil der Wasseradsorption verantwortlich ist. Vgl. der Adsorption der Glycin-Polypeptide mit der Adsorption durch Proteine zeigt, daß die Adsorption der Hauptvalenzkette bei allen langkettigen Polypeptiden u. Proteinen wahrscheinlich gleich groß ist. Bei 60% relativer Feuchtigkeit scheint der Anteil der Peptidgruppen an der Wasserdampfadsorption für Casein etwa 45% u. für Zein 70% zu betragen. — Für das Gebiet hoher Feuchtigkeit wurde eine neue Adsorptionsisotherme angegeben, welche für alle Proteine zwischen 30 u. 80% relativer Feuchtigkeit linear zu interpolieren u. in einigen Spezialfällen bis 100% zu extrapolieren gestattet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3040—44. Sept. 1948. Philadelphia, Pa., U. S. Dep. of Agriculture.)

H.-J. KOCH-Berlin. 4070

R. R. Porter, *Die nichtreaktionsfähigen Aminogruppen der Proteine*. Die wechselnde Reaktionsfähigkeit der verschied. Gruppen im Proteinmol. scheint von nicht unwesentlicher Bedeutung für ihre spezif. biolog. Eig. zu sein. Es wird die Reaktionsfähigkeit der Lysin-ε-Aminogruppe verschied. Proteine durch Rk. mit F. D. N. B. (1:2:4 Fluor-dinitrobenzol) untersucht. Von einem Molekül-β-Lactoglobulin reagieren im nativen Zustand von den 31 vorhandenen Amino-Gruppen nur 12 mit F. D. N. B. Alle Gruppen werden jedoch acetyliert. Bei verschied. Serumglobulinen reagierte die Hälfte bis ein Drittel der Amino-Gruppen nicht. Alle diese Gruppen werden durch Denaturierung, sei es durch Hitze, A., Säuren oder Guanidinlsg. für alle Reagenzien zugänglich. Die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Struktur der Eiweißkörper wird erörtert. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 105—12. März 1948. Cambridge, Biochem. Labor.)

NEHRING. 4070

Irving M. Klotz, Henry Triwush und F. Marian Walker, *Die Bindung organischer Ionen durch Proteine. Konkurrenzerscheinungen und Denaturierungseffekte*. Um die konkurrierende Bindung zweier Ionen durch ein einzelnes Protein zu ermitteln, genügt es, die gebundene u. die freie Menge des einen Ions zu bestimmen. Es lassen sich Gleichungen aufstellen, die bei Abwesenheit elektrost. Wrkkg. gestatten, die Bindungs-

konstante zu berechnen. In Lsgg. von *Rinderalbumin* (I) von  $pH$  7,6 u. 24° wurden folgende Bindungskonstanten gefunden: Methylorange  $4,19 \cdot 10^3$ , Salicylat  $2,5 \cdot 10^2$ , Dodecylsulfat  $2 \cdot 10^4$ , Acetyllecucin  $4,6 \cdot 10^1$ , Acetyltryptophan  $1,4 \cdot 10^2$ , p-Toluolsulfonat  $2,8 \cdot 10^2$ , Harnstoff 0,17 u. Urethan 1,8. Qualitative Vergleiche der Affinitäten von I gegen die isomeren Oxybrenzensäuren u. Aminobenzolsulfonsäuren zeigen, daß die o-Verbb. stärker als die entsprechenden p-Verbb. gebunden werden. Dies wird erklärt durch Wrkgg. zwischen den polaren Substituenten u. dem wss. Lösungsmittel. Die Bindungsfähigkeit von I wird durch Hitze oder Einw. von 0,01 mol. NaOH langsam zerstört. Harnstoff u. Urethan verdrängen Anionen aus dem Komplex mit I in Minutenfrist. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2935—41. Sept. 1948. Northwestern Univ., Evanston, Ill.) H.-J. KOCH-Berlin 4070

B. Katchman und A. D. McLaren, *Photochemie der Proteine*. 3. Mitt. *Quantenausbeute bei der Inaktivierung des Sojabohnentrypsin-Inhibitors durch ultraviolett Licht*. (2. vgl. McLAREN, C. 1947. E. 218.) Der krist. Hemmkörper des Sojabohnentrypsins (Darst. nach KUNITZ, J. gen. Physiol. 29. [1946.] 149) wurde durch UV-Bestrahlung ( $\lambda=2537 \text{ \AA}$ ) mit einer Quantenausbeute von 0,0088, bezogen auf den Verlust der Fähigkeit, die Wrkg. des Trypsins auf Casein zu hemmen, inaktiviert. Die Inaktivierung erfolgt durch einen Einzelstoßprozeß. (J. Polymer Sci. 3. 138—40. Febr. 1948. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst., Inst. of Polymer Res., Dep. of Chem.) K. F. MÜLLER. 4070

Paul Finkelstein und A. D. McLaren, *Photochemie der Proteine*. 4. Mitt. *Einwirkung von UV-Licht auf kristallisiertes Chymotrypsin*. (3. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben die Inaktivierung von krist. *Chymotrypsin* (I) durch UV-Bestrahlung (2537 Å), gemessen am Verlust der Enzymwrkg. gegenüber Casein (II). Die Vers.-Technik wurde schon früher beschrieben (vgl. KATCHMAN u. McLAREN, vorst. Ref.). Zur quantitativen Auswertung wurden nach Abtrennung des nicht abgetauten II die entstandenen II-Splitterprodd. photometriert (vgl. KUNITZ, J. gen. Physiol. 30. [1947.] 291.). Die Kurve der Inaktivierung mit zunehmender Bestrahlungszeit hat einen exponentiellen Verlauf u. läßt auf einen „one-hit“-Mechanismus schließen. Vff. berechnen die Quantenausbeute mit 0,0032 u. diskutieren die Bedeutung dieses Befundes für die Theorien über die Angriffspunkte der Strahlung. Das Absorptionsspektr. des reinen I wird angegeben. (J. Polymer Sci. 3. 223—26. April 1948. Brooklyn, N. Y., Inst. of Polymer Res., Polytechnic Inst. of Brooklyn.) EHRHARDT. 4070

Artturi I. Virtanen, Heikki K. Kerkkonen und Terttu Laaksonen, *Beobachtungen über die Bildung und Struktur von Plastein*. Entgegen ähnlichen Unters. von BUTLER, DODDS, PHILLIPS u. STEPHEN (C. 1949. I. 77) finden Vff. bei der Roh-Plasteinbildg. aus Zeinhydrolysaten (mit 15—21%  $\alpha$ -Amino-N, was bei Berücksichtigung freier Aminosäuren Tetra-Hexapeptiden entspricht) eine Neuknüpfung von Peptidbindungen, was sie aus der Abnahme des Amino-N im Gesamtgemisch um 13,5—18% Amino-N schließen. Der %-Geh. an N des Rohplasteins pro N im Hydrolysatgemisch steigt sowohl mit wachsender Hydrolysatkonz. als auch mit wachsender Konz. an angewandter Menge Pepsin an, wenn auch der Anstieg immer geringer wird. Nach der Extraktion des „Rohplasteins“ mit kaltem bzw. heißem W., wobei bis 50% u. mehr (Penta-Hexa- bzw. Octa-Decapeptid) in Lsg. gehen können, hinterbleibt „Echt-Plastein“. Sein niedrigster %-Geh. an Amino-N beträgt 2,2% des Gesamt-N. Er kann noch verbliebenen offenen Peptiden oder Seitenketten der Tetra-Pentacyclopeptide angehören, aus denen das Echt-Plastein besteht. Nur die oben erwähnte Abnahme an Amino-N kann als Kriterium für die Plasteinbildg. gewertet werden. Die Unters. werden durch die bei der Heißwasserbehandlung erfolgende Denaturierung des Plasteins erschwert. (Acta chem. scand. 2. 933—35. 1948. Helsinki, Biochem. Inst., Labor. of the Found. for chem. Res.) GERTRUD WOLFF. 4070

Artturi I. Virtanen und Heikki K. Kerkkonen, *Struktur des Plasteins*. Vff. setzten die Unters. zur Festigung ihrer Ansicht über die cycl. Struktur des Plasteins fort. Die kryoskop. Mol.-Gew.-Best. ergab in einer Phenol-Lsg. 300. Die Plasteinbildg. mit Pepsin zeigte bei  $pH$  4 ein Maximum, die Grenzen lagen zwischen  $pH$  2,5 u. 7. Die Aminosäurezus. des Zein-plasteins ergab sich aus dem Aminosäure-N auf dem Gesamt-N bezogen zu 23,1% Glutaminsäure u. Asparaginsäure, 39,6% Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin u. Methionin, 7,1% Arginin u. Histidin, 8,7% Prolin, 3,6% Tyrosin Gegenüber dem Zein selbst zeigten sich nur geringe Unterschiede. Die Anzahl der freien sauren Gruppen war aus der Bindung an Safranin nach FRAENKEL-CONRAT u. COOPER (J. biol. Chemistry 154. [1944.] 239) mit  $19,4 \cdot 10^{-4}$  Mol/g bestimmt worden; der errechnete Wert aus dem Geh. an Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin u. Cystein ergab für die cycl. Struktur  $22 \cdot 10^{-4}$ , für offene Tripeptidketten  $60 \cdot 10^{-4}$ , für Pentapeptide  $45 \cdot 10^{-4}$ . Die Formoltitration ergab  $21 \cdot 10^{-4}$  Mol/g bas. Gruppen, die Berechnung für die cycl. Struktur den gleichen Wert u.  $42 \cdot 10^{-4}$  für offene Ketten. Die





2.4-Dinitrophenylpolylysin aus 150 mg III in Lsg. von 30 cm<sup>3</sup> A. u. 2std. Schütteln des Gemisches. Gelbes Pulver, unlösl. in W., A., Ac. u. Eisessig, lösl. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. daraus mit W. fällbar. Nach seiner 10std. Hydrolyse mit 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde mit Ac. extrahiert, die Ac.-Lsg. an Silikagel chromatographiert u. mit Butanol-Chlf. entwickelt. Gelbe Zone enthielt  $\alpha,\epsilon$ -Di-(2.4-dinitrophenyl)-lysin (quantitative Best. durch colorimetr. Messung in Chlf.-Lsg.). Aus dem Hydrolysat wurde nach Entfernen der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Chromatographieren  $\epsilon$ -2.4-Dinitrophenyllysin isoliert (quantitative Best. durch colorimetr. Messung in n-HCl). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2094—2101. Juni 1948. Hebrew Univ., Labor. of High Molecular Chem.) A. SCHÖBERL. 4070

B. Jirgensons, *Denaturierung von Pflanzenproteinen*. 1. Mitt. Die Viskosität von durch Pyridin oder Wärme denaturiertem Kartoffelalbumin nimmt zu, desgleichen seine Fähigkeit, J zu reduzieren, was nach ANSON auf Freisetzung von SH-Gruppen zurückzuführen ist. Bei Umwandlung von Legumin in wasserlösl. Form u. beim Erhitzen des Proteins wird ebenfalls ein Viscositätsanstieg beobachtet. Die zur Oxydation des denaturierten Proteins benötigte J-Menge ist größer als die für das Ausgangslegumin. Verschied. Grünerbsen- u. Saubohnenlegumin-Fractionen werden durch Harnstoff denaturiert. Dabei nehmen Viskosität u. Reduzierungsaktivität zu. Die Viskosität von Legumin ist niedrig, die Reduktionskraft hoch, was auf kugelförmige Moleküle im Abbauprod. schließen läßt. (J. Polymer Sci. 3. 635—41. Okt. 1948. Manchester, England, Victoria Univ., Dep. of Chemistry.) ITZEROTT. 4070

J. Hofstee, *Über das Globulin-Albumin Verhältnis von Kartoffeleiweiß*. Vf. bestätigt Unters. von GROOR u. Mitarbeitern (C. 1947. E. 930), nach denen das Globulin-Albumin-Verhältnis von Kartoffeleiweiß etwa 7:3 beträgt. Entsprechend der Protein-Klassifizierung des „Ausschusses für Protein-Nomenklatur“ wird in mehreren Verss. das Verhältnis Unlösliches zu Gesamtprotein bestimmt (Gesamtprotein mit Trichloroessigsäure bei pH 1,5 bis 8,5 bestimmt). Erhaltenes Durchschnittsverhältnis 0,72. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 263—64. Aug. 1948. Groningen, Exp. Stat. for the Industrial Utilisation of the Potato.) HANSON. 4070

T. A. Pickett, *Einflüsse der Lagerung auf die Proteine der Erdnuß*. Bei 6 Monate dauernder Lagerung war eine Abnahme der Löslichkeit der Proteine von *Sojabohnenmehl* beobachtet worden, während bei *Baumwollsaat* keine Änderung ermittelt werden konnte. Ganze *Erdnüsse*, geschälte Erdnüsse u. mit Lösungsm. extrahierte *Erdnußmehle* zeigten nach 3jähriger Lagerung keine Veränderung der Proteinlöslichkeit (33° bzw. 75° F). Die Löslichkeit in hydraul. Mehl zeigte eine Abnahme von 79,7 auf maximal 72,9% nach 3 Jahren, wenn zugleich Rancidität eingetreten war; in nicht ranzigen Mehlen waren keine Veränderungen feststellbar, so daß auf eine ursächliche Beziehung zwischen Proteinverh. u. Fettspaltung geschlossen wird. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3516—17. Okt. 1948. Georgia, Chem. Abt. der Agrikul. Station.) HEYNS. 4070

Jean Roche und Marcelle Lafon, *Der Gehalt an Jod, Tyrosin und jodierten Aminosäuren der Gorgonarien, der Mechanismus der Jodierung und die Spezifität dieser Proteine*. Vff. untersuchen das Skleroprotein (Gorgonin) des hornartigen Achsenskelettes der Gorgonarien auf den Geh. an Tyrosin, Mono- u. Dijodtyrosin u. stellen fest, daß der Gesamtgeh. (Tyrosin u. dessen Jodderivate) in den einzelnen Gattungen sehr verschied. ist. Dies spricht für die Existenz verschiedener Gorgonine. Auch der Halogengeh. dieser Proteine ist unterschiedlich. Tyrosinreiche Proteine enthalten viel Jodtyrosine, tyrosinarme wenig. Der Jodgeh. der Gorgonine ist also nicht allein abhängig von der physiolog. Bindung des J (Konzentrierung u. Oxydation von Jodiden), sondern auch von dem Tyrosingeh. der Gorgonine. Die Ggw. von Monojodtyrosin zeigt, daß das J nur langsam u. stufenweise angereichert wird. Die Skleroproteine verschiedener Arten ein u. derselben Gattung (z. B. *Rhipidogorgia*) besitzen sehr verschiedene Mengen an Tyrosin u. dessen Derivaten. Eine genauere Kenntnis der Zus. der Gorgonine wird für die Klassifizierung gewisser Familien der Gorgonarien von Bedeutung sein, die z. Z. auf den weniger genauen morpholog. Unterschieden beruht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1200—02. Okt. 1948. Biochimie générale et comparée, Collège de France.) HANSCHKE. 4070

W. W. Binkley, *Bromierung von Zein*. Während der Titration von Zein in 90%ig. Essigsäure mit Cl in Eisessig nicht zur Bldg. einer definierten Verb. führte u. mit J in Eisessig keine Rk. eintrat, führte die Br-Titration unter Verbrauch von 0,24 g-atom Br pro 100 g Zein zu Bromzein. Mit Ac. ließ sich das sauer reagierende *Bromzeinhydrobromid* (I) fällen, das mit NaOH u. AgNO<sub>3</sub> reagierte u. KJ oxydierte. Das mit 0,25%ig. wss. NaCl gefällte, neutral reagierende Prod. zeigte diese Rkk. nicht u. wurde als *Bromzein* (II) bezeichnet. Von dem 0,20 g-atom Br. enthaltenden I (100 g) reagierten 0,13 g-atom mit NaOH oder AgNO<sub>3</sub>; 0,07 g-atom waren fest gebunden. Bei der Br-Titration der im Zein vorkommenden Aminosäuren reagierten nur *Tyrosin* u. *Histidin*. 100 g I

machten aus KJ eine Jodmenge frei, die 0,037 g-atom labilem Br entsprach. I wird von AgNO<sub>3</sub> oder NaOH vollständig in II umgewandelt. 100 g II enthalten 0,07 g-atom Br. Die Löslichkeitseigg. von I u. II sind ähnlich wie die von Zein, doch zeigen sie im Gegensatz zu diesem nur geringe Neigung zu gelatinieren.

Versuche: *Dibromtyrosinhydrobromid*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>·HBr, aus 100 g Tyrosin u. 40 cm<sup>3</sup> 0,125n Br in Eisessig bei 1std. Rek.-Dauer bei Zimmertemperatur. Der im Vakuum bei 50° erhaltene Rückstand wurde mit kaltem absol. Ac. gewaschen, Kristalle (232 mg), umkrist. aus A.-Ac., F. 213—215° (Z), lösl. in W., A. u. Essigsäure, unlösl. in Äther. — Darst. von *bromiertem Histidin* erfolgte analog, lösl. in W., A. u. Essigsäure, unlösl. in Ac., zers. sich bei Luftzutritt. — *Bromzeinhydrobromid* (I) aus 50 g Zein in 450 cm<sup>3</sup> 90% ig. Essigsäure unter langsamem Zufügen von 10 g Br in 500 Eisessig. Nach 24std. Stehen bei 25° im diffusen Tageslicht unter kräftigem Rühren Eingießen in 7 Liter absol. Ac. u. abfiltrieren. Nach Waschen mit 3—4 Liter Ac. 48std. Trocknen bei 50°. Ausbeute 55 g, lösl. in 90% ig. Essigsäure u. 70% ig. Äthanol. — *Bromzein* (II) aus 50 g Zein wie oben u. Eingießen in 20 Liter 0,25% ig. wss. NaCl unter kräftigem Rühren. Nach Digerieren des Nd. mit 2×20 Liter W. u. Trocknen 47,63 g Ausbeute, lösl. in Essigsäure u. 70% ig. Äthanol. — II aus I durch Lösen in 0,05nNaOH u. Füllen mit 2,5 n-Essigsäure. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2010—12. Juni 1948. Columbus, Ohio, Univ., Chem. Labor.) A. SCHÖBERL. 4070

Rolf Emmrich, *Über die makromolekulare Chemie der Serumproteine*. 3. Mitt. (1. u. 2. vgl. C. 1948. E. 1633.) Harnstoffzusatz hemmt im allgemeinen die TAKATA-Reaktion. Die Wrkg. ist unabhängig von der Konz. des Harnstoffes. Mitunter verstärkte geringe Harnstoffzusätze die TAKATA-Reaktion. Seren, deren TAKATA-Rk. durch m/10 Harnstoffzusatz gehemmt war, zeigen bei Zugabe von m/10 Harnstoff in 3,6% NaCl-statt 0,9% NaCl-Lsg. Verstärkung gegenüber dem Vergleichs-TAKATA. Glukosezugabe führt zu anfänglichen Trübungen, die sich nach mehrstd. Stehen wieder lösen. (Reduktionsdipergierung.) Zugabe von m/50 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. verstärkt die TAKATA-Reaktion. Atebrin verstärkt die TAKATA-Rk. schon in geringer Konzentration. — TAKATA-Rk. u. Flockungsrk. nach GROS gehen häufig parallel, bes. zur Zeit des voll ausgeprägten Krankheitsbildes. Im Heilstadium gibt es einen Zustand schon wieder erhöhter Flockungsgrenzen bei noch positiver TAKATA-Reaktion. — Es ist möglich, durch entsprechende Zusätze „starre“ takatapositive Seren von „aufhellungsfähigen“ takatapositiven Seren zu unterscheiden. — Die Beeinflussung der TAKATA-Rk. durch verschiedene Zusätze geht nicht parallel zur BSG. oder zur WALTMAN-REAKTION. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 242—49. April 1948. Halle/Saale, Univ., Med. Poliklinik.) LANTZSCH. 4070

J. C. Kendrew und M. F. Perutz, *Vergleichende röntgenographische Untersuchung von Hämoglobin fetaler und ausgewachsener Schafe*. Hämoglobin von ausgewachsenen Schafen (I) u. Feten (II) verschied. Alters wird kristallisiert. Die opt. Eigg., Zellenabmessungen u. Raumgruppen der feuchten u. lufttrockenen Kristalle werden bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß das Hämoglobin der II nicht mit dem der I übereinstimmt. Methämoglobin der II, die jünger als 120 Tage sind, krist. in 2 Formen, die sich beide von Methämoglobinkristallen von I unterscheiden. Hämoglobin älterer II krist. schwer; seine Eigg. ähneln denen künstlicher Mischungen von Hämoglobin von I u. junger II. Ein allg. Bild der Strukturunterschiede zwischen dem Hämoglobin von I u. dem der II läßt sich aus den Unterrs. nicht gewinnen. Merkmale eines Unterschiedes in der Mol.-Symmetric zwischen den beiden Proteinen werden angegeben. Es besteht eine deutliche intramol. Schichtung in II-Hämoglobin. Ein neues Verf. der Schrumpfung von Proteinkristallen bei gleichbleibender Feuchtigkeit wird entwickelt u. auf II-Hämoglobinkristalle angewandt; sie gehen durch eine Reihe genau bekannter Siebe. Die D. feuchter Hämoglobinkristalle von I u. II werden gemessen u. zur Best. des „gebundenen W.“ benutzt. Die Menge des „gebundenen W.“ weist dieselbe Größenordnung wie die der Hämoglobinkristalle anderer Spezies auf. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 194. 375—98. 2/9. 1948. 1 Tafel. Cambridge, Univ., Cavendish Labor. and Molteno Institute.) WESLY. 4070

Robert Havemann, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an Methämoglobin*. Für die Oxydation von Hämoglobin zu Methämoglobin (I) wurde aus der p<sub>H</sub>-Abhängigkeit ihres Redoxpotentials (—60 mV je Einheit oberhalb p<sub>H</sub> 6—7) auf die Abspaltung eines H<sup>+</sup> geschlossen. Die aus der Temperaturabhängigkeit des p<sub>H</sub> ermittelte Wärmetönung von ca. 16 kcal stimmt mit der der 3. Hydrolysenstufe von Fe<sup>+++</sup> u. deren Hydrolysenkonstante mit der des Fluorids u. Rhodanids von I überein. Die Geschwindigkeit der Salzbildung von I mit HCN ist p<sub>H</sub>-abhängig. (Forsch. u. Fortschr. 24. 1. Sonderh. 18—19. Nov. 1948. Berlin, Univ.) BLEUMICH. 4070

Annabel Avery und F. L. Munro, *Chemische und elektrophoretische Untersuchungen an nach verschiedenen Methoden hergestelltem Fibrinogen*. Mittels K-Phosphat,  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4$  u. NaCl wurde Fibrinogen gefällt u. jede der drei Fällungen chem. u. elektrophoret untersucht. Nach der chem. Unters. wurde in der Phosphatfällung ein 100%ig. Eiweiß mit Thrombin geronnen erhalten, während durch Ammonsulfatfällung nur 94% u. durch Kochsalzfällung nur 90% zu erhalten waren. Die elektrophoret. Werte stehen zu dem chem. Ergebnis im Gegensatz u. werden auf Verschiebung der Pufferung zurückgeführt. (Arch. Biochemistry 16. 33—38. Jan. 1948.) RAUSCHNING. 4070

H. Lintley, *Die Reaktionsfähigkeit des gebundenen Cystins in Nicht-Wollproteinen*. Vf. unterteilt das Keratincystin in die Fraktionen (A + B) u. (C + D). (A + B) stellt den Thiol-S-Geh. nach Einw. von 30%ig.  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. u. anschließender Hydrolyse dar, wobei B den gegen W. beständigen Thiolanteil, A (Differenz) den labilen Teil ausdrückt. (C + D) ist die gegen  $\text{NaHSO}_3$  indifferente Fraktion, die jedoch mit Alkali gebundene  $\alpha$ -Aminoacrylsäure liefert. Alle Keratine, wie auch alle untersuchten globulären Proteine liefern beide Fraktionen, wobei die Ergebnisse in weiten Grenzen schwanken. Auch die vergleichsweise Best. der Schwefelverteilung u. des Amidostickstoffgeh. läßt keine Gesetzmäßigkeit erkennen. (Biochemic. J. 42. 481—85. 1948.) HANSON. 4070

Joane H. Bowes und R. H. Kenten, *Die Einwirkung von Alkalien auf Kollagen*. Hydrolyse von Säureamidgruppen ist die Hauptrk., wenn man Kollagen (I) mit Alkali bei  $\text{pH}$  13,0 behandelt. Ein kleiner Teil des Arginins wird in Ornithin u. Harnstoff, u. ein noch geringerer Anteil in Citrullin u.  $\text{NH}_3$  umgewandelt. Es kommt zu einem geringen Anwachsen der Gesamtzahl bas. Gruppen u. der Anzahl freier Aminogruppen. — Es hat den Anschein, daß einige Peptidbindungen, an denen Prolin u. Oxyprolin beteiligt sind, aufgespalten werden. Die Oxyaminosäuren, Serin, Threonin u. Oxylysin bleiben unbeeinflusst. Ca. 5% des I werden lösl. gemacht. Durch die Alkalibehandlung wächst das Quellungsvermögen des I. An Häuten, die industriell mit Alkali behandelt werden, finden ähnliche Umwandlungen statt. (Biochem. J. 43. 365—72. 1948. Brit. Leather Manufact. Research Association, London.) H.-J. KOCH-Berlin. 4070

Joane H. Bowes und R. H. Kenten, *Die Aminosäurezusammensetzung und Titrationskurve des Kollagens*. Kollagen wurde mit einem Minimum an chem. Einw. aus Ochsenhaut dargestellt. Folgende Werte wurden analyt. bestimmt: 18,6% Gesamt-N (I), 0,46% Amino-N, 0,66% Amid-N (II), 10,0% Glutaminsäure (III), 5,5% Asparaginsäure (IV), 0,7% Methionin (angegeben als Aminosäurereste). Die Werte für I u. II sind höher als die bisher angegebenen. Der Geh. an III u. IV wurde nahezu doppelt so hoch gefunden wie von DAKIN 1920 für Gelatine. Die titrierbaren Gruppen wurden durch potentiometr. Titration unter Anwendung der Glaselektrode ermittelt. Die Werte stimmen mit den durch direkte chem. Analyse erhaltenen überein u. zeigen, daß die Seitengruppen der bas. u. sauren Aminosäuren frei sind u. daß die Zahl der Endgruppen gering ist. Das aus der Aminosäurezus. berechnete Mindestmol.-Gew. beträgt 39000 u. das mittlere Mol.-Gew. der Bausteine 92,6. Die Anzahl der Aminosäurereste pro Mol. beträgt 421, von denen 419 identifiziert worden sind. Es ist daher unwahrscheinlich, daß noch weitere Aminosäuren in nennenswerter Menge im Kollagen gefunden werden. (Biochem. J. 43. 358—65. 1948. Brit. Leather Manufact. Research Association, London.) H.-J. KOCH-Berlin. 4070

S. M. Partridge, *Die Chemie der Bindegewebe*. 1. Mitt. *Der Bindungszustand der Chondroitinschwefelsäure im Knorpel*. Die interzelluläre Substanz des Rindernasenknorpels ist fast ausschließlich aus Kollagen (I) u. Chondroitinschwefelsäure (II) zusammengesetzt. Aus getrocknetem Knorpelpulver kann nach kurzer Behandlung mit W. von 60—70° ein lösl. Mucoid (III) extrahiert werden. Die hierfür erforderliche Temp. ist geringer bei Ggw. von anorgan. Salzen, Alkalien u. Formamid. Die Bedingungen, die für eine gute Ausbeute erforderlich sind, sind ganz allg. dieselben, welche die therm. Kontraktion von I verursachen. III enthält II u. ein Protein (IV), welches durch Abbau aus I entstanden ist. Wenn es unter den niedrigst möglichen Temp.-Bedingungen hergestellt wurde, verhält sich III im Elektrophorese-App. nach TISELIUS wie ein Gleichgewichtsgemisch von II, IV u. einem Komplex aus beiden. Die Vereinigung von II mit IV zum III erfolgt im  $\text{pH}$ -Bereich von 5—9, innerhalb dessen sowohl II als auch IV negativ geladen sind. Die Komplexbldg. ist verschied. von der Salzbldg., die bekanntlich unterhalb  $\text{pH}$  4,85 stattfindet. Beim weiteren Erhitzen verliert III seine Fähigkeit zur Komplexbldg. u. erleidet eine rasche Abnahme der Viskosität. Vf. diskutiert die Bedeutung solcher Komplexbldg. im intakten Gewebe u. nimmt an, daß II eine wichtige Rolle für die Einordnung von I bei der Entw. des Bindegewebes spielt. (Biochem. J. 43. 387—97. 1948. Univ. Cambridge.) H.-J. KOCH-Berlin. 4070

Louis A. Kazal, Daniel S. Spicer und Rose A. Brahinsky, *Isolierung eines kristallinen Proteins mit Trypsininhibitor und antikoagulierenden Eigenschaften aus Pankreas*. Ein krist. Protein mit *Trypsininhibitor* u. antikoagulierenden Eig. wurde aus gefrorenem Pankreas durch Behandlung mit Säure u. A. erhalten. Es wurde durch 31%ig. Sättigung mit NaCl gefällt u. durch Fraktionierung zwischen 15 u. 31% NaCl vom Insulin getrennt. Die Substanz wurde durch Versetzen der wss. Lsg. mit A. bis zu 90% gefällt. Diese Fraktion mit der Aktivität von 21,5 Sek./mg konnte aus 2,5%ig. wss. *Trichloressigsäure* bei  $p_{\text{H}}$  3,25 u. 5° in Kristallnadeln erhalten werden. Es handelt sich nicht um dasselbe Prod., welches von KUNITZ u. NORTHROP erhalten wurde. Elektrophoret. Unterss. zeigten die Anwesenheit von 3 Bestandteilen in der krist. Substanz. Die Aktivität des krist. Prod. beträgt 47,6 Sek./mg. Es inhibiert sowohl die Wrkg. des *Thrombins* als auch die des *Trypsins*. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3034—40. Sept. 1948. Glenolden, Pa.) H.-J. KOCUR-Berlin. 4070

A. Distèche, *Untersuchung der Fällungsbedingungen und der Kristallisation von Muskelproteinen der Myogengruppe*. Vf. untersucht die Bedingungen der frakt. Proteinfällung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bei konstanter Ionenstärke, aber wechselndem  $p_{\text{H}}$ . Nach dem jeweiligen Abzentrifugieren des Präzipitats bestimmt er den relativen Proteingeh. der Restlsg. refraktiometr. u. erhält charakterist. Löslichkeitskurven. In nach BARANOWSKI bereitetem Kaninchenmuskelextrakt fand er so 8 Minima, entsprechend den I. P. von 8 verschied. Proteinfractionen bei  $p_{\text{H}}$  5,59 (I); 5,71; 5,83 (II); 5,95; 6,00 (III); 6,07; 6,52; 6,70, von denen I, II u. III krist. erhalten wurden. II wurde auf Grund seiner Kristallform als die von WARBURG u. CHRISTIAN aus Rattenmuskel dargestellte Aldolase erkannt u. hatte gegenüber Hexosediphosphat eine Wirksamkeit von 2508—2700. Elektrophoret. Nachprüfung obiger Ergebnisse ergab im Gesamtextrakt nur teilweise Übereinstimmung infolge der z. T. sehr wenig unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten. Mit Sicherheit wurde II in der I-Bande erkannt. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 265—77. Aug. 1948. Liège, Univ., Fac. des Sciences, Labor. de Biol. gén.) HANSON. 4070

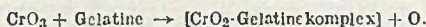
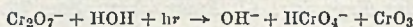
Olle Snellman und Thomas Erdős, *Eine elektronenmikroskopische Studie über Myosin. Aktin und Aktomyosin*. Es wird gezeigt (10 elektronenmikroskop. Abbildungen), daß Myosin-Moll. Fäden bilden können, wenn keine hohen Salzkonz. benutzt werden. In anderen Fällen bildet Myosin einen Eiweißfilm. Die Fibrillen von F-Aktin können sehr dünne Blätter bilden, wenn die Polymerisation in Abwesenheit von etwas  $\text{MgCl}_2$  erfolgt. Synthet. Aktomyosin besteht aus langen, oft miteinander verknäuelten Fäden, die dicker sind als die Myosinfäden. Aktomyosinfäden kontrahieren mit Adenosintriphosphat zu strukturlosen Gelhäufchen; es wurden jedoch auch Fäden beobachtet, die nicht kontrahieren. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 660—67. Dez. 1948. Upsala, Univ., Inst. of Physic. Chem.) WOLFGANG WALTER. 4070

Francis Binkley, *Strömungsdoppelbrechung von Myosinpräparaten*. Bei der Unters. der Strömungsdoppelbrechung in einer App., die der von EDSALL u. Mitarbeitern angegebenen (C. 1946. I. 857) ähnlich war, wurde für einheitliches krist. Myosin bei Geschwindigkeiten von 1600 R. P. M. ein Extinktionswinkel von 22° ermittelt. Actinfasern aus rohem Actomyosin oder acetongetrocknetem Muskel orientieren sich bei Geschwindigkeiten von 100 R. P. M. parallel zur opt. Achse. Bei einer Mischung von krist. Myosin u. Actinfasern im Verhältnis 3:1 änderte sich die Extinktion von 35° auf 12° (bei 300 R. P. M.). Erhöhung des Myosin-Actin-Verhältnisses auf 1 u. darüber verursachte völlige Orientierung. Bei kleinen Actinmengen wurde bei hohen Geschwindigkeiten eine Extinktion von 12° gefunden. Actomyosin aus Muskel besaß eine Extinktion von 12° (300 R. P. M.). Der Zuwachs an Strömungsdoppelbrechung scheint mit dem Actingeh. verknüpft zu sein. Das n. Verhältnis in dem Actomyosinkomplex dürfte etwa 3 Teile Myosin auf 1 Teil Actin betragen. Adenosintriphosphat verringert die Strömungsdoppelbrechung vom krist. Myosin u. Actomyosin, aber nicht von Actin. (J. biol. Chemistry 174. 385—86. Mai 1948. Salt Lake City, Univ., School of Medicine.) A. SCHÖBERL. 4070

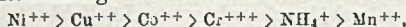
J. Lessiau, R. Cerf und M. Machebeuf, *Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung einer Kupfereiwweißverbindung, aus der das Metall durch Dialyse in Gegenwart von Cyanid entfernt wird*. Durch die nach Zugabe von Cu auftretenden Löslichkeitsänderungen kann man die einzelnen Eiweißfraktionen gut trennen. Das Cu wird durch Cyanid entfernt. Durch Änderungen der Strömungsdoppelbrechung werden Veränderungen des Eiweißmol. untersucht. An *Pferdeserumalbumin*, das gemäß elektrophoret. Unters. nur 7,7%  $\alpha$ -Globulin enthält, wurde die Strömungsdoppelbrechung nach Zusatz verschied. Cu-Hydrate untersucht. Die Proteinlsg. 2% wurde 24 Std. mit Cu zusammengebracht u. der Cu-Hydrat-Überschuß durch Zentrifugieren entfernt. Nach Zusatz von 6% KCN-Lsg. wurde die Cu-Eiwweißverbindung gegen Karbonat/Bi-

karbonat bei  $p_{\text{H}}$  8,65 der Dialyse unterzogen. Der Puffer wurde oft gewechselt. Dialysendauer 5 Tage. Cu erzeugt keine Doppelbrechung, dagegen die Zugabe von Cyanid. Die Strömungsgeschwindigkeit hat nur geringen Einfl. auf die Doppelbrechung. Der Prozentsatz der Verunreinigungen steigt nach dem Cyanidzusatz je nach dem  $p_{\text{H}}$  stark bis 33,2% an, also wird das Eiweiß durch diesen sehr verändert. Der größere Teil des Serumweiß ist noch nach der Entfernung des Cu durch Cyanid kristallisationsfähig. (Ann. Inst. Pasteur 74. 341—44. April 1948.) MEYER-DÖRING. 4070

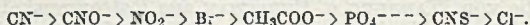
Smiljko Ašperger, *Die Kinetik der photochemischen Oxydation von Bichromatgelatine*. Die Geschwindigkeit der photochem. Oxydation von trockener Bichromatgelatine kann mittels photoelektr. Extinktionsmessungen ihrer braunen Rk.-Prodd. bestimmt werden. Für den Rk.-Mechanismus wird folgende Formulierung angegeben:



Maximale Oxydationsgeschwindigkeit, wenn das  $p_{\text{H}}$  der Bichromatgelatineslg. dem isoelekt. Punkt der Gelatine entspricht. Gewisse Kationen vermindern die Rk.-Geschwindigkeit in der Reihenfolge



während  $\text{CoCl}_2$  in optimaler Konz. die Rk.-Geschwindigkeit beschleunigt, wobei der blaue Komplex  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$  wirksam ist. Für die Anionen wurde folgende Reihenfolge festgestellt:



Cyanide u. Cyanate stoppen die Oxydation in Konz. von  $10^{-5}$  Mol/cm<sup>3</sup> nahezu vollständig. Organ. Inhibitoren u. Redoxfarbstoffe bleiben in ihrer Stoppwirkung weit hinter den genannten anorgan. Stoffen zurück (nach engl. Auszug referiert.). Archiv Kemiju [Arch. Chim.] 20. 46—60. 1948. Zagreb, Chem. Inst. der Fakultät für Pharmazie.) W. GÜNTHER. 4070

J. Masson Gulland und D. O. Jordan, *Struktur der Heferibonucleinsäure*. Auf Grund theoret. Überlegungen schließen Vff. aus veröffentlichten elektrometr. Titrationskurven auf die Anwesenheit von sek. Phosphorsäuregruppen in der Heferibonucleinsäure, von denen eine zusammen mit 3 prim. Phosphorsäure-, 3 Amino- u. 2 Purin-Pyrimidin-, „hydroxyl“-Gruppen auf je 4 P-Atome in Rechnung zu setzen sind. Besser als solche mit Pyrophosphatgruppen u. Ätherbindungen werden die von FLETCHER, GULLAND u. JORDAN (C. 1945. I. 555) vorgeschlagenen Formeln (mit der Annahme einer Phosphorsäureesterbindung als wichtigster internucleotidischer Bindung) dieser Tatsache gerecht. Die ihnen entgegenstehenden Befunde von ZITTLE (J. biol. Chemistry 166. [1946.] 491) können z. Zt. nicht erklärt werden, sie genügen jedoch nicht, die für diese Formeln sprechenden experimentellen Beweise zu entkräften. (Nature [London] 161. 561—62. 10/4. 1948. Nottingham, Univ. Coll.) G. ÅNDERS. 4090

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

John B. Jepson, *Die Technik der Biochemie*. Kurze Übersicht über die bei biochem. Unterss. angewandten Methoden. Besprochen werden u. a. Isolierung, Identifizierung, Analyse u. biolog. Nachw., Unters. dynam. Stoffwechselsysteme, Verwendung radioakt. Isotope, Beschreibung der modernen Warburg-Manometertechnik u. ihrer Anwendung für das Studium verschied. biochem. Probleme. (Chem. Products chem. News 11. 128—31. Aug. 202—08. Okt. 1948. London, Middlesex, Hosp., Courtauld Inst. of Biochem.) SCHORMÜLLER. 4100

Otmar von Verschuer, *Die Wirkung von Genen und Parasiten im Körper des Menschen*. Es wird der Nachw. erbracht, daß gleiche Vorgänge im biol. Geschehen durch bestimmte Gene hervorgerufen werden. Hierzu gehören die auf Erbanlagen zurückzuführenden verschied. Blutgruppen. Im 1. oder 2. Lebensjahr bilden sich bei Kindern bereits die Isoagglutinine. Von KÜHN u. DANDEL ist die Entstehung bestimmter Fermente auf diese zurückzuführen. BUTENANDT hat bewiesen, daß das durch Gernermente aus Tryptophan aufgebaute Kynurenin als Baustein für bestimmte Pigmente benutzt wird. Ähnlich ist es, mit den durch Gameten erzeugten Geschlechtsstoffen. Allerg. Erscheinungen, sowie erworbene Immunität sind ebenfalls Erbmerkmale. Gene u. Viren sind Merkmalsträger, die über das biol. Geschehen in der Zelle entscheiden. (BUTENANDT.) Daß der Wirtsorganismus gegenüber bestimmten Parasiten empfänglicher oder resistenter ist, geschieht infolge spezif. Erbanlagen, ebenso sind physiol.

Vorgänge bei parasitären Krankheiten auf die Wrkg. bestimmter Gene zurückzuführen. 3 Tabellen, 5 Abb., Literatur. (Ärztl. Forsch. 2. 378—88. 25/10. 1948. Preuss. Akademie d. Wissenschaften.) GLIMM. 4130

Ernst Waldschmidt-Leitz, Ellice McDonald (und Mitarbeiter), *Über die Enzyme in Tumoren. Experimenteller Teil.* Es wurden 2 transplantable Rattentumoren verwendet: *Philadelphia-Sarkom* 1, ein Fibrosarkom u. das *Walker-Carcinom* 256. Beide Tumoren unterscheiden sich biol. wie histolog. in verschied. Hinsicht. Von beiden Tumoren sind ausführliche histolog. Einzelheiten der Struktur angeben. Von den Enzymen wurden untersucht: die *proteolyt. Enzyme, Arginase, Purin-Desamidase, Phosphatase* u. *Katalase*. (J. Franklin Inst. 245. 535—40. Juni 1948.) HOENADEL. 4160

Tage Kemp, *Erblichkeit bei Krebs. Klinische und experimentelle Untersuchungen.* Vf. gibt ein neues Schema zur Genese des malignen neoplast. Wachstums. (Acta pathol. microbiol. scand. 25. 19—25. 1948. Copenhagen, Univ., Inst. for Human Genetics.) REISS. 4160

Alberte Pullman, *Elektronenstruktur und cancerogenes Vermögen der Derivate des 4-Aminostilbens.* 4-Aminostilben (I) besitzt cancerogene Wrkg. u. scheint zwischen den cancerogen wirkenden KW-stoffen u. den Azokörpern zu stehen. Die Elektronenladungen der beiden Benzolkerne von I sind zwar verschied. (die des substituierten Kernes ist gegenüber der der nicht substituierten stark gestiegen), jedoch ist dieser für diese Art von Verbb. charakterist. Befund nicht für die cancerogene Eig. von I verantwortlich. Entscheidend ist die Ladungsgröße der mittleren Äthylengruppe. Vf. glaubt in der trans-Konfiguration u. der Zerstörung der cancerogenen Eigg. durch Hydrierung der Äthylbindung oder Einführung von Substituenten an den Enden des Mol. oder der Erhöhung der cancerogenen Wrkg. durch ortho- bzw. para-Substitution in bezug auf die CH=CH-Gruppe, Stützen für ihre Theorie zu sehen. Es ist auch möglich, daß in ähnlichen cancerogenen Verbb. andere akt. Zentren auftreten können. Gleichzeitige Einführung eines Substituenten in p-Stellung zur NH<sub>2</sub>-Gruppe von I vernichtet die cancerogene Wrkg., wahrscheinlich durch Schwächung der Resonanz der Benzolringe. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 486—88. 9/2. 1948.) GRAU. 4160

K. Garay und G. Berencsi, *Der Einfluß von Ultraschallwellen auf Benzpyren.* Benzpyren (I) wurde durch Ultraschallbestrahlung (Garay-Oscillator, 300 kHz Frequenz, Hochfrequenzintensität 450 mA, 13,0 kV, Bestrahlungsdauer 60 Min.) in W. gelöst u. Kaninchen sowie Mäusen intravenös injiziert (3,0 bzw. 0,10 cm<sup>3</sup> einer Lsg. von 0,10 g I in 5 cm<sup>3</sup> W.). In keinem Fall wurde eine carcinogene Wrkg. beobachtet. (Experientia [Basel] 4. 272—73. 15/7. 1948. Budapest, Univ., Inst. of Gen. Pathol.) SCHORMÜLLER. 4160

—, *Eine Untersuchung über die Wirkung von H 11 auf die Behandlung des Krebses.* Substanz H 11, aus Harn von Männern isoliert, ist sowohl beim Menschen, wie auch bei verschied. Mäuseimpftumoren im Tierexperiment nach sehr gründlichen Unters. völlig unwirksam. (Brit. med. J. 1948. II. 701—08. 16/10.) MEYER-DÖRING. 4160

—, *Folsäurederivate und ihre Eignung als Krebsheilmittel.* Bericht über Verss. mit dem in den LEDERLE-LABORATORIEN (New York) synthetisierten MOWAT u. Mitarbeiter, C. 1950. I. 1363) *pteroyl-γ-glutamylglutaminsauren Na* (*Diophterin*) u. dem *pteroyl-γ-glutamyl-γ-glutamylglutaminsauren Na* (*Teropterin*), Derivv. der Folsäure (*Vitamin Bc*), an Krebskranken nach einem Gutachten des Council on Pharmacy and Chemistry (J. Amer. med. Assoc. 137. [1948.] 699). Danach war eine gute analget. Wrkg., nicht aber bisher ein Einfl. auf die Tumoren u. ihre Metastasen feststellbar. In 81,1% der Fälle konnte ein solcher nicht beobachtet werden, bei 13,1% konnte zwar ein Rückgang festgestellt werden, doch war bei diesen Patienten gleichzeitig Röntgen- u. Radiumbehandlung angewandt worden, u. ihre Besserung muß möglicherweise dieser zugeschrieben werden. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 86. 637—39. 11/9. 1948.)

DANN. 4160

J. Arneht, *Über Urethan- und Röntgeneinwirkung bei der Leukämie. Leukämie-theorien.* Die Auffassung der Urethan-(I)-Wrkg. bei Leukämien als Mitosestörung (Bldg., Hemmung, Schädigung) läßt sich nicht mit allen Befunden in Einklang bringen u. führt Vf. zur Annahme, daß sich die I- u. Röntgenwrkg. bei der Leukämie nicht direkt auf die Leuco-, Erythro- u. Thrombocyten erstreckt, sondern im Sinne einer aetiolog. Therapie über ein belebtes Virus erfolgt. Das Versagen der I-Behandlung bei akuten Fällen, das meist gute Ansprechen chron. Fälle, das schließlich Refraktärwerden, die Wrkg. kleiner Dosen, die ungleichmäßige Wrkg. auf verschied. Blutzellen u. die schlechte Wrkg. bei vorausgegangener Bestrahlung werden mit Differenzen in Virulenz, Empfindlichkeit, Resistenz u. der Hauptbrutstätten erklärt. (Ärztl. Wschr. 3. 297—99. 30/5. 1948. Münster.) LANGECKER. 4160

E<sub>2</sub>. Enzymologie. Gärung.

Henry Borsook, Clara L. Deasy, A. J. Haagen-Smit, Geoffrey Keighley und Peter H. Lowy, *Der Abbau von l-Lysin im Homogenisat von Meerschweinchenleber: Bildung von α-Aminoadipinsäure*. Die Synth. u. Abbau von Lysin (I), welches mit C<sup>14</sup> in ε-Stellung gezeichnet war, u. von α-Aminoadipinsäure (II) werden beschrieben. — Mit C<sup>14</sup> gezeichnetes KCN wurde mit ungezeichnetem KCN in W. u. absol. A. gelöst, mit 6nHCl bei 0° auf p<sub>H</sub> 10,8 eingestellt, die Lsg. mit Trimethylenchlorbromid 5 1/2 Std. unter Rückfluß erhitzt, nach Köhlen mit W. versetzt u. die untere Schicht nach Waschen mit 16%ig. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. u. W. getrocknet u. im Vakuum destilliert. Das bei 89—93° u. 24 mm übergelende Prod. wurde nach FISCHER u. WEIGER [1902.] weiterbehandelt. — Einer Lsg. von Na in absol. A. wurde Diäthylmalonat (III) zugesetzt, dann eine Mischung von III u. Chlorbutyronitril, nochmals III u. das Ganze verschlossen 15 Std. auf 95—98° erhitzt. W.-Dampfdest., Extraktion mit Ae., Trocknen über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Filtrieren u. Destillieren, Kp.<sub>7,5</sub> 128—131°. Das gebildete Diäthyl-(3-cyan-n-propyl)-malonat wurde mit Äthylnitrit bei 0° einer Lsg. von Na-Äthylat zugegeben, nach 21 Std. bei —15° bis —10° der A. im Vakuum bei Zimmertemp. entfernt, der Rückstand in W. gelöst, mit Ae. extrahiert u. der Ae. mit W. gewaschen. Die wss. Lsg. wurde unter Eiskühlung mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, mit Ae. extrahiert, das Lösungsm. entfernt u. im Vakuum getrocknet. Der Ester krist. in 90,5%ig. Ausbeute. Das entstandene 2-Oximido-5-cyanvalerat wurde in absol. A. gelöst, Na zugegeben, W. zugesetzt u. 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Ansäuern mit 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt, das Filtrat im Vakuum eingengt, nach Entfernen des A. mit Ba(OH) phenolphthaleinalkal. gemacht, gekocht u. das Ba-Sulfat entfernt. Die Ba-freie, eingengte Lsg. wurde in A. aufgenommen, 5%ig. alkoh. Pikrinsäurelsg. zugegeben, über Nacht bei 0° gelassen, u. das Lysin-pikrat in 26%ig. Ausbeute erhalten. Das Dihydrochlorid von I wurde durch Lösen in heißem W., Zugabe von konz. HCl u. Extraktion der Pikrinsäure mit Ae. dargestellt. Die Darst. der d- u. l-Form des Lysins wurde nach der Carbobenzoxy-anilinpapainmeth. nach BERGMANN durchgeführt: Das Dihydrochlorid von d.l-I wurde in 2nNaOH gelöst, der gekühlten Lsg. Carbobenzoxychlorid u. 4nNaOH zugesetzt, mit Ae. extrahiert u. nach Ansäuern der wss. Phase Carbobenzoxy-I in Ae. aufgenommen; F. 100—103°. — Diese d.l-Verb. wurde in NaOH gelöst, Anilin, 0,3%ig. wss. Lsg. von Cysteinhydrochlorid, Citratpuffer p<sub>H</sub> 5,0, W. u. wss. Papainlsg. zugegeben, 19 Std. bei 40° inkubiert u. das gebildete l-Anilid untersucht; F. 121—122°, C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. — Zur Darst. von l-I-Dihydrochlorid wurde das Anilid mit 6nHCl 2 Std. unter Rückfluß gekocht, nach W.-Zugabe mit AgO alkal. gemacht, filtriert u. das Filtrat mit Ae. extrahiert. Die wss. Phase wurde im Vakuum eingengt, mit HCl angesäuert, im Vakuum getrocknet u. das gebildete Dihydrochlorid von l-I untersucht; [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> +15,95° in W.; c = 5,46. Die entsprechende Verb. von d-I wurde aus dem Filtrat des l-Anilids dargestellt. Das Filtrat wurde mit Papain 5 Tage bei 40° inkubiert, die d- u. l-Anilide entfernt, das Filtrat mit HCl angesäuert, mit Ae. extrahiert, das entstandene Carboxy-d-I mit 6nHCl 2 Std. unter Rückfluß gekocht, nach Ae.-Extraktion die wss. Phase eingedampft u. das Dihydrochlorid von d-I untersucht. [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> —13,5° in W.; c = 4,47. Gesamtausbeute von d- u. l-I betrug, berechnet auf KCN, 6%. — dl-α-Aminoadipinsäure wurde nach einer modifizierten Meth. nach SÖRENSEN dargestellt. Chlorbutyronitril u. Diäthylnatriumphthalimidomalonat wurden bei 160—165° unter Rückfluß erhitzt, nach 4 Std. das überschüssige Nitril durch Wasserdampfdest. entfernt, der Rückstand in der Kälte gewaschen, getrocknet, in absol. A. auf dem W.-Bad unter Rückfluß erhitzt, konz. HCl zugesetzt, filtriert u. evaporiert. Der Rückstand wurde in W. gelöst, II durch Zugabe von 5nNH<sub>3</sub>OH bis zum p<sub>H</sub> 3,1 präcipitiert, u. II wie beschrieben in die d- u. l-Form zerlegt. Carbobenzoxy-dl-II: C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N; Carbobenzoxy-l-II-Anilid: C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 170—171°. — F. von l-II war 205° (Zers.), [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> —33,9 (in 6nHCl; c<sub>0</sub> = 5,49. Für die biol. Vers. wurde Leberhomogenisat in einer Salzmischung 0,123 (Mol.) NaCl, 0,0128 Na<sub>3</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,005 KCl, 0,0033 MgSO<sub>4</sub>, p<sub>H</sub> 7,5, mit einer Mischung von Aminosäuren, Endkonz. 1,2%, u. 0,01 m α-Ketoglutarinsäure zusammengegeben, 6 Std. bei 38° inkubiert, das p<sub>H</sub> auf 5,0 gebracht u. nach Erhitzen im kochenden W.-Bad filtriert u. die Nichtproteinfraktion auf Radioaktivität (RA) untersucht. Durch Papierechromatographie wurde festgestellt, daß die RA. auf I u. II begrenzt war. Zur Trennung dieser Verbb. wurde mit LLOYD's Reagens chromatographiert: Das eiweißfreie Filtrat wurde mit 20%ig. HCl gekocht, HCl abdest., das Hydrolysat auf LLOYD-Reagens chromatographiert u. die Fraktion, welche die Aminosäuren außer den Basen enthielt, u. RA. aufwies, eingedampft, mit Ae. extrahiert, der Rückstand in W. aufgenommen u. mit Kohle entfärbt. Nach Ba(OH)<sub>2</sub>-Zusatz bis p<sub>H</sub> 6,0 war der Hauptteil der RA. in der Lösung. Erst nach Zusatz von A. bis zur Konz. von 95% ergab die gesamte Aktivität im Ba-Präcipitat. Nach Entfernen des Ba wurde konz. HCl dem



Filtrat zugegeben u. die RA. der nach Abdunsten entstandenen Kristalle bestimmt. Da die Mutterlauge über das 10-fache der RA. enthält, wurde die Mutterlauge zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 0,1nHCl gelöst, mit Ba(OH)<sub>2</sub> phenolphthaleinalkal. gemacht, A. bis zur Konz. von 75% zugegeben, das Ba des Präcipitats entfernt u. der Rückstand in 0,1nHCl gelöst. Nach Animpfen mit II-Kristallen u. langsamem Abdunsten der Lsg., p<sub>H</sub> 3,1, krist. II aus. C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, F. 204—205° (Zers.). — Vff. konnten feststellen, daß aus I-I im Homogenisat von Meerschweinchenleber II gebildet wird. d-I ist unwirksam. Zwischen p<sub>H</sub> 7,5 u. 9,0 verläuft die Rk. am schnellsten bei p<sub>H</sub> 7,5. Die katalyt. Aktivität des Homogenisats wird durch Kochen zerstört. II kann von Glutaminsäure durch Chromatographie mit Stärke getrennt werden. (J. biol. Chemistry 176. 1383—93. Dez. 1948. Pasadena, California Inst. of Technol., Kerechhoff Labor. of Biol.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4210

Henry Borsook, Clara L. Deasy, A. J. Haagen-Smit, Geoffrey Keighley und Peter H. Lowy, *Der Abbau von α-Aminoacidsäure im Homogenisat von Meerschweinchenleber*. Der Stoffwechsel von α-Aminoacidsäure (I), welche beim Lysinabbau gebildet wird, wurde mit in ε-Stellung gezeichneter I untersucht. Synth. von I wie in vorhergehender Arbeit beschrieben. Zur Darst. von α-Ketoacidsäure (II) wurde nach LOCQUIN u. ЕЛОХОУ [1927.] das Diäthylglutarat dargestellt, aus diesem nach GAULT [1912.] das Triäthyl-2-oxaloglutarat. Letztere Verb. wurde mit HCl decarboxyliert, nach Abdampfen der HCl im Vakuum setzte spontan Kristallisation ein. Das gereinigte Produkt C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> hatte einen F. von 124°, Analyse: C: 45,12; H: 5,04. — Inkubation bei 38° für 6 Std. bei p<sub>H</sub> 7,4; der Ansatz bestand aus Leberhomogenisat von Meerschweinchen u. einer Salzlsg., welche ungezeichnete u. gezeichnete I im Verhältnis 1:1 enthielt. Enteiweißen durch Kochen bei p<sub>H</sub> 5,0. Das Filtrat wurde mit Kohle behandelt, mit HCl angesäuert, mit Ae. extrahiert, der Ae.-Rückstand in W. aufgenommen u. ungezeichnete I u. Phenylhydrazinhydrochlorid, in W. gelöst, zugegeben. Die Kristalle, welche durch Umkristallisieren gereinigt wurden, wurden auf Radioaktivität untersucht. — Der Nachweis der Bldg. von Glutarsäure (III) wurde auf ähnliche Weise wie oben erbracht: Der Ae.-Rückstand (s. o.) wurde mit ungezeichneter III in W. aufgenommen, die Mischung mit gesätt. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. auf p<sub>H</sub> 9,0 gebracht, 95% A. zugegeben u. das Präcipitat von Ba-Glutaratpentahydrat bei 100° getrocknet. Nach Reinigung des Ba-Salzes wurden 11% der zugesetzten III gefunden; der Ba-Geh. betrug auf W.-freier Basis 51,4%. — Vff. konnten damit nachweisen, daß im Homogenisat von Meerschweinchenleber I oxydativ desaminiert wird; die dabei entstandene II wird oxydativ zu III decarboxyliert. Die Desaminierung von I erfolgt bedeutend langsamer als die Bldg. von I aus Lysin, während die Decarboxylierung von II schneller vorstatten geht als die Desaminierung von I. (J. biol. Chemistry 176. 1395—1400. Dez. 1948.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4210

Theodore Winnick, Felix Friedberg und David M. Greenberg, *Die Verwendung von markiertem Glykokoll bei dem Vorgang des Einbaues von Aminosäuren in das Protein von Leberhomogenat*. Glykokoll (I), das mit C<sup>14</sup> in der CO<sub>2</sub>-Gruppe markiert ist, wird bei Inkubation mit zellfreiem Rattenleberhomogenat bei 37° u. Ggw. von O<sub>2</sub> in das Leberprotein eingebaut. Bei diesem Prozeß zeigen die unlösl. Teile des Homogenats die stärkste enzymat. Wirkung. Die Größe des I-Einbaues ist von der I-Konz., Reaktionszeit u. dem p<sub>H</sub> des Mediums abhängig. Die I-Aufnahme wird durch Hitze, Cyanide, Azide u. O<sub>2</sub>-Ausschluß gehemmt; sie wird durch einige anorgan. Ionen, bes. Ca, gefördert. Der Einfl. einiger untersuchter organ. Verbb. ist gering. (J. biol. Chemistry 175. 117—26. Aug. 1948. Berkeley, Univ. of California, Med. School, Div. of Biochem.)

FERNHOLZ. 4210

Theodore Winnick, Ingrid Moring-Claesson und David M. Greenberg, *Verteilung von radioaktivem Kohlenstoff zwischen den Aminosäuren des Proteins von Leberhomogenat nach Aufnahme-Versuchen mit markiertem Glykokoll*. Nach Inkubation von Leberhomogenat mit radioakt. Glykokoll (I), das in der Methylgruppe <sup>14</sup>C enthält, werden einzelne Aminosäuren aus dem hydrolysierten Leberprotein isoliert, wobei die entsprechenden inakt. Aminosäuren als Träger dienen. Nur ca. 10% der eingesetzten Radioaktivität werden in I wiedergefunden, während 60% des <sup>14</sup>C in der α-Stellung des aus I gebildeten Serins eingebaut sind. Glutaminsäure, Asparaginsäure u. Arginin enthalten wenig u. Alanin enthält kein <sup>14</sup>C. (J. biol. Chemistry 175. 127—32. Aug. 1948. Berkeley, Univ. of California, Med. School, Div. of Biochem.)

FERNHOLZ. 4210

E. Werle und K. Koebe, *Über den Abbau von Nicotin und Nicotyrin durch Lebergewebe*. Die Hauptmenge des dem tier. Organismus zugeführten Nicotins (I) wird, vorzugsweise in der Leber, oxydiert u. zwar durch ein O<sub>2</sub>-aktivierendes Schwermetallezym. Vff. nehmen an, daß dabei zunächst durch Dehydrierung des Pyrrolidinringes Nicotyrin (II) entsteht, das dann weiter zu bisher nicht faßbaren Stoffen abgebaut wird.

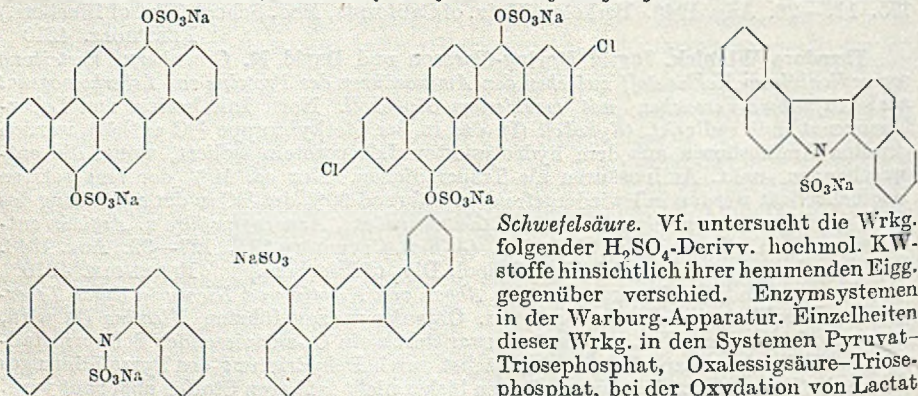
Verss. über das Verh. von II gegen Leberschnitte stützen diese Ansicht. — Beim Abbau von I durch Meerschweinchenleber kann O<sub>2</sub> nicht durch Methylenblau ersetzt werden; CO hemmt den Abbau um 15—23%. Quantitative Best. von II nach KÖNIG mit der Farbkr. durch Bromcyan-Anilin oder durch Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure. I u. II lassen sich so nicht nebeneinander bestimmen. (Liebigs Ann. Chem. 562. 60—66. 11/4. 1949. München, Univ., Chirurg.-Klin. Inst.) ERXLBEN. 4210

Bruno Mendel, Rosemary D. Hawkins und Margaret Nishikawara, *Cholinesterase-Spiegel in Plasma und Geweben*. Da Acetyl- $\beta$ -methylcholin von der wahren Cholinesterase, (I), Benzoylcholin dagegen von der Pseudo-I hydrolysiert wird (vgl. C. 1944. II. 650) gelingt es leicht die Aktivität der beiden Fermente im Plasma oder in Geweben nebeneinander zu bestimmen. Änderungen in dem Plasmaspiegel der Pseudo-I ist nicht mit einer entsprechenden Änderung der anderen I verbunden. Ebensovwenig entspricht der Geh. an wahrer I im Plasma dem Geh. dieses Enzyms in Hirn u. Muskel. Aus der Konz. der beiden Fermente im Plasma darf daher in patholog. Fällen nicht auf den Geh. an wahrer I in den Geweben geschlossen werden. (Amer. J. Physiol. 154. 495—98. 1/9. 1948. Toronto, Univ., Banting and Best Dep. of Med. Res.) v. PECHMANN. 4210

Jean Courtois und Constantin Anagnostopoulos, *Wirkung einiger komplexbildenden Mineralsäuren auf Phosphatasen*. Komplexbildende Mineralsäuren, wie Molybdänsäure, vermögen Phosphatasen (I) zu hemmen. Vff. fanden ähnlich hemmende Wrkg. für alkal. I (p<sub>H</sub> 8,4) der Leber u. Niere des Hundes bei Phosphormolybdän-, Wolfram- u. Phosphorwolframsäure, wobei Konz. von  $1 \cdot 10^{-3}$  mol. zu mehr als 20% hemmend wirken. Etwa 10mal stärker hemmen Metavanadinsäure u. Uranylacetat. Säure I der Type II (p<sub>H</sub> 5,2) werden noch stärker gehemmt, desgl. die der Type III z. B. Takadiastase (p<sub>H</sub> 4,0). Die Hemmung der I des weißen Senfes (Type II) wurde näher untersucht. I scheint mit dem Hemmstoff einen unwirksamen Komplex zu bilden. Dieser Vorgang ist reversibel, die durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Phosphate erhöhen die I-Aktivität dadurch, daß sie mit dem Hemmstoff Komplexe eingehen. Vff. prüfen diese Reversibilität bei Konz. von  $32 \cdot 10^{-5}$  mol (p<sub>H</sub> 5,2, 37°) für Molybdän-, Phosphormolybdän-, Wolfram- u. Phosphorwolframsäure.  $\beta$ -Glycerinophosphat u. Citronensäure besitzen mit steigender Konz. gleichfalls reaktivierende Eigenschaften. Auch die hemmenden Stoffe selber zeigen ein ähnliches Verhalten, nur bei Phosphorwolfram- u. Metavanadinsäure u. Uranylacetat sind Hemmung u. Reaktivierung weniger ausgeprägt. Da die Beständigkeit der Komplexe verschieden ist, ließe sich nach Ansicht der Vff. die chem. Natur der komplexbildenden Gruppe der I näher bestimmen. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 226. 523—24. 9/2. 1948.) GRAU. 4210

Paul A. Srere, I. L. Chaikoff und W. G. Dauben, *Die Synthese in vitro von Cholesterin aus Acetat durch überlebendes adreno-corticales Gewebe*. Vff. bringen Schnitte adrenalen Drüsenwesens von Rindern mit durch <sup>14</sup>C markiertem Natriumacetat in Berührung u. ermitteln einerseits die prozent. Anteile des Radio-C im Cholesterindigtonid (I), in der Fettsäurefraktion u. im wss. Rückstand. Andererseits wurde die Cholesterinfraktion durch Fällen des Cholesterinacetats (II) u. des aus diesem durch Verseifen erhältlichen freien Cholesterins (III) isoliert. Die <sup>14</sup>C-Aktivitäten von II u. III stimmen mit der an I beobachteten befriedigend überein. Die bereits früher vermutete Möglichkeit einer Synth. von III aus II unter Mitwirkung adrenaler Drüsen wird durch das Experiment bestätigt. (J. biol. Chemistry 176. 829—33. Nov. 1948. Berkeley, Univ. of California, Dep. of Chemistry, and Medical School, Division of Physiol.) KLOCKMANN. 4210

Donald Hockenull, *Hemmung einiger Atmungszymsysteme durch Derivate der*



durch Ferrieyanid in Ggw. von Milchsäure-Apodehydrogenase u. bei der O<sub>2</sub>-Aufnahme eines Leberhomogenats in Ggw. von Succinat s. Original. Es scheint, daß die hemmende Wrkg. in 1. Linie der Anwesenheit einer O-SO<sub>3</sub>Na oder N-SO<sub>3</sub>Na-Gruppierung zuzuschreiben ist. Die Gruppierung C-SO<sub>3</sub>Na scheint unwirksam zu sein. Die Wrkg.-Weise der akt. Verbb. ist entweder direkt kompetitiv mit Cozymase oder beruht auf einer Abspaltung der akt. Gruppe, entsprechend der von CRABTREE (Cancer Res. 2. [1941.] 405) für Cl-Verbb. geforderten Art. (Nature [London] 162. 813—14. 20/11. 1948. Manchester, Coll. of Technol.) SCHORMÜLLER. 4210

Otto Meyerhof und Jean R. Wilson, *Untersuchungen über Glykolyse an Gehirnpriparaten*. 5. Mitt. *Beziehungen der Hexokinase zu Glucose und Fructose*. (4. vgl. Arch. Biochemistry 17. [1948.] 153.) Der differenzierte Umsatz labiler P-Gruppen bei Glucose u. Fructose in durch Zentrifugieren gereinigten Gehirnextrakten ist bei Zuckerkonz. von 0,2% u. mehr bisher wenig untersucht worden. Ein verringerter P-Umsatz war bei Fehlen eines Oxydations-Reduktions-Syst. nachzuweisen. Hierbei ist die Wrkg. der Fructose gegenüber der Glykose auf die Hälfte reduziert. Ein Unterschied in gleicher Richtung ist bei geringerer Hexokinasmenge, Naphthochinonsulfonsäure u. verschied. Narkotika zu beobachten. (Arch. Biochemistry 19. 502—08. Dez. 1948. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, Department of Physiol. Chemistry, School of Med.) RAUSCHNING. 4210

Björn Ingelman, *Enzymatische Spaltung von Dextran*. Das Polysaccharid Dextran (I) wird aus Glucose von *Leuconostoc mesenteroides* gebildet u. optimal bei p<sub>H</sub> 5,2—5,3 von  $\alpha$ -Amylase gespalten, die aus *Cellvibrifolva* hergestellt wurde; der Hydrolysegrad wird durch Viscositätsabfall u. Zunahme der Red. bestimmt. Da die Viscosität bei der Spaltung stark abnimmt, im Verhältnis zu der geringfügigen Zunahme der Red., wird I anfangs nur in größere Dextrine u. nicht in Glucose oder Disaccharide gespalten. (Acta chem. scand. 2. 803—12. 1948. Schweden, Uppsala, Univ., Inst. of Biochem. and Physical Chem.) KLINGMÜLLER. 4210

A. Sanchez-Marroquin und F. F. Gavarron, *Untersuchung über die Amylase des Endomycopsis fibuliger*. 4. Mitt. *Eigentümlichkeiten seiner Wirkung auf Handelsstärke*. Bei der Einw. von ungereinigter Amylase aus *Endomycopsis fibuliger* auf Maisstärke ergaben sich als Hauptabbauprod. Dextrine, daneben wurde Glucose in geringerer Menge gefunden. Maltose wurde nicht gefunden. Die enzymat. Aktivität wuchs mit der Konz. des Substrates u. war am günstigsten bei 10%. Der günstigste p<sub>H</sub>-Wert lag bei 5,0, das Temp.-Optimum bei 55. Da die Wirksamkeit des Enzymes einem 10%ig. Malzextrakt entspricht, erscheint eine industrielle Auswertung günstig. (An. Escuela nac. ci. biol. 5. 7—12. 15/11. 1948. Mexico, Esc. Nac. de Cienc. Biol., Lab., Microbiol. Exp.) KUNZMANN. 4210

Lynda M. H. Kerr und G. A. Levvy, *Geschlecht und Organspezifität bezüglich der  $\beta$ -Glucuronidase zu äußerlich wirkenden Agenzien*. Um die selektive Wrkg. äußerlich („extrinsic“) akt. Substanzen, wie CCl<sub>4</sub> u. Östron auf Leber u. Uterusgewebe zu prüfen, wurde die Wrkg. zweier Fraktionen A u. B aus Leber- u. Uterusglucuronidase, wie sie MILLS (C. 1948. I. 1023) dargestellt hatte, untersucht. Beide Fraktionen zeigen verschied. p<sub>H</sub>-Optimum (5,2 bzw. 4,5). Aus der Unters. geht hervor, daß für vergleichende Unters. über äußerlich wirkende Agenzien auf Organe wie Leber u. Niere die Messung der gesamten Enzymaktivität bei p<sub>H</sub> 5,2 angebracht erscheint. Befunde am Uterus indessen zeigen, daß für jedes neue Organ die Best. der p<sub>H</sub>-Aktivitätskurve wesentlich ist. (Nature [London] 162. 219—20. 7/8. 1948. Edinburg, Univ., Dep. of Biochem.) SCHORMÜLLER. 4210

F. A. Henglein und M. Hann, *Über die Darstellung der d-Galakturonsäure durch enzymatischen Pektinabbau*. Der Abbau der makromol. Pektine (I) zu d-Galakturonsäure (II) kann durch Säurehydrolyse oder durch Enzyme erfolgen. Bei der Säurehydrolyse sind wegen gleichzeitig eintretender Decarboxylierung nur Ausbeuten <30—35% möglich. I abbauende Enzyme sind Pektinase (III) u. Pektase (IV), die aus Eumyceten, Bakterien u. Pflanzenpreßsäften gewonnen werden. III spaltet die glykosid. Bindungen der zum I verbundenen II, während IV die mit Methylalkohol veresterten Carboxylgruppen verseift. Bei den Verss. wurden Apfel- u. Rübenpektin u. die Enzympräpp. Pectinol, Filtragol u. Luizym verwendet. Pectinol liefert als Abbauprod. gleich krist. II. Zur II-Best. bei den kinet. Messungen wurde n/10 Jodlsg. verwendet, wobei Oxydation der endständigen Aldehydgruppe eintritt. Die freien Carboxylgruppen wurden mit n/10 NaOH titriert. Der p<sub>H</sub>-Wert sinkt mit fortschreitendem I-Abbau u. erreicht das Optimum der III bei p<sub>H</sub> 4. Als Temp. für den Abbau wurde 40° gewählt, da bei dem Temp.-Optimum der III (50—55°) bald Hitzeschädigung eintritt. Zur Darst. von II wurden zuletzt die Enzyme mit kaltem A. gefällt; Ausbeuten bis zu 61%.

Versuche: I aus Apfeltrestern u. entzuckerten Rübenschnitzeln durch Extraktion mit verd. HCl; Reinigung über die Al-Pektinate. Anreicherung durch 48std. Auslaugen mit W. von 30° unter Zusatz von etwas Toluol, Fälln mit 80%ig. A., Trocknen über CaCl<sub>2</sub>. Aus 100 g Handelsenzym 1,5—4 g angereichertes Enzym. Für die kinet. Messungen wss. Lsgg. von 0,25% I u. 0,02% angereicherterem Enzym. Inaktivierung durch Erhitzen. Zur Darst. der II werden 20 g I in 1 Liter W. mit 40 g Pectinol u. etwas Toluol 10—15 Tage bei 40° abgebaut. Mit bas. Bleiacetat gibt II Nd., lösl. im Überschuß des Fällungsm., bei Erhitzen rote Färbung u. roten Nd. (vgl. EHRlich, Ber. dtsh. chem. Ges. 65. [1932.] 352). Isolierung der *d*-Galakturonsäure durch Einengen der Lsg. im Vakuum. Fällung der Enzyme mit 80%ig. Alkohol. Krist. nach Einengen als *Monohydrat*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O; Sinterungstemp. 107—110°; F. 156—159° (wiederholt umkrist. aus 90%ig. A.). (Makromolekulare Chem. 2. 289—97. Okt. 1948. Karlsruhe, TH, Inst. für Chem. Technik.) ZOPFF. 4210

E. Kelemen, *Über das rheumatische Fieber. Die Bedeutung des Hyaluronidase-Hyaluronidase-Systems. Neue Betrachtung und Kombinationsmöglichkeiten der Salicylatbehandlung.* Nach einer Kritik der derzeitigen Ansichten über den Pathomechanismus des rheumat. Fiebers schließt sich der Vf. der enzymat. Auffassung an, nach der das Fieber auf die gesteigerte Aktivität des *Hyaluronidase*-Syst. zurückgeführt wird. Dieses in bestimmten Körperorganen u. Kokkenstämmen vorkommende Enzym hydrolysiert die *Hyaluronsäure*, einen Komplex aus *d*-Glucosamin, Glucuronsäure u. *N*-Acetylglucosamin, steigert dadurch die Diffusion in das mesenchymale Gewebe u. begünstigt das Eindringen pathogener Mikroorganismen in das Bindegewebe bzw. in die synoviale Membran der Gelenke. Die Wrkg. der *Salicylsäure* ist danach in einer Hemmung der *Hyaluronidase* zu sehen u. die der gleichzeitig verabreichten *p*-*Aminobenzoesäure* in der längeren Aufrechterhaltung des erforderlichen *Salicylatspiegels* im Plasma; NaHCO<sub>3</sub> setzt das *Salicylsäureniveau* herab. (Ärztl. Wschr. 3. 707—12. 15/12. 1948. Szeged, Ungarn, Diagnost. Klinik der inn. Med. der Univ.) SCHULENBURG. 4210

H. A. Krebs und L. V. Eggleston, *Beobachtungen über die Transaminierung in Leberhomogenaten.* Vff. stellen die von verschied. Autoren gefundenen Tatsachen bei der Untersuchung der „*Transaminierungs-Rk.*“ (l-Citrullin + l-Glutaminsäure [Rk. 1] oder l-Asparaginsäure [Rk. 2] → l-Arginin → Harnstoff) zusammen u. führen selbst folgende neue Beobachtungen, gefunden an homogenisierter Rattenleber, an: 1) Katalyt. Mengen Fumar- bzw. Asparaginsäure heben die Malonsäureinhibierung der Rk. 1 auf; 2) Citrat, α-Ketoglutarat u. Succinat hemmen ebenfalls Rk. 1, aber Fumarat hebt diese Inhibierung nicht auf; 3) Rk. 2 wird durch Glutamin-, α-Ketoglutar- oder Fumarsäure katalyt. beschleunigt, durch Malonat gehemmt, deren Wrkg. aber durch Zusatz einer der ersten Verb. wieder aufgehoben; 4) Die Geschwindigkeit der Harnstoffbildg. durch Transaminierung ist am größten, wenn zum Leberhomogenat Citrullin, Asparagin- u. α-Ketoglutar-säure (statt dieser auch Glutaminsäure) zugegeben werden. Wahrscheinlich ist die Succinodehydrogenase an der Rk., allerdings nicht direkt, beteiligt, jedenfalls ist die Transaminierung eine sehr komplexe Rk.; eine umfassende Hypothese für den Mechanismus kann noch nicht aufgestellt werden. Die Verss. wurden in Phosphatpuffer mit MgCl<sub>2</sub>-Zusatz bei 40° durchgeführt, vgl. KREBS u. EGGLESTON (C. 1940. II. 87). Analyt. Meth. vgl. KREBS, EGGLESTON u. HEMS (C. 1948. E. 940). (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 319—28. Aug. 1948. Sheffield, England, Univ., Dep. of Biochemistry.) STEGEMANN. 4210

Jacob W. Dubnoff und Henry Borsook, *α-Amino adipinsäure bei der Argininbildung.* α-Amino adipinsäure kann Citrullin aminieren, wobei die Umwandlung von Lysin in Amino adipinsäure mit der relativen Höhe der Citrullinaminierung durch Lysin u. Amino adipinsäure in Einklang zu bingen ist. (J. biol. Chemistry 173. 425. März 1948. Pasadena, California Inst. of Technol., Kerechhoff Labcr. of Biolog. Sciencs.) A. SCHÖBERL. 4210

Charles D. Kochakian, Mary N. Bartlett und Jean Moe, *Wirkung hoher Protein- und hoher Kohlehydrat-Diät auf die Arginase und Phosphatasen von Leber und Niere bei der normalen und adrenaletomierten Ratte.* Erhielten Ratten nach 24std. Fasten 10 Std. lang ad libitum eine proteinfreie, kohlenhydratreiche (89%), bzw. eine proteinreiche (80% Casein + 10% Hefe) Diät, so war eine starke *Glycogen*-Bildung in der Leber nachzuweisen. Die Aktivität der *Arginase* (I), der sauren (pH 5,4), sowie der alkal. (pH 9,8) *Phosphatase* (II) von Leber u. Niere war unverändert. Waren die Tiere 7 Tage lang mit der gleichen Diät (10 g/Tag) ernährt worden, so wurde bei der Gruppe mit kohlenhydratreicher Kost eine Abnahme des Körper- u. Nierengewichts gefunden, wobei deren Fermentaktivitäten unverändert waren, während bei der Leber, die auch an Gewicht u. Protein verloren hatte, die I-Aktivität deutlich vermindert war. Die alkal. II zeigte

jedoch keine Änderung. Nach proteinreicher Nahrung hatten die Tiere zugenommen, u. der Geh. der Enzyme war in den Geweben erhöht. Bei teilweise oder völlig adrenalektomierten Ratten hatte diese Diät zwar eine Wrkg. auf Körper- u. Gewebsgewichte, war aber ohne Einfluß auf die Fermentaktivitäten. (Amer. J. Physiol. 154. 489—94. 1/9. 1948. New York, Univ. of Rochester, School of Med. and Dent., Dep. of Physiol. and Vital Economics.)  
v. PECHMANN. 4210

Artturi I. Virtanen und Antti Louhiuori, *Bestimmung von l-Asparaginsäure durch Asparilase*. Extrakte von *Bact. pseudomonas fluorescens* spalten *l-Asparaginsäure* in Fumarsäure u. Ammoniak auf. Auf der Best. des NH<sub>3</sub>-Stickstoffs beruht die später zu veröffentlichende Methodik. (Arch. Biochemistry 16. 151—52. Jan. 1948. Helsinki, Finland, Labor. of the Foundation for Chem. Res., Biochem. Inst.)

RAUSCHNING. 4210

E. Mylon und J. H. Heller, *Nierenglutaminase*. Sofort nach Extirpation wurden die Nieren von Hunden oder Katzen mit festem CO<sub>2</sub> eingefroren u. dünne Schnitte abgeschabt. Diese wurden schnell gewogen u. mit 3 cm<sup>3</sup> Veronal- oder Phosphatpufferlsg. u. 2 cm<sup>3</sup> frischbereiteter 0,1%ig. *Glutamin* (I)-Lsg. bei 37,5° bebrütet. Durch Zugabe von 1 cm<sup>3</sup> n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde die Rk. unterbrochen u. mit 1 cm<sup>3</sup> 10%ig. Na-wolframat-Lsg. + 1 cm<sup>3</sup> 0,66nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enteiweißt. Das hydrolysierte NH<sub>3</sub> wurde in der zentrifugierten Lsg. entweder direkt mit NESSLERS Reagens sogleich kolorimetr. bestimmt, oder die Lsg. wurde mit 1 g Permutit 30 Sek. lang geschüttelt, der Austauscher abgetrennt, das adsorbierte NH<sub>3</sub> mit 10 cm<sup>3</sup> 0,1nHCl, welche 3% NaCl enthielt, eluiert u. diese Lsg. dann zur Best. verwendet. — Die *Nierenglutaminase* hydrolysiert I optimal bei pH 7,8. Die Schnitte waren viel aktiver als Extrakte oder Homogenate der Nierenrinde. Ggw. von anorg. Phosphat u. Brenztraubensäure, bes. aber Ggw. von β-Oxybuttersäure (II) steigerte die Fermentaktivität. Die mögliche Beziehung zwischen gesteigerter Bldg. von II u. erhöhtem NH<sub>3</sub>-Geh. des Urins bei Diabetes wird erwähnt. (Amer. J. Physiol. 154. 542—48. 1/9. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ., School of Med., Labor. of Pathol.)  
v. PECHMANN. 4210

P. Karrer, M. Viscontini und O. Forster, *Pyridoxal-3-phosphat als Coferment der L-Aminosäuredecarboxylase*. Gegenüber der Kritik von GUNSAUS u. UMBREIT (C. 1948. II. 405) zeigen Vff. erneut, daß *Pyridoxaläthylacetal-3-phosphat* bzw. *Pyridoxal-3-phosphat* (I) als Coferment der *L-Tyrosindecarboxylase* wirksam ist, u. mindestens die gleich starke Wrkg. besitzt wie eine Mischung von Pyridoxal u. Adenosintriphosphat. Damit ist zwar die Frage, ob natürl. Codecarboxylase mit I ident. ist, nicht entschieden; jedoch besteht dafür hohe Wahrscheinlichkeit. — Es gelang nicht, denjenigen Phosphorsäureester des Pyridoxals herzustellen, der die Phosphorsäuregruppe am prim. OH (Stellung 5) des Pyridoxals enthält; dies wäre zur Beurteilung der Frage nach der Konst. der Codecarboxylase wichtig gewesen. — Es wurden folgende Verbb. hergestellt: *Pyridoxaldäthylmercaptal*, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>, F. 126°, läßt sich nicht mit Tritylchlorid umsetzen, ein Vers. zur Phosphorylierung verlief unbefriedigend. — *Dibenzoylpyridoxaldäthylmercaptal*, C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>, F. 93° nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol. — *Acetylpyridoxaläthylacetal* (II), C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, gelbes Öl, Kp<sub>0,005</sub> 125—127°; konnte nicht kristallisiert werden. — *Benzoylpyridoxaläthylacetal* (III), C<sub>17</sub>A<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, stark viscoses Öl, konnte nicht kristallisiert werden; leicht lösl. in A. u. Ae., schwer lösl. in PAc., unlösl. in Wasser. Weder bei II noch III ließ sich eine Öffnung des Acetalringes ohne Verseifung der Acylgruppe erreichen. — *Benzoylpyridoxaldäthylmercaptal*, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>, Kristalle aus dem zunächst anfallenden Öl nach Extraktion mit PAc.; F. 116—117°. Phosphorylierung ist nicht gelungen. — *Pyridoxamin-dihydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·2HCl, F. 198—200°; verbesserte Darstellungsmethode. — *2-Methyl-3-oxo-4-carbäthoxy-, aminomethyl-5-oxymethylpyridin-dihydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, HCl; schmilzt erstmals bei 115—118° (Block Maquenne); wird bei weiterem Erhitzen fest u. schmilzt dann unter Verfärbung gegen 153°. (Helv. chim. Acta 31. 1004—16. 15/6. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.)  
HESSE. 4210

Daniel I. Arnon, *Lokalisierung von Polyphenoloxydase in den Chloroplasten von Beta vulgaris*. Es werden Verss. beschrieben, aus denen hervorgeht, daß *Polyphenoloxydase* (I) sich in der Chloroplastensuspension von *Beta vulgaris* stärker als in der cytoplasmatischen Fraktion anreichert. Vf. erörtert die Bedeutung dieser Befunde für eine direkte oder indirekte Beteiligung von I an den Vorgängen der *Photosynthese* bei grünen, I-enthaltenden Pflanzen. (Nature [London] 162. 341—42. 28/8. 1948. Cambridge, Univ., Molteno Inst.)  
SCHORMÜLLER. 4210

I. I. Peters und F. E. Nelson, *Faktoren, die die Bildung von Lipase durch Mycotorula Lipolytica beeinflussen*. Von den 5 untersuchten Nährböden erwies sich derjenige mit 0,05% Glucose als am geeignetsten für die Lipase-Bldg. von *Mycotorula*

lipolytica. Die Lipase-Bldg. wurde durch Zusatz von 0,225 Mol  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bei Pufferung mit Zitrat auf  $\text{pH}$  4,5 bis 5,5 begünstigt. Optimal-Temp. war  $30^\circ$ ; Schütteln oder Belüftung der Kulturen war ohne Vorteil. (J. Bacteriol. 55. 581—91. Mai 1948. Ames, Iowa, Landwirtschaftl. Station.) JUST. 4210

I. I. Peters und F. E. Nelson, *Vorläufige Charakterisierung der Lipase von Mycotorula Lipolytica*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Aktivität von Lipase aus Mycotorula lipolytica wurde am Substrat Butterfett im  $\text{pH}$ -Bereich 4,0 bis 8,0 untersucht; das  $\text{pH}$ -Optimum wurde bei 5,2—6,5 gefunden. Außerdem wurde der Temp.-Bereich 10 bis  $52^\circ$  ausgetestet. Als zweckmäßigste Aufbewahrungstemp. für die Lipasekonzentrate wurde  $5^\circ$  gefunden. Eine wesentliche Anreicherung wurde durch Aussalzung mit gesätt. Ammonsulfat + 30% A. erzielt. (J. Bacteriol. 55. 593—600. Mai 1948. Ames, Iowa, Landwirtschaftl. Station.) JUST. 4210

H. A. Krebs und L. V. Eggleston, *Bemerkung zur manometrischen Bestimmung von Bernsteinsäure und  $\alpha$ -Ketoglutar säure*. Die manometr., mit Hilfe von Bernsteinsäuredehydrogenase durchgeführte Best. von Bernsteinsäure (I) u. der zunächst durch  $\text{KMnO}_4$  ebenfalls zu I oxydierten  $\alpha$ -Ketoglutar säure (II) erfährt Fehler dadurch, daß die Bernsteinsäuredehydrogenase — wahrscheinlich wegen der Oxydierbarkeit der SH-Gruppen des Enzyms — durch Phosphor-18- u. Phosphor-24-wolframat unwirksam gemacht wird; die Phosphorwolframsäuren entstehen dabei aus dem Phosphor-Abbau in den Geweben u. dem zur Eiweißausfällung zugesetzten Na-Wolframat. Die Best. erfährt einen weiteren Fehler dadurch, daß bes. in Ggw. gewisser eiweißdenaturierter Gewebsextrakte — außer II auch andere Säuren, z. B. Glutaminsäure, durch  $\text{KMnO}_4$  zu I oxydiert werden. Vff. beschreiben Methoden, diese Fehler zu umgehen, indem sie 1. das Wolframat in möglichst kleiner Menge zusetzen u. 2. indem sie II durch Überführung in ihr 2,4-Dinitrophenylhydrazon u. Ae.-Extraktion desselben aus der Rk.-Lsg. vor der Oxydation entfernen oder indem sie die zu untersuchende Lsg. stark ansäuern, mit Ae. im Gerät von KUTSCHER-STEUDEL extrahieren, den Ae.-Rückstand in wenig W. lösen, eine Probe direkt, eine zweite nach Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  auf I. prüfen u. aus der Differenz den Geh. an II berechnen. (Biochemic. J. 43. 17—18. 1948. Sheffield, Univ., Medical Research Council, Unit for Research in Cell Metabolism, Dep. of Biochemistry.) MENGELBERG. 4210

Samuel J. Ail und C. H. Werkman, *Enzymatische Fixierung von Kohlendioxyd in  $\alpha$ -Ketoglutar säure*. (Vgl. AIL, WHITE u. WERKMAN, J. Bacteriol. 54. [1947.] 23.) Vff. fanden, daß ein aus *Escherichia coli* isoliertes zellfreie Enzympräp.  $\alpha$ -Ketoglutar säure in Ggw. von Malonsäure zu Bernsteinsäure u.  $\text{CO}_2$  decarboxyliert u. daß unter geeigneten Bedingungen dasselbe Präp.  $^{13}\text{CO}_2$  in der der Carbonylgruppe benachbarten Carboxylgruppe fixiert, wahrscheinlich über eine phosphorylierte Bernsteinsäure, da Adenintriphosphat die Fixierung begünstigt. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 34. 491 bis 498. Nov. 1948. Ames, Iowa, Bact. Sect., Agricult. Exp. Station.) SCHORRE. 4210

A. M. James und C. N. Hinshelwood, *Die Dehydrogenase-Aktivität des Bact. Lactis aerogenes*. Vff. untersuchten die Dehydrogenaseaktivität (DA) in Abhängigkeit vom Zellwachstum u. der Anpassung der Kulturen an Glucose u. Glycerin als Enzymsubstrate, ferner den Einfl. wachstumshemmender Chemikalien auf die DA, die Auswrkg. der Giftgewöhnung auf die DA. Die Messung erfolgte nach der THUNBERG-Methode. Die Halbwertszeit der Aktivitätsabnahme während der Alterung wurde für beide Substrate zu 25 Std. bestimmt, dabei ergab sich die Aktivitätsabnahme als Exponentialfunktion  $1/\Delta t = A \cdot e^{-b \cdot T}$  ( $\Delta t$  = Entfärbungszeit in min; T = Alter der Kulturen in Std., gemessen vom DA-Maximum;  $A = 7,5 \times 10^{-2}$  für die Glucosefunktion,  $A = 1,0 \times 10^{-2}$  für die Glycerinfunktion;  $b = 0,029$  für beide). Wird die DA nach dem Wachstum in Glucose gegen Glycerin gemessen, so ist die Glycerin-Aktivität größer als die Glucose-Aktivität, nimmt aber rascher ab, so daß beide Kurven sich nach ca. 90 Std. kreuzen. Zugaben von Co-Enzym I u. steriler Filtrate ausgewachsener Kulturen waren ohne Einfl. auf die DA u. die Alterungsgeschwindigkeit, obwohl die gleichen Zusätze ganz merklich die Ruhephase bei Übertragung in frischer Nährlsg. abkürzten. Das Glucosenährmedium nimmt ein  $\text{pH}$  von 4,6 (Ausgangs- $\text{pH}$  7,12) an, für Glycerol geht das  $\text{pH}$  durch ein Minimum von ca. 5,8 zu  $\text{pH} = 6,3$ . Aus der Alterung in verschiedenen Pufferlsgg. schließen Vff. auf die Verantwortlichkeit des sauren  $\text{pH}$  für die DA-Abnahme. Aus den weiteren Unterss. folgt, daß die während der Alterung abnehmende DA a) nicht für die Ausbldg. der Ruhephase verantwortlich zu machen ist u. b) auch die Regenerierung des Dehydrogenase-Systems nicht in dieser stattfindet, vielmehr die DA eng mit dem eigentlichen Zellwachstum gekoppelt ist. Inhibitorwrkg. chem. Agenzien gegenüber dem Zellwachstum u. der DA wurde mit Proflavin, Kaliumtellurit, Methylenblau u. Sulfanilamid festgestellt. Wenn  $\Delta t$  die Reduktionszeit ohne Gift ist, so ist  $m_{\Delta t}$  als die Giftkonz. definiert, die eine Verlängerung der Red. auf  $5 \cdot \Delta t$  bewirkt.

Die Unterss. ergaben die Beziehung:  $m_{5At} = C/T_c$ .  $T_c =$  Einwirkungszeit des Giftes auf die Zellsuspension vor der Messung. Nach Gewöhnung an das Gift wird die Kurve zu höherer Giftkonz. verschoben. Keine Hemmungswrkg. bei der angewandten Methodik hatten bis zu den in  $\mu\text{g/l}$  genannten Konz.: Chlf. 440; Natriumnitrit 8300; tert.-Butanol 8300; Natriumazid 8300; Hydroxylamin 270; Caprylalkohol 170; Chinin 1500, Veronal 1000. Es konnte ferner gezeigt werden, daß die DA durch eine wesentlich größere Giftkonz. auf 0 red. wird, als zur völligen Hemmung des Zellwachstums erforderlich ist. Vgl. DAVIES, HINSHELWOOD u. PRYCE, Trans. Faraday Soc. 41. [1945.] 163, ferner DAVIES, HINSHELWOOD u. PRYCE, Trans. Faraday Soc. 41. [1945.] 778 u. PRYCE, DAVIES u. HINSHELWOOD, Trans. Faraday Soc. 41. [1945.] 465. Als „cross training“ wird eine Versuchsführung bezeichnet, bei der nach Gewöhnung an einen Stoff der Einfl. anderer Hemmstoffe des Zellwachstums geprüft wird. Diese Meth. wurde nun auch auf die DA ausgedehnt. Gewöhnung an Aminoacridin ergab höhere Widerstandsfähigkeit gegen Methylenblau, aber nicht gegen Sulfonamide. Sulfonamidgewöhnung erhöht die Resistenz gegenüber Sulfoguanidin u. umgekehrt. Methylenblau verleiht Immunität gegen Proflavin, wobei die Dosis tolerato parallel mit der Methylenblau-Konz. in der Gewöhnung ansteigt. Kaliumtellurit-Gewöhnung (312 mg/l) beeinflusst die Proflavinwrkg. auf die DA nicht, wohl aber verleiht Gewöhnung an Proflavin eine beträchtliche Widerstandsfähigkeit gegenüber ersteres. Es besteht eine Parallelität zwischen der Giftwrkg. auf Wachstum u. DA, ohne direkten quantitativen Zusammenhang, wie auch zwischen dem Zellwachstum u. der DA selbst, wobei letzterem jedoch die Abnahme der DA hinter der Aushldg. der Ruhephase zurückbleibt, so daß die Abnahme der DA als Ursache für den Übergang in die Ruhephase ausscheidet. (Trans. Faraday Soc. 44. 967—77. Dez. 1948. Oxford, Univ., Physical Chemistry Labor.)

OHLERICH. 4210

Jean Courtois und Guy Joseph, *Untersuchungen über Phytase*. 9. Mitt. *Untersuchungen über die bei der partiellen Hydrolyse der Inosithexaphosphorsäure durch Phytase entstehende Inositrithosphorsäure und Inosittetraphosphorsäure*. (8. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 30. [1948.] 195.) Durch teilweise Hydrolyse von Inosithexaphosphorsäure mit Phytase werden Substanzen gebildet, deren Bruttoformel einer Inositrithosphorsäure (I) u. einer Inosittetraphosphorsäure (II) entspricht. Bei der Oxydation von 1.2. Cyclohexandiol, Inosit, Chinasaure oder Dimedon werden nach 8 Std. bei n. Temp. 6, 17, 24 u. 8 Atome Br verbraucht, wenn in bicarbonathaltigem Milieu gearbeitet wird. Unter gleichen Bedingungen verbrauchen I u. II nur unbedeutende Mengen Br. Es ist daher wenig wahrscheinlich, daß sie benachbarte OH-Gruppen enthalten, so daß I als 1.3.5-Oxyderiv. u. II als 1.3- oder 1.4-Dioxyverb. aufzufassen ist. Wenn I u. II der oxydierenden Wrkg. von Bichromat in  $\text{HNO}_3$  unterworfen werden, so verbrauchen sie selbst in längerer Zeit weniger  $\text{O}_2$ , als die obengenannten Verbb. mit  $\alpha$ -Glykolstruktur. Hierdurch wird nicht nur die über die Struktur aufgestellte Mutmaßung bekräftigt, sondern auch der Verdacht, daß Inosipentaphosphorsäure aus einem Gemisch von Tetra- u. Hexaphosphorsäure bestehen könnte (POSTERNAK, Helv. chim. Acta 12. [1929.] 1165), als nicht gerechtfertigt erkannt. Im selben Sinne verlief auch die Oxydation mit  $\text{NaJO}_4$  in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Ausnahme des Dimedons, das wie I u. II nur sehr langsam oxydiert wurde. Danach hat man sich I als Deriv. des Mesoinosits vorzustellen, bei dem es sich um eine 1.3.5-Trioxoverb. handelt, wobei sowohl die OH-, wie die Estergruppen oberhalb u. unterhalb der Ringebene verteilt sind. Für II ist die 1.3-Dioxygruppierung die wahrscheinlichste. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 610—18. Sept.-Okt. 1948. Paris, Fac. de Pharm., Labor. de Chimie Biolog.) LOCH. 4210

Jean Courtois, *Untersuchungen über Phytase*. 10. Mitt. *Die Wirkungen gereinigter Phosphatasepräparate aus Kleie auf verschiedene Phosphorsäureester*. (9. vgl. vorst. Ref.) Aus Weizen- u. Reiskleie wurden durch Fraktionieren mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  verschied. Konz. Phosphatase (I)-Präpp. hergestellt. Ihre Aktivität wurde gegen Glykolphosphat, n-Propylphosphat,  $\beta$ -Glycerophosphat, Phosphoglykolsäure, Saccharosephosphat, Fructosediphosphat, Nucleinsäure, Benzylphosphat, Inosithexaphosphorsäure, Phenylphosphat u. Pyrophosphat geprüft. Durch Fraktionieren mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  konnte nicht einwandfrei geklärt werden, ob die Wrkg. auf die verschied. Substrate von einem einheitlichen Enzym oder einem Gemisch mehrerer I ausgeübt wird. Es wurde daher versucht, durch Adsorption an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Kaolin eine Trennung der Enzyme herbeizuführen. Dadurch ist es gelungen, I-Präpp. herzustellen, die inakt. gegen Inosithexaphosphorsäure, jedoch die anderen 10 Substrate spalteten, u. Phosphomonoesterase enthielten. Andere Fraktionen waren inakt. gegen n-Propylphosphat, Benzylphosphat u. wahrscheinlich auch gegen Glykolphosphat, spalteten die übrigen Substrate u. erwiesen sich somit als Phytosphatasen. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 618—31. Sept./Okt. 1948. Paris, Fac. de Pharm., Labor. de Chimie Biolog.) LOCH. 4210

Jean Courtois und Charles Pérez, *Untersuchungen über Phytase*. 11. Mitt. *Versuche zur Beschaffung geeigneter Ausgangsmaterialien mit künstlich gesteigerter Phytaseaktivität*. (10. vgl. vorst. Ref.) Um durch Anpassung Mikroorganismen zur vermehrten Bldg. von Phytase (I) anzuregen, wurde *Aspergillus niger* auf Nährböden kultiviert, die als Phosphatquelle *Inositolhexaphosphat* (II) enthielten. Obwohl in der 3. aufeinanderfolgenden Einsaat die Verwertung von II nachgewiesen werden konnte, verringerte sich laufend das Mycelgewicht. I u. *Glycerophosphatase* (III) blieben dabei größtenteils mit dem Mycel als Desmoenzym verbunden. In anderen Verss. wurde festgestellt, daß I- u. III-Aktivität in Radieschensamen durch 2tägige Quellung abnehmen, I mehr als III, daß aber bei der darauffolgenden Keimung die Aktivität beider Enzyme zunimmt. Innerhalb 7 Tage stieg die I-Aktivität von 2,7 auf 9,2, die III-Aktivität von 8,3 auf 11,5 (relative Werte). Durch 6std. Einw. von *Pepsin* wird die Aktivität beider Enzyme um etwa 35% verringert. *Papain* ändert die I-Aktivität kaum, führt aber bei III zu 50% Verlust. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 631—37. Sept./Okt. 1948. Paris, Fac. de Pharm., Labor. de Chimie Biolog.)

LOCN. 4210

G. Batta und H. Lecoq, *Einige Beobachtungen über die Untersuchung der Hefe durch Dialyse*. Vff. unterwarfen eine wss. Suspension von Bäckerhefe der Elektrodialyse mit Ni-Elektroden u. stellten fest, daß ein Ionentransport zu beiden Polen u. damit eine Erhöhung bzw. Verminderung des  $p_{\text{H}}$  stattfand. An der Kathode schieden sich neben viel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  auch Fe, Ca, Mg u. K ab, an der Anode  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ , Cl, anorgan. u. organ. N u. eine organ. N-Verb., bei der es sich um Nucleinsäuren handelte. Die der Elektrodialyse unterworfenen Hefe verhielt sich in ihren enzymat. Eigg. wie eine unbehandelte Hefe. Während des Stromdurchganges tritt die Trübung der Hefesuspension immer mehr zurück, auf den Membranen lagen dicke Schichten von Hefe. Bei Stromumkehr wanderten die Bestandteile im entgegengesetzten Sinne, die Lsg. trübte sich von neuem, um dann wieder klar zu werden. Bei Verwendung von Pt-Elektroden lagen die Verhältnisse anders; es trat nur Wanderung zur Anode auf. Vff. schließen daraus, daß Ni einen erheblichen Einfl. auf die Permeabilität der Zellwand besitzt u. so die Eigg. der Hefe beeinflusst. Bei Verwendung einer gereinigten Hefe trat bei Ni-Elektroden Wanderung zur Kathode ein, während sich im Anodenraum die Menge der dialysierten Substanz vermehrte. Wie Dialyseverss. mit Hefe in Ggw. verschied. Metallsulfate zeigten, wies nur Ni einen Einfl. auf die Hefe auf, der sich in einer starken Vermehrung der dialysierbaren Substanz bemerkbar machte. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 3. 127—33. Aug. 1948. Lüttich, Univ., Labor. de Biochimie appl. à l'industrie.)

GRAU. 4270

O. Hoffmann-Ostenhof, H. Moser und E. Putz, *Eine im Alkalischen wirksame Monophosphoesterase aus Hefe*. Vff. beschreiben eine aus untergärer Bierhefe gewonnene, gereinigte *Monophosphoesterase* von starker Wirksamkeit gegenüber *Na-Phenolphthalateinphosphat*, *Phenolphosphat* u.  $\beta$ -*Glycerinphosphat* im alkal. Milieu ( $p_{\text{H}}$  8,5—9,1). Das Enzym benötigt keine  $\text{Mg}^{++}$  für seine Wirksamkeit. (Experientia [Basel] 4. 352. 15/9. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

JUST. 4270

August Rippel-Baldes, K. Pietschmann-Meyer und W. Köhler, *Candida (Nectaro-mycetes) Reukaufii als Fettbildner*. Unter geeigneten Bedingungen der Durchlüftungskultur veränderte ein Stamm der im Blütennektar vorkommenden Hefe *Candida Reukaufii* sein Erscheinungsbild völlig. Statt der n., „Kreuzform“ traten stark verfettete Sproßzellen auf, die ein dem Olivenöl chem. ähnliches Öl enthielten. Aus stark verd. (ca. 2—5% ig.) Holzzucker- u. Saccharoselsgg. konnten „Fettkoeffizienten“ bis zu 15 (d. h. g Fett auf 100 g verarbeiteten Zucker) erreicht werden. Auch Xylose wird zur Fettbildg. verwertet. Erforderliche Bedingungen für eine gute Verfettung sind: Sehr kräftige Belüftung, gute Versorgung mit Wirkstoffen, bes. Biotin (Zusatz von Molke, verschied. Pflanzenextrakte u. a.), spärliche N-Zufuhr,  $p_{\text{H}}$ -Wert nicht unter 4,5. Die erreichten Höchstwerte an gesamt gebildeter Trockensubstanz liegen bei ca. 2,7%, bei Fett bei 0,8%, bezogen auf das Vol. der Lsg., erreichbar nach ca. 2 Tagen. Der Fett- u. Eiweißstoffwechsel verlaufen stets gegensinnig, die Fettbildg. stellt ein Spätstadium der Entw. nach erfolgter Eiweißbildg. dar, das offenbar durch die Kulturbedingungen erzwungen wird. (Arch. Mikrobiol. 14. 113—27. 1948. Göttingen, Univ., Inst. für Mikrobiologie.)

HARTIG. 4270

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

John A. Ulrich und Arlene M. Larsen, *Ein Ein-Lösungs-Indicator für Anaerobiose*. Folgende Lsg., die bei gelindem Erhitzen farblos wird, wird empfohlen: 4 g Glucose, 2 g  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,003 g Methylenblau (85% ig.), 100 cm<sup>3</sup> dest. Wasser. Gegenüber dem üblichen Drei-Lösungs-Indicator (Glucose, NaOH, Methylenblau) zeichnet



sich die obige Lsg. durch Einfachheit der Anwendung u. vielmalige Verwendbarkeit aus. Sie konnte z. B. 13—17mal in 24 Tagen entfärbt u. in Luftgegenwart wieder reoxydiert werden. (J. Bacteriol. 56, 373—74. Sept. 1948. Austin, Univ. of Minnesota, Hormel Inst.)  
FRANKE. 4300

A. Kepes, *Apparatur und Verfahren zur automatischen Registrierung und Regulierung von  $p_H$  und Reduktionspotential in Kulturmedien*. Beschreibung einer App. u. Methodik zur selbsttätigen Aufzeichnung des  $p_H$ -Verlaufs in Bakterienkulturen, sowie zur Regelung von  $p_H$  u. Redoxpotential durch automat. Zugabe von Säure oder Alkali bzw. Oxydations- oder Red.-Mittel. (Ann. Inst. Pasteur 74, 337—38. April 1948. Inst. Pasteur, Service des Fermentations.)  
K. MAIER. 4310

Iari Rantasalo, *Der Wert von Natriumfluorid für die Isolierung von Diphtheriebacillen*. Verkürzte Wiedergabe der C. 1948, E. 1642 referierten Arbeit. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 26, 49—50. 1948. Helsinki, Univ., Dep. of Serol. and Bacteriol.)  
K. MAIER. 4310

Francis J. Ryan, *Über die Stabilität von Ernährungsmutanten von Bakterien*. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Instabilität eines nach Röntgenstrahleneinw. isolierten *Histidin*(I)-freien *E. coli*-Stammes durch Mutation u. Selektion bedingt war. Die spontane Mutation der I-freien zur I-unabhängigen Form deutet auf eine Kontrolle des Ernährungsverh. von Bakterien durch mutationsfähige Gene hin. Das Verschwinden des I-Bedarfs wird nicht durch das Fehlen von I induziert, sondern erfolgt während der Kulturentw. in Ggw. von I. I-unabhängige Mutanten erfahren in Abwesenheit oder in Ggw. begrenzender Konz. von I, jedoch nicht bei optimalen I-Konz. eine Selektion. Ähnliche Verhältnisse sind anscheinend häufig anzutreffen u. müssen bei der Erhaltung der Konstanz eines Mangelstammes berücksichtigt werden. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 34, 425—35. Sept. 1948. New York, Columbia Univ., Dep. of Zool.)  
K. MAIER. 4310

J. Wéry, *Die Züchtung der Anaerobier auf Schräglblutagar in Gegenwart von Hefe*. Beschreibung einer Meth. zur Züchtung von Anaerobiern, bei der Schrägkulturen auf Nähragar, unter Zusatz von 4‰ *Phenobarbital* u. 10% Schafblut, angelegt wurden, u. der störende O<sub>2</sub> durch das von einer Hefeschrägkultur (Agar) gelieferte CO<sub>2</sub> verdrängt wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142, 1084—86. Aug. 1948. Kisenyi, Congo belge, Labor. vétérinaire.)  
K. MAIER. 4310

Gustav-Adolf Kausche und Heinrich Hardiek, *Über die Aufnahme von radioaktivem Phosphorisotop  $^{32}P$  durch Colibakterien*. Aus phosphorarmen Nährlsgg., die mit  $^{32}P$  indiziert sind, nehmen Colibakterien 35% des angebotenen  $^{32}P$  auf. Die Aufnahme erfolgt parallel der Wachstumsrate. Die aufgenommenen Phosphate sind nur bis zu 3,5% dialysierbar, das entspricht dem durch lebende Bakterien bei ruhendem Stoffwechsel durch Ionenaustausch aufgenommenen P. Eine feste Elektroadsorption an Membranen findet nicht statt. Abgetötete Bakterien halten den  $^{32}P$  fest. (Z. Naturforsch. 3b, 433—37. Nov./Dez. 1948. Heidelberg, Inst. f. Virusforschung.)  
HEERDT. 4310

Günther Weitzel, *Verzweigte Fettsäuren und Tuberkulose*. Übersichtsbericht. Es werden die neueren Arbeiten besprochen, die sich mit den Lipoiden der säurefesten Bakterien befassen. Eine Reihe von charakterist. Bestandteilen konnte ermittelt u. konstitutionell aufgeklärt werden. Bes. Bedeutung kommt den Isosäuren zu, so der *Tuberculostearinsäure* u. der *Phthionsäure*. Diese ist wahrscheinlich eine 3.13.19-Trimethyltrikosansäure. Sie ist, vielleicht in Verb. mit spezif. Kohlenhydraten, verantwortlich für die für Tuberkulose typ. Gewebsveränderungen. (Angew. Chem., Ausg. A 60, 263—67. Okt. 1948.)  
HOTZEL. 4320

P. R. Lewis und C. N. Hinshelwood, *Regulierungen in bakteriellen Reaktionssystemen*. 1. Mitt. *Das Reduktionsvermögen von Bact. lactis aerogenes unter verschiedenen Bedingungen*. Das Red.-Vermögen (I) von *B. lactis aerogenes*-Zellen wurde mittels *Methylblau* gemessen. In NH<sub>4</sub>-Salz-Glukose-Lsg. war I bei aerobem u. anaerobem Wachstum annähernd gleich, während mit Nitrat als N-Quelle ein zusätzliches I in größerem Maß entwickelt wurde, jedoch weniger rasch in Ggw. von O<sub>2</sub> als unter Luftausschluß. Aerobes Wachstum erfolgte in NH<sub>4</sub>-Salz-Nährlsg. rascher, anaerobes in Nitrat-Medium. Bei anaerobem Entw. in NH<sub>4</sub>-Salz-Medium wurden die für aerobes Wachstum erforderlichen Enzymssysteme anscheinend vollständig mobilisiert, bei aerobem jedoch einzelne der für anaerobes Wachstum benötigten nicht. Die schädliche Wrkg. von O<sub>2</sub> auf das Wachstum in Nitratlsg. setzt sofort ein. Wenn die Entw. in Nitratmedium durch Zusatz von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> aufgehalten wurde, fiel I ab. Obgleich ein mäßiger Anteil der Zellvermehrung in Nitratmedium zur Hervorbringung des für aerobes Wachstum benötigten gesteigerten I ausreichend ist, erfordert die Stabilisierung der neuen, vermehrten Red.

Aktivität eine Reihe von Passagen. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 135. 301—16. 1948. Oxford, Univ., Physical Chem. Labor.) K. MAIER. 4320

C. N. Hinshelwood und P. R. Lewis, *Regulierungen in bakteriellen Reaktionssystemen*. 2. Mitt. *Adaptive Mechanismen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Unter bestimmten Bedingungen erfolgt die Entw. optimalen Wachstums automatisch. Im einfachsten Fall kann das Enzymmaterial als autosynthet. betrachtet werden. Ähnliche rechner. Behandlung kann auch für die Fälle erfolgen, wo die Synth. eines Enzyms mit der Funktion eines anderen verknüpft ist. Die Möglichkeiten, in welche Weise Enzymsysteme sich neuen Bedingungen, denen die Bakterienzellen ausgesetzt sind, anpassen können, werden diskutiert. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 135. 316—22. 1948. Oxford, Univ., Physical Chem. Labor.) K. MAIER. 4320

Beat Iselin, *Oxydationen mit Acetobacter suboxydans*. *Acetobacter suboxydans* (As) oxydiert strukturspezif. mehrwertige Alkohole. Obwohl aber nach BERTRAND nur OH-Gruppen oxydiert werden, die zwischen einer prim. u. sek. Alkoholgruppe stehen u. nach HUDSON die D-Zucker bevorzugt werden, steigt als Ausnahmen von dieser Regel durch *D-Glucosedimethylacetal* u. *Glucosediäthylmercaptal* der O<sub>2</sub>-Verbrauch von As nicht. As adaptiert sich an diese Substrate auch nicht. (J. biol. Chemistry 175. 997—98. Sept. 1948. Toronto, Canada, Univ., Banting and Best Dep. Med. Res.) KLINGMÜLLER. 4320

A. Ss. Konikowa und N. N. Dobbert, *Verwertung von Aminosäuren der l- und d-Konfiguration durch Kulturen von Bac. brevis*. Die von *Bac. brevis* (I) gebildeten Antibiotica (*Gramicidin* u. *Tyrocidin*) enthalten bekanntlich d-Aminosäuren. Es wurde daher die Verwertung verschied. d- u. l-Aminosäuren als N-Quelle bei Wachstum (II) u. Proteinsynth. von I näher untersucht. Hierzu wurde der Organismus 24 Std. bei 37° in der salzhaltigen Nährlsg. gezüchtet, das II beobachtet u. NH<sub>3</sub>-N (nach CONWAY) u. NH<sub>2</sub>-N (nach VAN SLYKE) zu Beginn u. am Ende (im Trichloressigsäurefiltrat) bestimmt. — Folgende l-Aminosäuren wurden von I umgesetzt u. ermöglichten als einzige C- u. N-Quelle dessen II (in Klammern II-Intensität): Glutaminsäure (sehr gut), Histidin (mittel bis gut), Alanin, Ornithin, Arginin (mittel), Prolin, Valin (schwach), Glykokoll u. Lysin wurden zwar unter Desaminierung umgesetzt, bewirkten aber kein deutliches II; bei gleichzeitigem Zusatz von Glucose (III) bewirkten auch sie (gutes bzw. mittleres) II. Bei den übrigen Aminosäuren mit Ausnahme des Histidins verstärkte III-Zusatz das II. Auf Leucin, Isoleucin, Oxyprolin, Tryptophan u. Tyrosin vermochte I nicht zu wachsen, auch nicht nach III-Zusatz. — In Nährlsg., die als einzige C- u. N-Quelle d-Glutaminsäure, d-Alanin oder d-Valin enthielten, war kein II von I festzustellen, wohl aber ein (mittleres) II nach III-Zusatz. — Schließlich wurde in 3 Verss. die Aminosäurekonfiguration der Zellproteine von I untersucht, bei Verwendung durch III als C-Quelle u. d-Glutaminsäure, l-Glutaminsäure u. NH<sub>4</sub>-Succinat als N-Quelle. Hierzu wurden die abzentrifugierten Bakterien zwecks Entfernung der bakterioostat. wirksamen Polypeptide einen Tag mit 96%ig. A. extrahiert u. anschließend einer vorsichtigen Hydrolyse nach HORTCHKISS (J. biol. Chemistry 141. [1941.] 171) unterworfen. Im Hydrolysat wurden die d-Aminosäuren mittels der d-Aminosäureoxydase aus Schweineiere bestimmt. Es ergab sich, daß sowohl im Vers. mit l- wie mit d-Glutaminsäure rund 50% der Aminosäuren des Zellproteins der d-Konfiguration angehörten, im Fall des Vers. mit NH<sub>4</sub>-Succinat allerdings nur ca. 15%. (Биохимия [Biochimia] 13. 115—23. März/April 1948. Inst. für biol. u. med. Chem. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Chem. des Stickstoff-Stoffwechsels.) FRANKE. 4320

V. Kürti, *Beitrag zur Untersuchung der Oleolyse der Tuberkelbakterien*. Die Rolle der Proteine des Koch'schen Bacillus. Bei Unters. der baktericiden in vitro Wrkg. von „Phenolölen“ (I), die chem. Phenoläther mit freier Phenolgruppe (II) oder ohne eine solche darstellen, auf den Kocchen Bacillus, zeigten diese in Abhängigkeit von ihrer Konstitution verschiedenartiges Verhalten. I mit freier II, wie *Eugenol*(Ia)-*Gujakol*, denaturieren die lipophilen Proteine (III) des Tb-Bacteriums (IV), ohne lyt. Aktivität in Berührung mit IV-Kulturen oder bei IV-Suspensionen in I auszuüben. *Anethol* (V), ohne freie II, dagegen ruft eine rasche Lyse, „*Oleolyse*“, von IV hervor. Sie bleibt aus, wenn die IV-Kulturen vorher durch Hitze- oder Phenoleinw. abgetötet werden. Derartig behandelte IV erfahren bei Suspension in V eine teilweise, sehr langsam erfolgende Auflösung. Anscheinend wirkt Denaturierung der IV—III dem lyt. I-Effekt entgegen. Bei der Oleolyse spielt wahrscheinlich die physikochem. Wrkg. von I eine entscheidende Rolle, wobei allerdings ein sek. autoformativer Prozeß nicht völlig auszuschließen ist. Die Erhaltung der Säurefestigkeit (VI) nach Ia-Einw. auf IV, während diese durch V rasch zum Verschwinden gebracht wird, deutet auf Bindungen zwischen Substanzen, die für VI verantwortlich sind, u. III im Bakterienorganismus hin. (Ann. Inst. Pasteur

75. 272—78. Sept. 1948. Inst. Pasteur, Laborr. de Recherches sur la Tuberculose, u. Prague, Univ. Charles, Inst. de Physiol. clin.) K. MAIER. 4325

A. Voureka, *Sensibilisierung der Penicillinresistenz von Bakterien*. Einige penicillinresistente Stämme von Staphylococcus u. Streptococcus können durch Wachstum in Mischkulturen mit penicillinempfindlichen oder unempfindlichen Organismen sensibilisiert werden. Die gleiche Sensibilisierung kann beim bloßen Zusammensein der Organismen im Eisschrank eintreten u. durch Zugabe von Bakterienautolysaten. Die Sensibilisierung hält längere Zeit an. Die Bedeutung für die Therapie wird diskutiert. (Lancet 254. 62—65. 10/1. 1948. London, St. Mary Hosp.) KUNZMANN. 4325

Warren P. Iverson und Selman A. Waksman, *Verwendung von Streptomycin-abhängigen Bakterienstämmen zum Nachweis der Fähigkeit von Mikroorganismen zur Bildung von Streptomycin*. Gewisse Bakterien bilden in Streptomycin(I)-reichen Medien Mutanten, welche nur noch in Ggw. von I wachsen können. Unter 1,5 Mill. n. empfindlichen Zellen von E. coli wurden eine widerstandsfähige u. eine abhängige Zelle festgestellt. Die abhängigen Zellen wurden durch ihre Teilungsunfähigkeit ohne I erkannt; sie zeigten nur eine starke Vergrößerung. Durch Trübungsmessung konnte die Beziehung zwischen Wachstum u. dem I-Geh. gezeigt werden. Eine geringe Trübung im Leervers. war durch die Vergrößerung der Zellen aus der Animpfung bedingt. Bei der Austestung von reinem I, rohem I u. Streptothricin zeigte sich mit Streptothricin kein Wachstum. Unterss. mit verschied., Antibiotica-produzierenden Actinomyceten ergaben nur Wachstum in Ggw. von I; zusätzliche Gabe von I rief in allen Fällen Wachstum hervor, woraus geschlossen wird, daß die anderen Antibiotica (Streptothricin, Griscin) den Wachstumssteigerungseffekt von I nicht aufheben. (Science [New York] 108. 382—83. 8/10. 1948. New Brunswick, N. J., N. J. Agricult. Experim. Station.) LINGENS. 4325

R. C. Jordan und S. E. Jacobs, (unter techn. Mitarbeit von C. F. Lee), *Untersuchungen zur Dynamik der Desinfektion*. 12. Mitt. *Einfluß der pH-Veränderung auf den Desinfektionsgrad bei 51° in Standardkulturen von Bact. coli*. In Standardkulturen von Bact. coli, die auf 51° in Phosphatpuffern bei p<sub>H</sub> 2,8—8,8 erhitzt wurden, wurde die Zahl der überlebenden Keime festgestellt. Das Maximum für die Zahl der überlebenden Keime lag zwischen p<sub>H</sub> 6,5 u. 6,6, auf beiden Seiten dieses Bereiches, das dem Neutralpunkt von reinem W. entspricht, steigt die Empfindlichkeit der Keime regelmäßig an, war aber bei p<sub>H</sub> 7 u. 6,4 abnorm hoch. Die gesteigerte Resistenz der aus überlebenden Keimen einer Desinfektion bei 51° u. p<sub>H</sub> 7 bestehenden Kultur, zeigte eine kleine Steigerung im sauren Bereich aber nicht eine solche in Richtung des alkal. Bereiches. (J. of Hyg. 46. 136—47. Juli 1948. Cardiff, Univ. Coll. of South Wales and Monmouthshire; London, Imper. Coll. of Science and Technologie.) KUNZMANN. 4330

R. C. Jordan und S. E. Jacobs, *Untersuchungen zur Dynamik der Desinfektion*. 14. Mitt. *Die Variation der Konzentrationsexponenten für Wasserstoff und Hydroxylionen mit dem Sterblichkeitsgrad unter Verwendung von Bact. coli-Standardkulturen bei 51°*. (13. vgl. J. of Hyg. 46. [1948.] 280.) Standardkulturen von B. coli wurden bei 51° unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen p<sub>H</sub>-Werten von 2,8—8,8 ausgesetzt u. die überlebenden Keime mehrfach in Intervallen durch eine Plattenzählmeth. (vgl. vorst. Ref.) ermittelt. Die zur Erreichung verschied. Sterblichkeitsgrade (50—99,99%) benötigten Zeiten dienten als Maß der desinfizierenden Wrkg. der OH- u. H<sup>+</sup>-Ionen. Die Formel  $C^n t = \text{const.}$ , worin n der Konz.-Exponent eines Desinfektionsmittels, C dessen Konz., t die Desinfektionszeit bedeutet, wurde durch die gewonnenen Daten für alle Sterblichkeitsgrade bei den verschied. p<sub>H</sub>-Werten erfüllt, mit Ausnahme bei p<sub>H</sub> 2,8, 6,25, 6,4 u. 7,0, wo die Kulturen erhöhte Empfindlichkeit zeigten. Die bei einer Sterblichkeit von 99,99% erhaltenen Zeiten entsprechen für alle p<sub>H</sub>-Werte, ausgenommen p<sub>H</sub> 2,8, der Gleichung. Die Exponenten stiegen bei p<sub>H</sub>-Werten < 3,9 stark an. Die n-Werte variierten im alkal. u. sauren Gebiet in ähnlicher Weise entsprechend dem größten Sterblichkeitsgrad. Die größten Werte werden bei den einer 90%ig. Sterblichkeit entsprechenden Zeiten gefunden. Das Mittel der p<sub>H</sub>-Werte für maximales Überleben bei den verschied. Sterblichkeitsgraden war, abgeleitet, 6,51, während experimentell 6,65 gefunden wurde. Im p<sub>H</sub>-Bereich von 6,25—7,0 waren die H<sup>+</sup>- u. OH<sup>-</sup>-Ionen relativ unwirksam. (J. of Hyg. 46. 289—95. Sept. 1948. Cardiff, Univ. Coll. of South Wales and Monmouthshire, Physiol. Dep., u. London, Imp. Coll. of Science and Technol., Bacteriol. Labor.) K. MAIER. 4330

R. Seigneurin, *Kulturen, die durch Sulfamidzufuhr gehemmt werden. Ihre heilende Wirkung bei Infektionen von Mäusen und Meerschweinchen mit Paratyphus B-Bazillen*. (Vgl. C. 1947. E. 221.) Frisch isolierter B. paratyphus B wurde in Peptonbouillon in Ggw. von 0,33% Sulfonamid gezüchtet, u. nach 6 Std. eine 1. u. nach weiteren 6 St. eine 2. Passage hergestellt; die 2. zeigte ein stark vermindertes Wachstum. Mäusen

(30 g) wurden 50—100 Millionen u. Meerschweinchen (360—580 g) 100—1000 Millionen virulente Keime injiziert u. an den folgenden 2—5 Tagen je 25 u. je 30 Millionen geschwächte Keime in 2—3 Gaben gegeben; gegenüber den Kontrollen erholten sich diese Tiere. Es handelt sich nicht um eine Wrkg. der Sulfonamide, weil die Tiere nach der Injektion eines Filtrats aus abgeschwächter Kultur noch schneller als die Kontrollen starben. (Ann. Inst. Pasteur 75. 74—77. Juli 1948. Paris, Inst. Pasteur.)

KLINGMÜLLER. 4330

Willi Rudolph, *Biotine und Antibiotine*. Neuere Erkenntnisse über den Stoffwechsel der Mikroorganismen haben unser Wissen über die Wrkg. der Vitamine als Wuchsstoffe wesentlich erweitert. So können dieser Eig. Antagonisten entgegenstehen. Das aus Leber, Niere, Reiskleie, Hefe u. a. zu gewinnende *Biotin* (I) kann durch *Avidin* (II) [im rohen Hühnerweiß] als Antagonist in seiner Wrkg. lahmgelegt werden. Durch Erwärmen ist dieser I-II-Komplex wieder spaltbar u. I kann seine Wrkg. von Neuem ausüben. Von den Deriv. des I ist das durch Oxydation entstehende *Biotinsulfon*, ebenso der Methylester des *Biotinsulfoxyds* ähnlich wirksam wie I selbst. Auch das *Oxybiotin* ist für viele Mikroorganismen als Wuchsstoff sehr wirksam. Durch Hydrierung wird der Thiophenring geöffnet, es entsteht das *Desthiobiotin*, das teils als Wuchsstoff teils als Antistoff bei einzelnen Mikroben wirkt. Durch Pimelinsäure oder deren höhere Homologe kann die Wuchswrkg. wesentlich gesteigert werden. *δ-Imidazolidonvaleriansäure* u. *ε-Imidazolidoncapronsäure* sind starke Antiwuchsstoffe. Auch Ersatz des Hydrothiophenrings durch Benzen- oder Cyclohexan-Ring sind Hemmstoffe. Durch I kann dieser Zustand aufgehoben werden. Auf einen aus dem Plasma verschied. Tiere isolierten fett- u. ätherlöslichen Faktor mit Wuchsstoffwrkg. wird hingewiesen. Literatur. (Ärztl. Forsch. 2. Arbeits- u. Probleml. 159—61. 10/12. 1948.)

GLIMM. 4330

E. del Pianto und A. Ballio, *Über die bakteriostatische Aktivität des 2-Mercaptobenzothiazols und einiger seiner Derivate*. Die Konz., bei denen die Entw. des *Staphylococcus aureus* vollständig verhindert wird, betragen für 2-Mercaptobenzothiazol (I)  $0,28 \cdot 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>, für 6-Nitro-2-mercaptobenzothiazol (II)  $0,25 \cdot 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup> u. für 6-Amino-2-mercaptobenzothiazol (III)  $0,18 \cdot 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>. In Ggw. von Cystein u. Ascorbinsäure in einer Konz. von  $0,5 \cdot 10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup> wird die Aktivität von III stark, die von I schwächer u. die von II in beachtlichem Maße vermindert. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 84—87. Jan. 1948. Rom, Labor. f. organ. Chemie des Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER. 4330

Selman A. Waksman, *Antibiotica*. Umfassende Erörterung der auf dem Gebiete der Antibiotica-Forschung bewältigten u. zu bewältigenden Probleme nebst klärenden Begriffsbestimmungen. — Einführung, Begriffsbest. für Antibiotica, geschichtliche Betrachtung, derzeitiger Stand der Forschung mit Nennung einer großen Zahl erprobter u. unerprobter Antibiotica, das Resistenzproblem, Wrkg.-Mechanismus der Antibiotica, natürliche Antibiose, Ausblick. (Biol. Rev. Cambridge philos. Soc. 23. 452—87. Okt. 1948. New Brunswick, U. S. A., Rutgers Univ.)

C. O. LAUBSCHAT. 4340

A. Kroulík und E. Hlaváčková, *Züchtung antibiotischer Actinomyceten*. Es wurde festgestellt, daß nicht nur *Actinomyces griseus* u. *Actinomyces antibiotica*, sondern auch eine Reihe anderer Actinomyceten gegen verschied. Bakterien wirksam sind. (Chem. Obzor 23. 201—07. 30/11. 1948. Prag, Mikrobiol. Inst. der Techn. Univ. für Land- u. Forstwirtschaft.)

STEINER. 4340

Maurice Welseh, *Die Art des bakteriolytischen Systems der Actinomyceten*. Auf Grund von Vers. nimmt Vf. an, daß bei der Aufzucht toter oder lebender grampositiver Bakterien durch Actinomycetine (aus *Streptomyces albus* G) die Ribonucleaseaktivität keine wesentliche Rolle spielt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1589—91. Dez. 1948. Liège, C. R. P. A., Labor. de microbiol. générale.)

K. MAIER. 4340

I. Vavruch, *Kolloide Antibiotica und Versuch zur Deutung ihrer Wirkungen*. Die bisherigen Ergebnisse hinsichtlich der koll. Eigg. von Penicillin, Streptomycin u. Tyrothricin werden durch eigene Forschungen ergänzt. Auf Grund vorliegender experimenteller Ergebnisse schließt der Vf., daß Adsorption u. elektrokinet. Eigg. der Antibiotica bei ihrer Wrkg. eine bedeutende Rolle spielen. (Chem. Obzor 23. 137—40. 30/9. 1948. Prag.)

STEINER. 4340

Selman A. Waksman, *Nomenklatur von Streptomycinpräparaten*. Am Beispiel des *Streptomycins* (I) wird gezeigt, daß ein neues Antibioticum zweckmäßigerweise erst nach der chem. Reindarst. benannt werden soll. I, gebildet von *Streptomyces griseus*, wirksam gegen verschied. gramnegative u. -positive Bakterien einschließlich *B. tuberculosis* unterscheidet sich gegenüber *Streptothricin* durch seine größere Wirksamkeit gegen *Bacillus mycoides* u. *Serratia marcescenz*. I ist wenig tox. u. wird aus Kulturfiltraten, wie Streptothricin dargestellt. *S. griseus* bildet auf Zugabe von I 2 oder 3

oder mehrere Antibiotica, eines im Mycel, ein 2. = *Acidion* im Kulturfiltrat, wirksam gegen Fungi. I, ursprünglich auf der Basis seiner biol. Eigg. u. bestimmten chem. Kriterien definiert, ist kein chem. Individuum, sondern ein Komplex von wenigstens 2 Substanzen, von denen der Hauptanteil in Abbauvers. als ein o-Glycosid des Disaccharids *Streptobiosamin* (N-Methyl-l-glucosaminido-streptose) mit *Streptidin* (1.3-Diguanido-2.4.5.6-tetrahydrocyclohexan) erkannt wurde. In Begleitung kommt immer *Streptomycin B* vor, das sich durch eine zusätzliche D-Mannose im Mol. unterscheidet. Sein antibiot. Spektr. ist quantitativ von dem des chem. reinen Streptomycins unterschieden. Außerdem enthalten rohe I-Präpp. Verunreinigungen mit zum Teil fördernden Faktoren. Für die biol. u. chem. Best.-Methodik ist eine einheitliche Nomenklatur wünschenswert, für die folgender Vorschlag gemacht wird: Streptomycin-Komplex für eine Gruppe von Antibiotica mit einem charakterist. Wrkg.-Spektr. u. bestimmten chem. u. physikal. Eigg., zu verwenden für rohe oder teilweise gereinigte Präparate; *Streptomycin*, für die chem. Verb. des Glykosids (N-Methyl-l-glucosaminidostreptosidostreptidin) an Stelle der Bezeichnung Streptomycin A. Statt Streptomycin B Mannosidostreptomycin; Streptomycin-Rückstand für Reste nach Entfernung des hochgereinigten I, die noch antibiot. Eigg. haben oder fördernde Faktoren enthalten. Streptomycinartige Substanzen: Präp., die von anderen Organismen gebildet werden mit einem dem I ähnlichen Wrkg.-Spektr. u. verwandten chem. u. biol. Eigenschaften. (Science [New York] 107. 233—34. 5/3. 1948. New Brunswick.)

LANGECKER. 4340

R. Raghunandana Rao und C. R. Krishna Murti, *Wirkung von Antibiotica auf milchgerinnende Enzyme von Carica papaya und Ficus carica*. Auf Grund von Beispielen für SH-Gruppen inaktivierende antibakterielle Stoffe in der Literatur wird die Annahme gemacht, daß ein großer Teil der Antibiotica durch Rk. mit SH-Gruppen von Enzymsystemen der Bakterien wirken könnte. Aktivierung von Glutathion, Cystein u. a. Thiolverb. u. reversible Hemmung durch Cu u. Maleinsäure spricht für die SH-Natur des *Papains* u. des Milchgerinnungs-Enzyms von *Ficus carica*. Es wurde die Wrkg. von *Penicillin* u. *Allicin* auf diese Fermente geprüft. Noch 50 O.U. *Penicillin/cm<sup>3</sup>* zeigten eine Hemmung des *Papains*. Mit 0,2 mg/cm<sup>3</sup> *Allicin* wurde eine komplette Hemmung erreicht. Mit 3,5  $\gamma$  *Allicin* wurden ähnliche Resultate wie mit *Penicillin* gewonnen. (Current Sci. 17. 23—24. Jan. 1948. Bangalore, Indian Inst. of Science Dep. of Biochemistry.)

LANGECKER. 4340

O. Hoffmann-Ostenhof und E. Biach, *Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica*. 4. Mitt. *Hemmungswirkungen verschiedener Antibiotica auf die Eiweißspaltung durch Papain*. (3. vgl. Mh. Chem. 76. [1947.] 86.) Vff. berichten über Hemmungsverss. der Eiweißspaltung durch *Papain* mittels der klass. Best.-Meth. der *Papainaktivität* von WILLSTÄTTER u. GRASSMANN (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 138. [1932.] 184). Geprüft wurden neben *Benzochinon-* u. *Naphthochinonderivv. Penicillin* u. *Salicylsäure*. Es ergab sich eine Übereinstimmung zwischen der Hemmung der *Papainaktivität* u. der antibakteriellen Wrkg. der untersuchten Substanzen. Auffallende Analogien zwischen der Stärke der Hemmung beim *Papain* durch die einzelnen Substanzen u. dem Einfl. derselben auf die Aktivität von *Katalase* u. *Urease*. (Mh. Chem. 78. 53—57. Jan. 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIB 157. 53—57. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

BASFELD. 4340

O. Hoffmann-Ostenhof und Elisabeth Biach, *Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica*. 5. Mitt. *Über die p<sub>H</sub>-Abhängigkeit der durch Benzochinon verursachten Hemmwirkungen gegenüber der Aktivität von Urease und Katalase*. (4. Mitt. vgl. vorst. Ref.) In früheren Mitt. (Mh. Chem. 76. [1947.] 180, 319) wurde über Hemmwrkgg. verschied. Chinone auf die Aktivität der *Urease* bzw. *Katalaseaktivität* des Blutes berichtet u. eine starko Übereinstimmung zwischen beiden Fermenten festgestellt, woraus man den Schluß zog, daß der Wrkg.-Mechanismus der Chinonhemmung der beiden Fermente verwandt sei, obwohl das nach den bisherigen Kenntnissen nicht zu erwarten war. Die hier mitgeteilten Verss. über die p<sub>H</sub>-Abhängigkeit der Chinonhemmung dieser beiden Enzyme zeigen jedoch grundsätzliche Verschiedenheit, so daß eine nähere Verwandtschaft der Wrkg.-Mechanismen unwahrscheinlich ist. (M. Chem. 78. 273—76. März 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIB 157. 273—76. 1948. Wien, Univ. I. Chem. Labor.)

BASFELD. 4330

O. Hoffmann-Ostenhof und Gertrude Reitmaier, *Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica*. 6. Mitt. *Über die Hemmung des Keimlingswachstums von Lepidium sativum durch verschiedene Chinonderivate*. (5. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die aktivsten der sich anscheinend in der Wrkg. qualitativ unterscheidenden *Benzochinon-* u. *Naphthochinonderivv.* erwiesen sich stärker hemmend als die von KUNN u. Mitarbeitern (C. 1944. I. 1385) beschriebenen „*Blastokoline*“ u. erreichen

in der Aktivität das *Cumarin*. *p*-*Xylochinon* u. *Lawson* zeigen bes. starke Wirksamkeit. Der Mechanismus der Keimungshemmung bei der Gartenkresse scheint ein zusammengesetzter zu sein. (Mh. Chem. 78. 277—79. März 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb. 157. 277—79. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

BASFELD. 4340

O. Hoffmann-Ostenhof, L. Bertalanffy und O. Schreier, *Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica*. 7. Mitt. *Quantitative Versuche über die Giftwirkung von Chinonen auf Planaria gonocephala, einen Strudelwurm aus der Ordnung der Tricladida*. (6. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Wrkg. verschied. Benzo- u. Naphthochinonderivv. auf *Planaria gonocephala* zeigt, daß die Wrkg.-Reihe der Substanzen gegenüber dem Strudelwurm nicht ident. mit derjenigen gegenüber Bakterien ist. Die mathemat. Interpretation der Konz.-Wrkg.-Bedingungen ergab eine Formel, welche formal mit der Adsorptionsisotherme übereinstimmt. Das läßt vermuten, daß als Primärprozeß eine Absorption stattfindet, der dann vermutlich als Sekundärk. eine Hemmung eines zellwichtigen Fermentsyst. folgt. In hochkonz. Lsgg. von *p*-Benzochinon u. *Toluchinon* scheint der Wrkg.-Mechanismus im wesentlichen eine gerbungsähnliche Proteinwrkg. zu sein. Aus Verss. mit Mischlsgg. von *Chloreton* u. *Benzochinon* schließen Vff., daß der Angriffspunkt der Chinone ein anderer ist als derjenige der Narkotica. (Mh. Chem. 79. 61—71. April 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb. 157. 61—71. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

BASFELD. 4340

O. Hoffmann-Ostenhof und Elisabeth Biach, *Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotika*. 8. Mitt. *Wirkungen verschiedener Chinone auf die Stärkespaltung durch Amylasen tierischen Ursprungs*. (7. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Best. der *Amylaseaktivität*: 1. nach WOHLGEMUTH (C. 1908. I. 1718), 2. nach WILLSTÄTTER u. SCHUDEL (C. 1918. II. 406). — Messung verschied. synthet. Chinone auf die Stärkespaltung durch *Speichel*- u. *Pankreasamylase* zeigt, daß in salzarmen, ungepufferten Vers.-Ansätzen viele Chinone eine merklich aktivierende Wrkg. auf den fermentativen Vorgang ausüben. Einige Chinone (*2,6-Dichlorbenzochinon*, *Lawson*, *Isonaphthazarin*) zeigen sich als ausgesprochene Hemmstoffe der Amylasewirkung. Bei Zusatz von Anionen, bes. Chlorionen, oder auch Pufferlsgg. zu den Vers.-Ansätzen verschwinden die aktivierenden Wirkungen. — Vff. sprechen den Erscheinungen keine biol. Bedeutung zu. (Mh. Chem. 79. 248—52. Aug. 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb. 157. 248—52. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

BASFELD. 4340

O. Hoffmann-Ostenhof und S. Gierer, *Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica*. 9. Mitt. *Hemmung der Aktivität kristallisierter Katalase aus Rinderleber durch Chinone und Indophenole*. (8. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Reproduktion früher an Katalase mit *Chinonen* u. *Indophenolen* gefundener Hemmungserscheinungen (Mh. Chem. 76. [1947.] 319) unter Verwendung kristallisierter *Rinderkatalase* mit fast gleichen Resultaten. Vff. fanden eine starke Abhängigkeit der Hemmwrkg. von der Fermentkonzentration. Die Hemmungswrkg. stellt sich mit unmeßbarer Geschwindigkeit ein, was Vff. als Stütze der Annahme einer Ionenwrkg. ansehen. (Mh. Chem. 79. 379—84. Okt. 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb. 157. 379—84. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

BASFELD. 4340

O. Hoffmann-Ostenhof und Else Kriz, *Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica*. 10. Mitt. *Studien über das Verhalten pflanzlicher Zellen gegenüber Chinonen*. (9. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Bei Geweben von *Beta vulgaris rubra* können so starke Schädigungen an Zellmembranen u. Plasmahäutchen festgestellt werden, daß diese sonst zurückgehaltenes *Anthocyan* an die Außenfläche abgeben. — Unter Wrkg. von *Chinonlsgg.* wird eine meßbare Vermehrung der *Phosphataufnahme* von Hefezellen gefunden. Vff. nehmen an, daß dies nicht auf einer Veränderung der Permeabilitätsverhältnisse beruht, sondern auf einer Beeinflussung der Stoffwechselfvorgänge u. einer damit verbundenen Erhöhung des Phosphatbedarfs der Hefezellen. — Vff. können keine Zusammenhänge zwischen den beschriebenen Wrkkg. u. der antibiot. Wrkg. der untersuchten Chinone feststellen. (Mh. Chem. 79. 410—25. Okt. 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb. 157. 410—25. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

BASFELD. 4340

O. Hoffmann-Ostenhof und H. Moser, *Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica*. 12. Mitt. *Hemmungswirkungen verschiedener Chinone auf die Eiweißspaltung durch Hefeproteinase*. (11. vgl. Mh. Chem. 79. [1948.] 421; 10. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Hemmwrkg. verschied. Derivv. von *Benzochinon* u. *Naphthochinon*, sowie einigen *Thiodreagenzien* auf die Gelatinespaltung durch 2 *Hefeproteinase*n aus Oberhefe u. Unterhefe zeigte Ähnlichkeit des Verh. u. der Hemmbarkeit des *Papains* durch dieselben Wirkstoffe, außerdem eine gewisse Übereinstimmung zwischen den

wachstumshemmenden Effekten der Chinone gegenüber der Hefe u. deren Hemmeffekte auf die Aktivität der *Proteinasen*. Die Hemmungen ließen sich durch Zugabe von Red.-Mitteln im Überschuß ganz oder teilweise rückgängig machen. (Mh. Chem. 79. 570—75. Dez. 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIB. 157. 570—75. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) BASFELD. 4340

O. Hoffmann-Ostenhof, Elisabeth Biach, S. Gierer und O. Kraupp, *Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica*. 13. Mitt. *Durch Chinone nicht beeinflussbare Esterasen*. (12. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die Prüfung der Wrkg. von *Chinonen*, *Indophenolen*, *Porphyrexid* u. *Porphyrindin* auf die Aktivität von *Pankreaslipase* u. *Serumcholinesterase* zeigte keine Hemmwrkgg., obgleich beide Fermente nach der Literatur für ihre Wrkgg. freie SH-Gruppen benötigen u. unter den geprüften Substanzen ganz bes. die Chinone in stande sind, mit freien SH-Gruppen zu reagieren. — Vff. versuchen eine Erklärung für dieses Verhalten. (Mh. Chem. 79. 576—80. Dez. 1948. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIB. 157. 576—80. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) BASFELD. 4340

Maurice Welsch und Emile Nihoul, *Über den Nachweis des Bakterienkerns*. Beschreibung einer einfachen Meth. zum Nachw. von Bakterienkernen ohne Verwendung von *Ribonuclease*. Abklatsch der Agarkultur in CHABAUD-Lsg. fixieren, waschen, einige Std. bei 60° in 1/30 mol. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> oder 0,1nNaOH halten, mit fließendem W., dann mit dest. W. waschen u. nach GIEMSA färben. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1449 bis 1452. Nov. 1948. Liège, Univ., Laborr. de microbiol. générale du C. R. P. A. et de bactériol.) K. MAIER. 4350

Claes Weibull, *Einige chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften der Geißeln von Proteus vulgaris*. Ein bei 20—27° aufbewahrter Stamm von *Proteus vulgaris* X 19 (I) wurde zur Geißel-Bldg. auf Fleischbrühhagar (1 Liter Brühe, 3 g NaCl, 2 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, u. nur 0,6% Agargas) 3—5 Tage bei 14—15° gezüchtet. Dann wurde mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. eine Bakteriensuspension hergestellt, aus der durch Zentrifugieren (3000 U/Min), Ultrafiltration durch Collodium, Ultrazentrifugieren (27000 U/Min.; 60 Min.) u. wiederholtes Ultrazentrifugieren mit ansteigender Geschwindigkeit bis zu 19000 U/Min., sowie Suspendieren in Boratpuffer (p<sub>H</sub> 8,5) ein Geißelpräparat (II) in einer Ausbeute von 0,1—0,5 mg pro Petrischale gewonnen wurde. II gibt eine farblose stabile Lsg. mit deutlichem TYNDALL-Effekt u. Strömungsdoppelbrechung. II enthält 15,7—16,1% N, Spuren P u. höchstens 1% Kohlenhydrate (MÖLISCH-Rk., wahrscheinlich Verunreinigung). Im Papier-Chromatogramm konnten: *Arginin*, *Lysin*, *Asparagin* u. *Glutaminsäure*, *Glycin*, *Serin*, *Alanin*, *Threonin* u. *Tyrosin* nachgewiesen werden. Das Maximum der UV-Absorption (2930 Å) beruht auf einem *Tyrosin*-Geh. von 1,8 bis 1,9%. *Tryptophan*, *Nucleinsäuren*, *Purin*- u. *Pyrimidinbasen* können nur in Spuren vorhanden sein. II scheint demnach ein *Protein* u. kein *Polysaccharid* zu sein, entgegen der Hypothese von PIPPER (J. Bacteriol. 53. [1947.] 257). II wird durch verd. Säure hydrolyt. gespalten. Die Spaltprodd. haben ein Mol.-Gew. von mindestens 41000 (Sedimentationskonstante 2,4; Diffusionskonstante 5,2) u. wahrscheinlich längliche Form. N-Geh. u. UV-Absorption scheinen durch die Hydrolyse nicht verändert zu werden (Tryosin Geh. 1,77%). (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 351—61. Okt. 1948. Uppsala, Schweden, Univ., Inst. of Physical Chem. and Biochem.) CARLS. 4350

S. Shankman, *Glykokollgehalt von dl-Alanin*. Im Hinblick auf die mikrobiol. Glykokoll(I)-Best. ermittelte Vf. den I-Geh. handelsüblicher *dl-Alanin*präpp. u. eines  $\beta$ -Alaninpräp., der nach der mikrobiol. Meth. von SHANKMAN, CAMIEN u. DUNN (C. 1947. E. 1133) bestimmt wurde. (J. biol. Chemistry 173. 809—10. April 1948. Los Angeles, Shankman Labor.) A. SCHÖBERL. 4360

Millard J. Horn, D. Breese Jones und Amos E. Blum, *Mikrobiologische Bestimmung von Phenylalanin in Proteinen und Nahrungsmitteln*. Vff. beschreiben eine mikrobiol. Best. von *Phenylalanin* (I) mit *Lactobacillus mesenteroides* P-60. Vers.-Verf., Kultur, Impfung u. Titration wie in den früheren Arbeiten der Vff. (J. biol. Chemistry 166. [1946.] 321 u. 169. [1947.] 739). Zus. des Grundmediums: Glucose 20 (g), Na-Acetat (wasserfrei) 12, Salz A, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 1, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1, Salz B, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 400 mg, MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 20 mg, NaCl 20 mg, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 20 mg, Adenin 100 mg, Guanin 100 mg, Uracil 100 mg, Thiaminchlorid 2,0 mg, Pyridoxamindihydrochlorid 0,4 mg, Ca-Pantothenat 0,4 mg, Riboflavin 0,4 mg, Nicotinsäure 0,8 mg, p-Aminobenzoensäure 0,4 mg, Biotin 0,01 mg, Folsäure 30  $\gamma$ ; auf 1000 cm<sup>3</sup>, p<sub>H</sub> 6,8, dl-Alanin 80 mg, l-Argininhydrochlorid 416 mg, dl-Asparaginsäure 240 mg, l-Cystin 400 mg, dl-Glutaminsäure + H<sub>2</sub>O 940 mg, Glycin 400 mg, l-Histidinhydrochlorid + H<sub>2</sub>O 54 mg, l-Oxyprolin 20 mg, dl-Isoleucin 50 mg, dl-Leucin 400 mg, dl-Lysinhydrochlorid 300 mg, dl-Methionin 200 mg, dl-Norleucin 400 mg, dl-Phenylalanin 160 mg, l-Prolin 140 mg, dl-Serin

240 mg, dl-Threonin 180 mg, dl-Tryptophan 400 mg, l-Tyrosin 390 mg, dl-Valin 240 mg. Es wird eine Eichkurve für I aufgestellt u. in Modellvers., sowie zahlreichen *Proteinen* u. *Nahrungsmitteln* I bestimmt. Gute Übereinstimmung mit den Werten anderer biol. Methoden für I wird erzielt, jedoch ist diese mit den Ergebnissen chem. Best.-Methoden für I nicht gut. Der Grund wird in der schwierigen chem. Best.-Meth. für Phenylalanin gesehen. (J. biol. Chemistry 176. 679—84. Nov. 1948. Washington, US Dep. of Agricult., Agricult. Res. Administrat., Bureau of Human Nutrit. and Home Economi c.)

HANSON. 4360

H. A. Krebs, *Quantitative Bestimmung von Glutamin und Glutaminsäure*. Die in saurer Lsg. durch eine gewaschene Suspension von *Clostridium welchii* aus Glutamin u. Glutaminsäure abgespaltene u. manometr. gemessene CO<sub>2</sub>-Menge benutzt Vf. zu einer neuen, sehr spezif. Best.-Meth. für diese beiden Aminosäuren. Aus dem dabei aus Glutamin quantitativ abgespaltenen Ammoniak, das in der Lsg. nach der Meth. von PARNAS bestimmt wird, berechnet sich der Glutamingehalt. Die Wirksamkeit der Glutaminsäuredecarboxylase zeigt zwischen p<sub>H</sub> 3,4 u. 5,0 nur geringe Veränderungen (Optimum: p<sub>H</sub> 3,7—4,4), während die CO<sub>2</sub>-Entw. von Glutamin zwischen p<sub>H</sub> 5,0 u. 3,0 ziemlich rasch abfällt. Vf. wählt für die Best. ein p<sub>H</sub> zwischen 4,5 u. 5,0 bei 40°. Stärkere als 0,2 mol. Acetattufferkonz. hemmen die Rk.; auch Enzymgifte, wie Cyanid u. HgCl<sub>2</sub>, verhindern die Rk., dagegen nicht Äthyl- u. Phenylurethan, sowie Octanol. In reinen Lsgg. reagiert Glutamin langsamer als Glutaminsäure, jedoch sind durch Zusätze von Cetyltrimethylammoniumbromid, das sehr stark beschleunigend wirkt, sowie von Serum oder von wss. Gewebsextrakten die Maximalumsätze der Decarboxylierung von Glutamin u. Glutaminsäure nahezu gleich. Na-Dodecylsulfat hemmt die Glutaminsäuredecarboxylase. Als weiterer Faktor muß die Permeabilität der Bakterienzellen in Rechnung gesetzt werden. Der Glutamin- u. Glutaminsäuregeh. des Tiergewebes steigt rasch nach dem Tod; es wird deshalb ein Verf. mitgeteilt, das die Wrkg. der autolyt. Enzyme auf ein Minimum beschränkt. Folgende Substanzen spalten unter den Bedingungen der Glutaminsäurebest. kein NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> ab: Glykokoll, dl-Alanin, dl-Citrullin, l-Arginin, l-Phenylalanin, l-Tyrosin, l-Tryptophan, l-Cystein, l-Cystin, dl-Methionin, l-Histidin, l-Asparaginsäure, l-Asparagin, Harnstoff, Nicotinamid, Purinderiv., Glucosamin, Nicotinsäure, Kreatin, Kreatinin u. Succinimid. (Biochem. J. 43. 51—57. 1948. Univ. Sheffield, Dep. of Biochemistry.)

A. SCHÖBERL. 4360

Georges Sandor, *Drei humorale Funktionen der Immunität und die drei Globulinfraktionen als deren Träger im Pferdeserum*. I. Mitt. Die *Euglobuline* des Pferdeserums sind vorwiegend die Träger der *antibakteriellen* Aktivität, während die *Antitoxine* ausschließlich *Pseudoglobulin*(I)charakter haben. Zur Fraktionierung werden die Seren 24 Std. bei 0° unter Vol.-Konstanthaltung gegen dest. W. dialysiert. Der Nd. stellt *Euglobulin* I (II) dar. Nach 3tägiger weiterer Dialyse, Verd. mit dest. W. u. p<sub>H</sub>-Einstellung auf 6 (verd. Essigsäure): Nd. von *Euglobulin* II A (III). Aus der Mutterlauge fällt bei p<sub>H</sub> 5,2—5,4 *Euglobulin* II B aus. Die *Pseudoglobuline* werden schließlich durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (34%) erhalten. Für 4 Pferdeseren des antibakteriellen Typs besteht eine deutliche Beziehung zwischen der Natur des Antikörpers u. der Löslichkeit der I-Fraktion. Das Antimeningococcenserum, sowie das nach intravenöser Injektion lebender Pestbazillen erhaltene Serum sind *Agglutinine* mit beträchtlichem II-Geh., welcher von 2%<sub>0</sub> auf 10%<sub>0</sub> u. mehr erhöht ist. Im *Antigonococcenserum* ist keine wesentliche Steigerung der I-Konz. feststellbar; es wirkt weder agglutinierend noch präzipitierend, aber es fixiert in Ggw. von Gonococceartigen das Komplement. Die *Hämolytine* des Antihammelserums sind vorwiegend in III enthalten. Es scheint, daß mit Steigerung der *Globulinlöslichkeit* des Pferdeserums sich der Charakter der Antikörper verändert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 378—80. 2/8. 1948.)

K. MAIER. 4370

R. Pautrizel und F. Teyeau, *Natriummonobromacetat bei der Flockungsreaktion. Pferdeserum-Antiserum vom Kaninchen*. Das mit Na-Monobromacetat (I) vorbehandelte Anti-Pferdeserum vom Kaninchen hatte mit Pferdeserum als Antigen eine längere Flockungszeit als unbehandeltes. Wurde nur das Pferdeserum mit I behandelt, war die Flockungszeit nur unwesentlich verlängert. Die stärkste Verzögerung trat ein, wenn Antigen u. Antiserum der Wrkg. von I ausgesetzt wurden. (C. R. Séances Soc., Biol. Filiales 142. 221—23. Febr. 1948. Bordeaux, Fac. de Médecine et Pharmacie. Labor. de Zoologie et Parasitologie et Labor. de Chimie biologique.)

FISCHNER. 4370

F. Teyeau und R. Pautrizel, *Ein Vergleich der Wirkung von Formol und Natriummonobromacetat auf die Flockungsreaktion eines Pferdeserums mit Antiserum vom Kaninchen*. Obwohl die Wrkg. von Formol (I) u. Na-Monobromacetat (II) auf ein Anti-Pferdeserum vom Kaninchen sonst ähnlich ist, beeinflußt die Vorbehandlung des Antiserums mit II die Flockungszeit im Bereich des AK.-Überschusses stärker als das mit I. Einw. von I u. II auf Antigen u. auf Antikörper bei verschied. p<sub>H</sub>-Werten (5—10) macht



den Unterschied noch deutlicher, da bei tiefem  $p_H$  durch I fast nur das Antigen, durch II jedoch das Antigen u. die Antikörper in ihren determinanten Mol-Gruppen verändert werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 223—25. Febr. 1948. Bordeaux, Faculté de Médecine et Pharmacie, Labor. de Zoologie et Parasitologie et Labor. de Chimie Biologique.) FISCHÖDER. 4370

Paul Giroud und Giacinto Ciaccio, *Die antigene und pathogene Wertigkeit von Methylalkoholpräzipitaten aus Kaninchenlungen nach Infektion mit epidemischen und murinen Rickettsien*. Für die Reinigung von Rickettsiensuspensionen aus Kaninchenlungen mit Methylalkohol ist die 30%ig. Konz. (bei 0° bis —16°) geeigneter als die 10 bis 20%ig. Konz., weil damit hergestellte Impfstoffe weniger Rkk. zeigen. Durch höhere Methylalkohol-Konz. (40%) werden die antigenen Eigg. abgeschwächt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1222—23. Okt. 1948. Paris, Inst. Past., Service du Typhus.) FISCHÖDER. 4370

L. Pauling, *Die Struktur der Antikörper und das Wesen serologischer Reaktionen*. Antikörper enthalten dieselben Polypeptidketten wie n. Globuline. Sie unterscheiden sich von diesen nur dadurch, daß die Ketten im Antikörpermol. bei ihrer Synth. in Ggw. eines Antigens anders gefaltet werden. Sie erhalten dadurch an ihrer Oberfläche eine dem Antigen komplementäre Konfiguration. Nach Loslösung vom Antigen verwandeln sie sich in Antikörper mit mindestens 2 oder mehr Valenzen. Die Zweiwertigkeit der Antikörper ist eine Voraussetzung für die Gitterwerkhypothese der Antigen-Antikörperreaktion. Diese Hypothese wird gestützt durch Präzipitationsverss. mit mehrwertigen Haptenen mit bekannten determinierenden Gruppen (z. B. aus Globulinen mit hochmol. Azofarbstoffen) unter Verwendung von verschied. gegen die einzelnen Haptengruppen gerichteten Antiseren. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 247—59. Mai/Juni 1948.) FISCHÖDER. 4370

A. Bussard, *Immunchemische Untersuchungen des humanen Choriogonotropins*. I. Mitt. *Beitrag zur Dissoziation des spezifischen Präzipitats aus Gonatropin und Antiserum vom Kaninchen*. Choriogonotropin von Menschen bildet mit Serum von Kaninchen, die mit diesem Hormon immunisiert wurden, ein Präzipitat, auch wenn das Kaninchenserum vorher mit einem Normalmenschenserum absorbiert war. Das Präzipitat ist im Rattenvers. biol. inaktiv. Die Eliminierung der Antikörper aus dem Präzipitat mittels Alkalisierung, Ultraschall oder Trypsinverdauung mißlang. Ebenso waren Verss., durch 15%ig. NaCl-Lsg. oder durch ein mit Harnstoffinaktiviertes Hormon die Bindung zu dissoziieren, prakt. ergebnislos. Dagegen konnte aus dem Präzipitat das Hormon durch A. bei 37° in einer biol. akt. Form freigesetzt u. damit die Spezifität der Rk. Gonatropin-Antiserum nachgewiesen werden. (Vgl. C. 1948. II. 982.) (Ann. Inst. Pasteur 75. 14—29. Juli 1948. Paris, Inst. Pasteur, Service de Chimie Microbienne.) FISCHÖDER. 4370

Albert Westphal und Heinz Chemnitz, *Über die Bedeutung einer Sublimat-Serumeiweißreaktion bei der Malaria tertiana*. Eine auf dem Prinzip von MANCKE u. SOMMER (vgl. Münchener med. Wschr. 83. [1936.] 1707) aufgebaute Serumlabilitätsrk. mit  $HgCl_2$ , bei der statt  $Na_2CO_3$  puriss.  $K_2HPO_4$  u.  $Na_2CO_3$  sicc. verwendet wurde, wurde an Gesunden u. Malaria-tertiana-Kranken geprüft. Da die Malariaanfalle die Labilität des Serums steigern, trat bereits Eiweißfällung bei geringerem  $HgCl_2$ -Geh. ein; dabei entwickelten Ersterkrankungen prozentual höhere Labilität als Rezidive. Die Rk. steht nicht in fester Beziehung zur Bldg. spezif. Antikörper. (Z. Hyg. Infektions-Krankh. 128. 561—81. 1948. Hamburg, Trop. Inst., Protozool. Abt.) D. PETERS. 4370

J. Ungar und P. Nuggleton, *Aluminiumphosphat zur Präzipitation von agglutinierbaren und nicht agglutinierbaren Stämmen von H. pertussis*. Durch die verschied. Fällbarkeit mit Al-Phosphat (I) kann man 2 Stämme von *H. pertussis* trennen, die sich aber nicht wegen des Alters der Kultur u. nur wenig morphol. unterscheiden. Die Bakterien der nicht agglutinablen Stämme scheinen kürzer u. kleiner zu sein u. sich stärker basophil anzufärben. — Etwa 12 pathogene Keime zeigen ein verschied. Verhalten. Zwischen Agglutination u. Fällbarkeit bestehen keine Beziehungen. Agglutinierbare, mit I gefällte Organismen können noch Agglutinine aus Immuseren binden. — Cd-Phosphat verhält sich ähnlich wie I; das sonst wenig adsorbierende Mg-Phosphat adsorbiert agglutinable Substanzen leicht; Acriflavin fällt immer u. unabhängig von der Agglutinierbarkeit. — Ein  $p_H$ -Optimum gibt es nicht; bei  $p_H = 4 \cdot 10$  präzipitiert I unverändert leicht. Speichel- u. Harnamylase ändern die Nd.-Bldg. nicht; die MOULSCHE-Probe ist immer positiv. (Nature [London] 162. 734—35. 6/11. 1948. Greenford, Middlesex, Research Div., Glaxo Labor., Ltd.) KLINGMÜLLER. 4370

B. Rybak, *Immunität bei Crown-Gall*. Die Agglutination von *Phytomonas tumefaciens* mit dem Tumorsaft von *Pelargonium zonale* wird als ein komplexer Vorgang angesehen. Die Ergebnisse schließen die Existenz globuliner Agglutinine aus, dagegen

ist anzunehmen, daß Tannoide eine entscheidende Rolle spielen. Die Ggw. von Substanzen, die an die Vermehrung der Zellen des Wirtes gebunden sind (*Adenosinriphosphorsäure, Nucleotide*), lassen Bakteriophagen des Stammes „42/4“ annehmen, die zu schwach sind, eine bakterielle Lyse herbeizuführen, dafür jedoch eine Agglutination verursachen. Es wurden die unterschiedlichen Ansichten der Resistenz des Pelarg. zon. gegen eine Neuinfektion festgestellt, wobei die Bakteriophagen eine wichtige Rolle spielen, jedoch nicht die Möglichkeit einer Entgiftung ausschließen. (Ann. Inst. Pasteur 75. 351—67. Okt. 1948.) HOHENADEL. 4370

A. Santos Ruiz, J. Lucas Gallego und F. Arguello Rufilanchas, *Physiopathologie des Glutathions*. 2. Mitt. (1. vgl. Rev. españ. Fisiol. 4. [1948.] 1.) Bei 30 syphilit. Individuen betrug die Verminderung des *Glutathions* (I) 83%; 20% beim oxydierten u. 96,6% beim red., diese Verminderung betrifft namentlich das I-SH u. steht in direkter Beziehung zum serolog. Befund. — Wurde bei der WASSERMANN-Rk. synthet. I zugegeben, so verschwand die antikomplementäre Wrkg. des Serums. I spielt bei syphilit. Patienten eine Rolle bei der Reaktivierung des Komplements. (Rev. españ. Fisiol. 4. 157—62. Okt. 1948. Madrid, Inst. Español de Fisiol. y Bioquim., Seccion de Bioquim.) MARSSON. 4370

Maylis Guillaumie und A. Kréguer, *Das Toxin von Clostridium chauvoei*. Die hämolyt. Wrkg. des Toxins (I) von *Cl. chauvoei* ist in Ggw. von physiolog. Lsg. stärker als in physiolog. Lsg., die mit Phosphatpuffer auf  $p_H$  7,4 eingestellt ist. Nach 5 Min. Erwärmen auf 70° sind I-Präpp. in vivo nicht mehr tox. u. in vitro nicht mehr hämolytisch, während nach 5 Min. Erhitzen auf 100° I für Mäuse tox. u. hämolyt. wirkt. Die hämolyt. Aktivität von I mit Formolzusatz ist noch stark ausgeprägt, wenn bereits die letale Wrkg. verschwunden ist. Adrenalin hat bei I keine antitox. Wrkg.; I selbst senkt den Blutdruck. Die Antihistaminica *Neoantergan* u. *N-Dimethylamino-2-propyl-1-thiodiphenylamin* schützen Meerschweinchen nicht gegen I. Viele n. Seren vermögen die letale Wrkg. von I zu neutralisieren. Durch Entfernung der Lipide geht diese Eig. vielfach verloren. (Ann. Inst. Pasteur 74. 189—95. März 1948.) K. MAIER. 4370

A. S. V. Burgen, F. Dickens und L. J. Zatman, *Die Wirkung des Botulinum-Toxins auf das isolierte Rattenzwerchfell*. Bei Zugabe von 0,03—0,15 mg *Botulinumtoxin* (I)/Liter zu präparierten Zwerchfellnerven von Ratten konnte 20—30 Min. lang keine Beeinflussung des Nervis beobachtet werden, aber in der nächsten Std. trat starke Paralyse auf. 15 Min. langes Erhitzen von I auf 100° zerstörte die Wirksamkeit. Bei Auswaschen des Toxins nach einer Einwirkungsdauer von wenigen Min. ging die Paralyse nicht zurück. *Eserin, Prostigmin, Tetraäthylpyrophosphat, KCl* u. *Adrenalin* besaßen keine Gegenwirkung. Bei intravasculärer Verabreichung von *Acetylcholin* ging vorher eingetretener Muskelstarrkrampf wieder zurück. *Antiserum* verhinderte die Toxinwrkg. u. ist somit als Vorbeugungsmittel brauchbar. (J. Physiology 107. 41P. 30/9. 1948. Middlesex, Hospit., Dept. of Pharmacol. and Courtauld Inst.) ZOPFF. 4370

Gottfried Pyl und Friedel Kesting, *Versuche zur Isolierung des komplementbindenden Antigens des Maul- und Klauenseuchevirus sowie des Virus selbst*. Vff. isolieren aus Suspensionen von mit Maul- u. Klauenseuchevirus (I) infiziertem Gewebe mit chem. Mitteln das komplementbindende Antigen in gereinigter Form. Es erweist sich als Globulin, da es bei Dialyse gegen dest. W. u. bei Halbsättigung mit  $(NH_4)_2SO_4$  ausfällt. Das Ausgangsmaterial wurde 12 Std. im Eisschrank mit der doppelten Menge dest. W. extrahiert. 550 cm<sup>3</sup> Extrakt wurden mit 180 cm<sup>3</sup> einer 3%ig.  $Al(OH)_3$ -Suspension geschüttelt u. zentrifugiert. Der Überstand wurde bei 0,3 Torr auf 90 cm<sup>3</sup> eingedampft, wobei die Temp. nicht über +3° stieg. Bei Dialyse gegen dest. W. im Eisschrank fiel ein Nd. aus, der, nach Gefriertrockenverfahren behandelt, 64 mg Trockensubstanz ergab. I selbst wurde gereinigt, indem als Test die schon früher festgestellte Sedimentationskonstante von 18,2 Svedberg benutzt wurde. Nach Behandlung des Extraktes mit  $Al(OH)_3$  u. Eindampfen auf  $\frac{1}{10}$  Vol. wurde mit  $\frac{1}{3}$  Vol. gesätt.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. versetzt, die Fällung verworfen,  $\frac{1}{4}$  Vol.  $(NH_4)_2SO_4$  zugegeben u. zentrifugiert. Der Nd. wurde mit 20 cm<sup>3</sup> 37,5%ig.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. angerieben, die Lsg. 24 Std. gegen n/10 Phosphatpuffer dialysiert u. 2 $\frac{1}{2}$  Std. bei 30000 Umdrehungen/Min. zentrifugiert. Bei Entnahme von 1 cm<sup>3</sup> Lsg. vom Becherboden enthält dieser die gereinigte Substanz mit  $s_{20} = 18,2$  Svedberg. Die Ausbeute an I ist sehr gering. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh., Hyg., I. Abt., Orig. 152. 378—80. 10/5. 1948. Forschungsanstalt Insel Riems.) ARMBRUSTER. 4374

Karl Bernhard und Hans Albrecht, *Untersuchung der Lipidsynthese des Schimmelpilzes *Phycomyces Blakesleeanus* mit Hilfe der Isotopentechnik*. Der Schimmelpilz *Phycomyces Blakesleeanus* wurde auf Glucose-haltiger Nährlsg. in Ggw. von schwerem W. gezüchtet u. aus dem Mycel *Ergosterin* u. die *Fettsäuren* (I) isoliert. Die Verhältniszahlen D/H von isolierter I zur Nährlsg., schwankten zwischen 0,59 u. 0,64. Wenn die

I-Synth. über *Acetaldehyd* → *Acetaldo* → *Crotonaldehyd* →  $\alpha$ - $\beta$ -*Hexylenaldehyd* → *Capronaldehyd* verlaufen würde, müßte der entspr. Zahlenwert 0,6 betragen (GÜNTHER u. BONHOEFFER, C. 1939. I. 1378). — Die einzelnen I zeigten keinen Unterschied im Gehalt. — In die Glukosemoll. trat während des Pilzwachstum kein an C gebundene D ein. (Helv. chim. Acta 31. 2214—20. 1/12. 1948. Zürich, Univ., Physiolog.-chem. Inst.)

IRRGANG. 4380

Maurice Welsch und Camille Heusghem, *Östradiol in Östron überführende Streptomyceten*. 19 *Streptomyces*-Stämme wurden in 25 cm<sup>3</sup> CZAPEK-Nährlsg., die als alleinige C-Quelle 1 cm<sup>3</sup> 0,025%ig. äthanol. *Östradiol* (I)-Lsg. enthielt, 5—10 Tage bei 25° in Kolleschalen gezüchtet. 5 Stämme bewirkten eine mehr als 50%ig. Oxydation von I zu *Östron* (II), 7 eine mehr als 25%ig., 3 eine ca. 10%ig., 4 keine. Eine mit einem bes. akt. Stamm durchgeführte Unters. zeigte, daß die II-Konz. am 3. Tag ein Maximum durchläuft u. dann rasch wieder, anscheinend infolge Verwertung als C-Quelle, absinkt. Zur Vermeidung des II-Abbaues wurde die Umwandlung von I mit „ruhenden Zellen“ (gewaschenes Mycel) vorgenommen (30°, 4 Std.), wobei die II-Ausbeute 95% des eingesetzten I betrug. Die verwendete *Streptomyces*-Species ähnelt *S. albus* u. *S. jimiarius*. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1074—76. Aug. 1948. Liège, Univ., Fac. de méd., Labor. de bactériol. et de parasitol., et Labor. de recherches chim.)

K. MAIER. 4380

P. B. Marshall, *Der Glucosestoffwechsel des Plasmodium gallinaceum und die Wirkungsweise von Malariaheilmitteln*. Gewaschene, mit *Plasmodium gallinaceum* stark befallene, rote Blutkörperchen von Hühnern wurden in Bezug auf ihren Stoffwechsel untersucht. Der respirator. Quotient ist etwa 15mal so hoch wie bei gesunden Blutkörperchen. Für Plasmodien ist *Glukose* (I) unbedingt erforderlich, wie an I-freien Medien zu sehen ist, in denen die infizierten roten Zellen 60% ihrer respirator. Aktivität verlieren, nach Zusatz von I aber wieder erhalten. Verschiedene andere Substanzen stimulieren ebenfalls ihre Atmung: *Milchsäure* (II) u. *Brenztraubensäure* (III). Der Kohlehydratstoffwechsel scheint also noch weiter als bis II u. III zu gehen. An Hand eines I-Abbauschemas werden die auf Grund der Verss. des Vf. vermuteten Angriffspunkte des *Chinins* u. *Mepacrins* aufgezeigt. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 1—7. März 1948. London, Wellcome Laboratories of Tropical Med.)

BERGER. 4380

P. B. Marshall, *Der Glucosestoffwechsel von Trypanosoma Evansi und die Wirkungsweise der Trypanocide*. Mit *Trypanosoma Evansi* infiziertes Mäuseblut wurde auf seine respirator. Aktivität untersucht. Diese läßt sich durch *Phenylarsinoxyd* 1:300 000 fast vollständig aufheben. Wenig Wrkg. zeigten dagegen *Tryparsamid* u. *Stilbamidin*. Trypanosomen verwenden anscheinend die *Milchsäure* des Wirtes u. oxydieren sie zu *Brenztraubensäure*, die das hauptsächliche Endprod. des Glucosestoffwechsels ist. Dieser wird durch die Trypanocide an entscheidenden Punkten gehemmt, wie an einem Schema gezeigt wird. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 8—14. März 1948. London, Wellcome Laboratories of Tropical Med.)

BERGER. 4380

Janos Horváth, *Experimentelle Hervorbringung mikronucleusloser Ciliaten*. Unterss. am hypotrichen Bodenciliat *Kahlia simplex* Horvah. Micronucleose Individuen (I) lassen sich durch Bestrahlung mit UV-Licht der Höhen Sonne erzielen, indem dabei der Mikronucleus zu einem Makronucleus umgestaltet wird. Auch durch die Einw. von Azotobakterkulturen (unbekannter Species) auf die Protozoen erschienen nach 5 Tagen I, ohne daß der Mechanismus der Kernveränderung zu erklären ist. (Arch. biol. hungarica [2] 18. 1—6. 1948. Tihany, Ungar. Biol. Forschungsinst.)

LÜPNITZ. 4380

Erik Zeuthen, *Gewichts- und Volumenabnahme während des Hungerns bei der Amöbe Chaos Chaos L.* Läßt man die Amöbe *Chaos Chaos L.* hungern, so verläuft die feststellbare Gew.-Abnahme nicht linear zur Zeit, sondern unterliegt z. T. beträchtlichen Schwankungen, ähnlichen Schwankungen unterliegt auch die Abnahme des Zellvol., so daß das Verhältnis Gew.-Abnahme/Vol. u. auch die D. der Amöbe während der Hungerzeit prakt. konstant bleiben. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. 26. 267 bis 276. 1948.)

H. P. FIEDLER. 4380

H. Holter und E. Zeuthen, *Stoffwechsel und Gewichtsabnahme bei der hungernden Chaos Chaos*. (Vgl. vorst. Ref.). In Fortsetzung der Verss. wird festgestellt, daß während des Hungerns auch das Verhältnis zwischen Atmungsquotient u. Gew.-Abnahme konstant bleibt u. unabhängig ist vom Schrumpfen der Zelle. Die durchschnittliche O<sub>2</sub>-Aufnahme betrug  $1,0 \cdot 10^{-2} \mu\text{l O}_2/\gamma$  Gew.-Abnahme u. Std., gemessen bei 760 mm u. 21°. Die Überprüfung des Stoffwechsels während des Hungerns ergab, daß die *Lipide* daran zu einem unerwartet hohen %-Satz beteiligt sind. Der minimalste Lipidgeh. des Cytoplasmas, wie er sich aus den Verbrennungswerten errechnen läßt, ist beträcht-

lich höher als die Menge des mikroskop. sichtbaren Fettes in der Zelle. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. 26. 277—95. 1948.) H. P. FIEDLER. 4380

#### E<sub>4</sub>. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

Albert G. Johnson, *Einwirkung von Formaldehyd auf Picea und Tsuga Herbariumproben*. Vgl. Verss. zwischen in üblicher Weise präparierten Proben von *Tsuga canadensis* u. 10 verschied. *Picea*-Arten, sowie den gleichen Proben, die nach FOSBERG (vgl. C. 1948. I. 1330) in eine Formaldehyd-A.-Mischung getaucht u. danach erst in der Pflanzenpresse getrocknet wurden. Die Trocknung verläuft zwar bei den chem. vorbehandelten Proben rascher, doch bringt im Trockenzustand die Vorbehandlung keinen Vorteil u. ist für die Präparierung dieser Pflanzen zumindest ohne Wert. (Science [New York] 107. 294. 19/3. 1948. Wankesha, Wisconsin.) GERDA SCHULZE. 4400

K. Kähler, *Neuere Anschauungen über Morphologie, Biochemie und industrielle Verarbeitung pflanzlicher Samen*. Vortragsreferat. Unter Hinweis auf die morpholog. u. chem. Feinstruktur der biol. Objekte (Biokolloide) werden die Gesichtspunkte erörtert, die für die rationelle Verarbeitung in der Technik maßgebend sind, wenn natürliche Zus. u. natürliches Verh. gewahrt werden sollen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 198. Sept. 1948. Mühlheim-Ruhr.) TÄUFEL. 4400

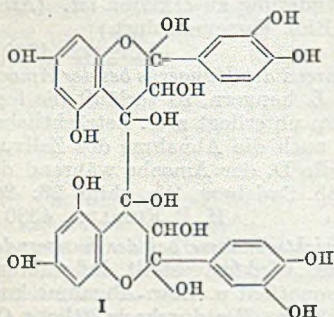
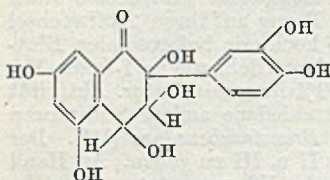
Francis Tayeau und Jacques Masquelier, *Untersuchungen über die Farbstoffe des Arachissamens*. 1. Mitt. *Nachweis eines Chromogens*. Aus den Farbstoffen der Samenschale von *Arachis* hatten Vff. ein Chromogen isoliert, das sie früher (C. 1947. 1087) als Heterosid auffaßten. Neue Verss. zeigten, daß die Zuckerkomponente *Saccharose* ist, die sich durch chromatograph. Adsorption des HCl-Extraktes an  $Al_2O_3$  leicht vom Farbstoff trennen ließ. Dem Farbstoff (in seiner nicht methylierten Form) schreiben Vff. nebenstehende Struktur zu. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 602—04. 20/9. 1948.) ERXLIEBEN. 4420

Francis Tayeau und Jack Masquelier, *Chemische Untersuchung über die Farbstoffe des Samens von Arachis hypogaea L.* 1. Mitt. *Das Chromogen*. Ausführlichere Wiedergabe der vorst. referierten Arbeit. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1167—72. Nov./Dez. 1948.) FREE. 4420

Jack Masquelier und Paul Blanquet, *Chemische Untersuchung über die Farbstoffe des Samens von Arachis hypogaea L.* 2. Mitt. *Das Flavanon*. (1. vgl. vorst. Ref.) Erweiterte Fassung der in C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. [1948.] 641 erschienenen Arbeit. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1172—75. Nov./Dez. 1948.) FREE. 4420

Jack Masquelier und Paul Blanquet, *Chemische Untersuchung der Farbstoffe des Samens von Arachis hypogaea L.* 3. Mitt. *Das Tannoid und das Phlobaphen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Samenhaut von *Arachis hypogaea L.* enthält 2 Pigmente, von denen das eine im W. lösl., in NaCl-Lsgg. unlösl. (Tannoid I), das andere in W. unlösl., aber in A. lösl. ist (Phlobaphen II). I wird aus seiner wss. Lsg. mit NaCl gefällt, mit gesätt. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet u. in Aceton gelöst. Wiederausfällen mit einem großen Überschuß Ä.; Ausbeute 15% vom Gewicht der Häute. Rotbraunes, amorphes Pulver, in W. mit roter Farbe lösl., Alkalizusatz vertieft die Farbe, unlösl. in Ä.,  $C_6H_6$  u.  $CHCl_3$ , leicht lösl. in A., Aceton u. Äthylacetat. Kein scharfer F.,  $>230^\circ$  tritt Verkohlung ein. Sehr hygroskop., chem. ist I ein kondensiertes Tannin. Beim Kochen mit verd. Säure wird es in rotes, unlösl. II übergeführt. Trockene Dst. liefert Brenzcatechin, Alkalischmelze, Protocatechusäure u. Phloroglucin. Verwendet man für die Extraktion der Pigmente 95%ig. A., so erhält man intensiv gefärbte Extrakte, aus denen W. eine rote Fällung abscheidet, die sich als mit II ident. erweist. Ausbeute: ca. 3%. Mit 60%ig. A.

erhaltene Extrakte geben mit W. keine Fällung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1175—77. Nov./Dez. 1948. Bordeaux, Fac. de Médecine et de Pharmacie, Labor. de Chimie biologique et médicale.) FREE. 4420



N. M. Ssissakjan, A. M. Solkower und W. I. Birjusowa, *Plastidenstruktur und Fermentaktivität.* (Vgl. C. 1948. E. 1262.) Zwecks Unters. der Plastidenstrukturänderung durch die Autolyse u. ihrer Beziehungen zur Aktivität der Plastidenfermente werden die Leukoplasten aus Zuckerrübe bei 38—40° mit Toluol in Ggw. des Acetatpuffers р<sub>H</sub> 5,0 bis zu 234 Std. der Autolyse unterworfen. Nach 234 Std. verschwindet die Kompaktstruktur der Plastiden vollständig. Es hinterbleiben Fasern mit Netzgebilden. Die Aktivität der Invertase steigt von 75,0 mg Glucose/1 g Plastidentrockensubstanz bis 236,4 an. Dies beweist die Fermentbindung an die Plastidenstruktur, deren Zerstörung die Desorption bewirkt. Durch Behandlung der Plastiden mit 96%ig. A. bleibt nach 160 Std. eine aus Fasern bestehende Netzstruktur mit einzelnen Zwischenkörnern erhalten. Nach 264 Std. wird eine nur schwache Netzstruktur mit nur geringen Kornresten beobachtet. Nach der Lipoidentfernung bleibt nur das aus Eiweißkörpern bestehende Stroma erhalten. Die Kompaktstruktur entsteht durch Aufschichtung der Lipoid- u. a. Nichteiweißkomponenten auf dem Eiweißgerüst. Die Fermentadsorption erfolgt an jenen Strukturoberflächen, die aus Lipoiden bestehen. In einigen Fällen werden bei Leukoplastenbehandlung mit A. an Eiweißkristalle erinnernde Gebilde beobachtet, deren Natur u. Reproduktionsbedingungen noch unbekannt sind. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1213—15. 1/6. 1948. Bach-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Abt. für Biol., Labor. für Elektronenmikroskopie.)

LEBTAG. 4450

Arturo Ceruti, *Die Wirkung von einigen Kationen und von Wasser auf in vitro isoliertes Chondriom.* Chondriom aus dem Prothallium von *Gingko biloba* wird unter möglicher Erhaltung des im Prothallium vorliegenden Hydratationszustandes isoliert. Hierzu werden die Prothalli ausgepreßt, die erhaltene Fl. mehrfach zentrifugiert, das Chondriom abfiltriert u. mit Protoplasmafl. gewaschen. Die Vol.-Abnahme des Chondrioms beim Durchsaugen steigender Mengen von dest. W. bzw. 2%ig. KCl-, MgCl- u. CaCl<sub>2</sub>-Lsgg. wird bestimmt. Die kontrahierende Wrkg. von Ca<sup>++</sup> ist stärker als die von Mg<sup>++</sup> u. erheblich stärker als die von K<sup>+</sup>. Die Wrkg. des W., die zahlenmäßig zwischen der von K<sup>+</sup>- u. Mg<sup>++</sup>-Lsgg. steht, ist deutlich von der der Kationenlsgg. verschied., diese kann durch eine gemeinsame Gleichung mit verschied. Parametern beschrieben werden. Die abweichende Wrkg. des W. wird auf das Lösungsvermögen für einige Proteine u. Kristalloide zurückgeführt. Die Kontraktion erstreckt sich nur auf einen Anteil von ca. 55% des Chondrioms, während der Rest (Lipide, komplexe Lipoproteine u. wss. Fraktionen) sich unter den Vers.-Bedingungen in einem stabilen Gleichgewicht des Hydratationszustandes zu befinden scheint. Im natürlichen Zustand hat das Chondriom sein maximales Vol. (spezif. Gew. 1,27), woraus geschlossen wird, daß die Aktivität des Chondrioms eng mit seinem Vol. verknüpft ist. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 5. 452—60. Dez. 1948. Turin, Univ., Botan. Institut.)

REITZ. 4450

L. P. V. Johnson, *Die Natriumbiselenitreaktion als Test der Keimfähigkeit.* Die biochem. Saatgutprüfung nach der Na-biselenit-Meth. von EIDMANN (Z. Forst- u. Jagdwesen 68. [1936.] 422) gibt bei zahlreichen Saaten befriedigende Resultate, wenn vorher 16 Std. eingeweicht u. 8 Std. belüftet wird. Vor Anwendung der Meth. auf einzelne Species sollte die Beziehung zwischen der Biselenitk. u. der Keimfähigkeit der Saat untersucht u. der Test entsprechend eingestellt werden. Diese Rk. arbeitet rascher u. vielfach genauer als der n. Keimtest, wobei die Zeitersparnis Tage bis Monate betragen kann. Auch ist danach eine Bewertung der potentiellen Lebensfähigkeit keimbarer Saaten möglich, so daß sich danach Vitalitätsklassen für die einzelnen Saaten aufstellen lassen. (J. Amer. Soc. Agronomy 39. 943—47. Nov. 1948. Gainesville, Univ. Florida, Dept. Agronom., Coll. Agric.)

SCHEIFELE. 4455

T. M. McCalla und F. L. Duley, *Untersuchungen über das Stoppelmulchen: Wirkung von Süßkleeextrakten auf die Keimung von Mais.* Während in Feldvers. Süßklee keinen Einfl. auf das Wachstum von Mais ausübte, ergaben sich erhebliche Hemmungserscheinungen bei Maiskeimlingen, wenn sie in Petrischalen auf Agar unter Zusatz von Süßklee-Wasserextrakten zum Keimen gebracht wurden. Schon bei 1 Teil Süßklee auf 100 Teile W. erfolgte Verminderung der Keimprozentage u. des Längenwachstums von Sproß u. Wurzel. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Anwendung von Cumarin erzielt, so daß Vff. annehmen, daß die Hemmungserscheinungen auf den Cumarineff. des Süßkleees zurückzuführen sind. (Science [New York] 108. 163. 13/8. 1948. U.S. Dep. of Agric., Soil Conservation Service.)

BEINERT. 4455

E. J. Hewitt, *Versuche über den Eisenstoffwechsel in Pflanzen. 1. Mitt. Wirkungen von durch Metalle bewirkten Eisenmangel.* In Sandkulturen wurde der Einfl. von überschüssigem Mn, Cr, Co, Ni, Cu u. Zn auf Zuckerrüben, Hafer, Tomaten, Kartoffeln u. Kohl studiert. Die Verss. ergaben, daß die Verschiebung im Fe-Mn-Verhältnis sich

n der Wrkg. ausgleichen, jedes Element hat vielmehr eigene Funktionen. Ein Überschub obiger Metalle führt zu ähnlichen Schädigungen, wie Eisenmangel, bes. bei Zuckerrüben. Kartoffel- u. Tomatenchlorose durch Cu-Überschub ähnelt sehr der durch Fe-Mangel. Mo steigert die Chloroseerscheinungen bei Zuckerrüben, wenn sie durch Cr, Mn, Cu u. Zn ausgelöst war. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton. Bristol 1948. 66—80.) GRIMME. 4460

A. A. Benson und J. A. Bassham, *Chemischer Abbau von isotopen Bernstein- und Äpfelsäuren*. Zur Best. des Verlaufs der Photosynth. in Pflanzen haben Vff. vom *Chlorella synthetisierte, C<sup>14</sup>-haltige Bernsteinsäure (I) u. Äpfelsäure (II)* aus den Pflanzextrakten durch Verteilungschromatographie am Silicagel isoliert u. die I nach Curtius zu Äthylendiamin, die II durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> zu Essigsäure abgebaut. Aus der Aktivität der Rk.-Prodd. u. den Ausbeuten konnte die ursprüngliche Aktivität der Methylengruppen in I bzw. der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -C-Atome in II berechnet werden, ohne daß die Aktivität der Carboxyl-C-Atome mit berücksichtigt werden braucht. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3939—40. Nov. 1948. Berkeley 4, Calif., Univ. of Calif.) KRESZE. 4460

Louis Jacobson und Roy Overstreet, *Die pflanzliche Aufnahme von Plutonium und einigen Produkten der Kernspaltung, absorbiert auf Bodenkolloiden*. Über die Fixierung von Pu u. die Prodd. der Kernspaltung durch Böden u. ihre Absorption durch Pflanzen ist noch wenig bekannt. In vorliegender Arbeit wurden Pu u. die Spaltprodd. Sr, Y, Zr, Cb, Ce auf Bentonitton u. Sandboden adsorbiert u. ihre Absorptionsgeschwindigkeit durch Testpflanzen bestimmt. Für Kurzzeitverss. wurde die Aktivität auf suspendiertem Ca-Bentonitton adsorbiert u. Gerste als Testpflanze benutzt; für Langzeitverss. erfolgte die Adsorption auf Sandboden, in welchem Zwergerbisen gezogen wurden. Die Radioelemente wurden ohne Zusatz der inakt. Isotopen in Mengen von 10<sup>-10</sup> Mol verwendet. Resultate: Gerste u. Erbsenpflanzen nehmen die Spaltprodd. Y, Ce, Zr + Cbx, Te, Sr u. Pu<sup>+++</sup> selbst dann auf, wenn sie in Spuren auf der Oberfläche der Bodenteilchen vorkommen. Die stärkste Fixierung erfolgt in oder auf den Wurzeln. Mit Ausnahme von Sr erfolgt Translokation nur in beschränktem Ausmaße. Aktivitäten von 0,1 Mikrocurie/g Boden genügen, um ausgesprochene Schäden über eine Periode von 3 Monaten zu verursachen. (Soil Sci. 65. 129—34. Febr. 1948. Univ. California.) SCHEIFELE. 4470

Ernest K. Akamine, *Die Wirkung von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure auf die Entwicklung von Wurzeln an Bohnenkotyledonen*. Bei Unterss. über die Anwendung von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (I) zur Bodenbehandlung konnte festgestellt werden, daß die Kotyledonen von *Phaseolus vulgaris* in mit I behandelten Böden Wurzeln bildeten. Wurden die Kotyledonen in Petrischalen auf Filterpapier verschied. Konz. von I (von 1 bis 32 p.p.m.) u. verschied. Tempp. ausgesetzt, so erfolgte bei allen Konz. Wurzelldg., wobei höhere Tempp. bessere Bewurzelung bewirkten. (Science [New York] 108. 209. 27/8. 1948. Honolulu, Hawaii, Univ., Agric. Exp. Station.) BEINERT. 4485

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

A. Santos Ruiz, J. M. Lopez Azcona und A. Sampedro, *Spurenelemente in spanischen Nahrungsmitteln tierischen Ursprungs*. 1. Mitt. Säugetiere. 1. Mitt. einer Reihe von Unterss. über den Geh. span. Nahrungsmittel tier. Ursprungs an katalyt. Elementen. Die Unterss. erfolgten spektrochem. u. umfaßten 85 Proben eßbarer Teile von Rind, Schwein, Wildschwein, Lamm, Pferd, Kaninchen u. Hase. (Rev. españ. Fisiol. 4. 163—71. Okt. 1948. Madrid, Inst. Español Fisiol. y Bioquim. e Inst. De Gregorio Rocasolano.) MARSSON. 4510

Charles G. Wilber, *Harnsäure bei marinen Invertebraten*. Bei *Phascolosoma amphitrite*, *Ensis*, *Venus* u. *Nereis* konnte in den Körperfl. keine Harnsäure festgestellt werden. *Chaetopterus variopedatus* besaß 0,73. *Asterias forbesi* 0,40 u. *Thione briareus* 0,43mg-% in der Körperfl., so daß eine Verb. der Harnsäureldg. mit terrestr. Leben nicht bestehen dürfte. (J. cellular comparat. Physiol. 31. 107—10. Febr. 1948. New York, Fordham Univ., Biol. Labor. and Massachusetts, Woods Hole, Marine Biol. Labor.) JUNG. 4520

Rosemarie Wolfram, *Die Ommochrom-Menge in den malpighischen Gefäßen bestimmende Allele der Mehlmotte *Ephesia kühniella**. Ommatin, ein Ommochrom-Pigment, findet sich in Abhängigkeit von einem Allelenpaar (Om/om) [mit intermediärer Merkmalsausprägung in den Heterozygoten] in wechselnder Menge in den Zellen der Malpighischen Gefäße. Die vorliegenden Allele bestimmen nicht die Ommochromldg. im Gesamtorganismus, sondern einen spezif. Effekt. (Z. Naturforsch. 3b. 291—93. Juli/Aug. 1948. Hechingen, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biologie.) JUNG. 4520

F. Just und G. Walther, *Zur Chemie und Biochemie eiweißfremder Aminosäuren.* (Vgl. C. 1948. E. 1541.) Im Eiweiß des gesunden Organismus kommen etwa 24 Aminosäuren (I) vor, die in chem. Konst. darin übereinstimmen, daß der Amino-N in Nachbarsstellung zur Carboxylgruppe steht u. die I konfigurat. zur l-Reihe gehören. Angaben über die Funktionen der I u. über die Synth. langkettiger I bis zu C<sub>20</sub>. Prüfung der verschied. reinen rac. I im Rattenvers., deren Resorption bis zu C<sub>9</sub> prakt. vollständig war. Die unlösl. Aminostearinsäure (C<sub>18</sub>) wurden nur zu 30—40% resorbiert. Auch I-Gemische aus techn. Fettsäuren wurden synthetisiert u. geprüft. C<sub>5</sub>—C<sub>10</sub> wurden am besten resorbiert. Beseitigung der Iso-Säuren u. Begleitprodd. wird angestrebt. (Brauer 2. 82. 22/5. 1948.) SCHINDLER. 4520

W. Rudolph, *Über die physiologische Bedeutung der Aminosäuren.* Zusammenfassende Darst. neuerer Forschungsergebnisse über Wichtigkeit u. Wrkgg. der verschied. Aminosäuren, über ihre Synth. u. ihren Abbau in vivo. Ferner werden spezif. Einfl. auf Mikroorganismen (Hefe) u. deren Bedarf an einzelnen Aminosäuren erörtert. — Tabellen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 8—11. Jan. 1948. Karlsruhe.) SCHINDLER. 4520

C. Albert Kind, Schuyler G. Slater und Ann Vinci, *Sterine von Meeres-Mollusken.* 1. Mitt. *Die Gegenwart von Cholesterin in zwei Gastropoden.* (Vgl. C. 1948. E. 1864.) In den Gastropoden *Nassa obsoleta* (Neu-England) u. *Nerita peleronta* (Florida, Bermuda, West-Indien) wurde Cholesterin (als Benzoat, Acetat u. dessen Dibromderiv. identifiziert) als Hauptbestandteil der Sterine im Unverseifbaren des Ae.-Extrakts nachgewiesen. Daneben enthält *Nassa obsoleta* größere Mengen eines bes. aus Heptacosan bestehenden KW-stoffgemisches u. ein weder durch Dest. noch durch chromatograph. Adsorption zu reinigendes dunkelbraunes Öl. (J. org. Chemistry 13. 538—41. Juli 1948. Storrs, Conn.) HEROLD. 4520

St. Went und L. Kesztyüs, *Synthetische Herstellung, Eigenschaften und Wirkungen eines Histaminantigens.* An Eiweiß gekoppeltes Histamin (I), das Histaminazobenzolazoprotein (II), wirkt als Antigen, indem es zur Bldg. spezif. gegen I gerichteter Antikörper im Blut führt. Die nach I auftretende charakterist. Senkung der Körpertemp. an Ratten bleibt aus, wenn die Tiere mehrere Wochen täglich mit II vorbehandelt wurden. Auch die Darmwrkg. von I ist dann abgeschwächt. Der Histaminkollaps an Meerschweinchen fehlt, wenn mit II immunisiert wurde. Die Unters. knüpfen an frühere Ergebnisse der Vff. an, aus denen hervorgeht, daß pharmakol. differente Substanzen wie *Adrenalin*, *Thyroxin* u. *Strychnin* an Eiweiß gebunden die Rolle der spezif. Gruppe des entstandenen Antigens zu übernehmen u. die Spezifität der entstandenen Immunkörper zu bestimmen vermögen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1276—80. 31/12. 1948. Debrecen, Univ., Physiol. u. allgem. Patholog. Inst.) KRONEBERG. 4551

Pierre Wöringer, *Ricinüberempfindlichkeit.* (Vgl. C. 1949. I. 1266.) Bericht über 3 Fälle von Überempfindlichkeit der Haut u. Schleimhäute gegen Ricinussamen. Die Überempfindlichkeitsrkk. treten erst 1—2 Jahre nach beruflicher Beschäftigung mit Ricinussamen auf. Ein Extrakt aus Ricinussamen in starker Verdünnung, der beim Normalen keine Rk. zeigte, rief bei den Erkrankten, selbst bei Applikation auf die intakte Haut schwere Hauterscheinungen hervor. Die PRAUSNITZ-KÜSTNER-Rk. ist bei einem der 3 Fälle positiv. Der Vers. einer Desensibilisierung erscheint infolgedessen gefährlich. Als Aufnahmeort für die Allergene kommen in erster Linie die Atemwege in Frage. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 661—64. 18/3. 1948. Straßburg.) HANS HAAS. 4551

Pasteur Vallery-Radot, G. Maurie, B. N. Halpern, A. Domart und Holtzer, *Quantitative Untersuchungen über einige synthetische Antihistaminsubstanzen auf die Prausnitz-Küstnersche-Reaktion.* 4 antihistaminwirksame Substanzen, bei denen es sich um Derivv. des Anilins, Pyridins bzw. Thiodiphenylamins (genaue chem. Konstitutionen sind nicht angegeben) handelt, wurden vergleichsweise am Menschen auf die PRAUSNITZ-KÜSTNER-Rk. untersucht. Die Thiodiphenylaminderivv. erwiesen sich stärker u. länger wirksam u. löschten die PRAUSNITZ-KÜSTNER-Rk. aus. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 666—67. 18/3. 1948.) HANS HAAS. 4551

Albert Delaunay, Jacqueline Lebrun und Marcelle Delaunay, *Die Rolle vasomotorischer Störungen in der Genese allergischer Schädigungen.* In früheren Arbeiten (vgl. C. 1947. 1586) zeigten Vff., daß bei Meerschweinchen nach Injektion von Typhusendotoxinen Rkk. ausgelöst werden, die mit allerg. Prozessen in Zusammenhang gebracht werden müssen. Zur Klärung des Entstehungsmechanismus allerg. Vorgänge untersuchen sie die Wrkg. vasomotorischer Störungen an Meerschweinchen. Durch Drosseln der Blutzufuhr zu den Halsganglien rufen sie partielle Ischämie hervor u. untersuchen in verschiedenen Abständen die Ganglien. Wenige Tage nach der operativen Drosselung finden sie eine Hypertrophie, zu einem späteren Zeitpunkte n. oder

vermindertes Vol. der Ganglien. Die Schnitte zeigen im ersten Stadium Ödem u. Hämorrhagien, im zweiten Leukozyteninfiltration, Proliferation der Fibroblasten mit intercellulärer Sklerose. Die Befunde gleichen denen, die an allergisierten Tieren erhoben wurden. Vff. nehmen daher an, daß die durch Anoxie geschädigten Zellen Substanzen entstehen lassen, die lokale Vasodilatation u. gesteigerte Capillarpermeabilität hervorrufen. *Histamin* u. *Leukotaxin* (MENKIN) werden als solche Substanzen genannt. Vff. halten es für möglich, daß allerg. Prozesse durch starke vasomotor. Rkk. ausgelöst werden können. Die vasomotor. Rk. würde durch Konstriktion der Arteriolen zum Stagnieren des Blutes in den Capillaren u. damit zum Status der lokalen Anoxie mit allen jenen Konsequenzen führen, die am Beispiel der experimentell erzeugten partiellen Ischämie offenbar werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1110—11. 31/3. 1948.)

SCHÜMANN. 4551

Rudolf Kautzky, *Zur Kenntnis intracerebraler Verkalkungen*. Infolge von Zirkulationsstörungen zum Teil auf Grund von traumat. Prozessen im Kindesalter treten bes. im Mark des Stirnhirns, größere Kalkkonkremente auf, die epilept. Symptome verursachen u. aus tert. Ca- u. Mg-Phosphat u. -Carbonat bestehen. (Dtsch. Z. Nervenheilkunde 159. 490—500. Hamburg, Neurolog. Univ.-Klinik.) KLINGMÜLLER. 4552

Georg Kahlson, *Die nervöse und humorale Steuerung der Magensekretion*. Nach SAWITSCH & ZELONY (PAWLOW-Schule, 1913) ist die Schleimhaut der Pylorusregion des Magens als ein Rezeptor für chem. wie mechan. Reize für die Magensaftsekretion anzusehen. Werden im Corpusteil eines Magens, der operativ in Corpus- u. Pylorusteil getrennt wurde, chem. oder mechan. Reize gesetzt, so erfolgt keine Magensaftabsonderung, wird dagegen in demselben Magen die Pylorusschleimhaut gereizt, so erfolgt starke Magensaftabsonderung. Auf dieser Tatsache beruht die Theorie EDKINS' [1906.] von der Absonderung eines speziellen „Magenhormons“ („gastric secretin“ oder „Gastrin“) im Pylorusteil, das seinerseits die Sekretion von *HCl* u. *Pepsin* durch die Fundusdrüsen auslöst. Vf. gibt einen histor. Überblick über die seitherigen Forschungen auf diesem Gebiete von UVNÄS u. Mitarbeitern (zu denen Vf. gehört), die einen weiteren Beweis für die Existenz eines „Magenhormons“ (*Gastrin*) lieferten. Vf. berichtet über Vers. an Katzen u. Hunden: Der Blutkreislauf von Tieren mit reseziertem Pylorusteil wurde mit dem von „normalen“ Vers.-Tieren so anastomosiert, daß bei beiden Tieren das Blut der gesamten Magengegend sich mischte (Blutgerinnung durch *Heparin*-Anwendung verhindert). Bei Vagusreizung des pyloruslosen Tieres erfolgte keine nennenswerte weder beim einen, noch beim anderen Tier, bei Vagusreizung des Tieres mit intaktem Pylorus dagegen bei beiden Tieren reichliche *HCl*- u. *Pepsin*absonderung. (Beweis für die Existenz eines oder mehrerer „Magenhormone“, die speziell von der Pylorusschleimhaut abgesondert werden, aber ihre Wrkg. auf dem Blutwege entfalten.) IVY u. Mitarbeiter [1932.] isolierten aus Pylorusschleimhautextrakten eiweißfreie Wirkstoffe u. fanden *Histamin*, welches sie als ein Magensekretionshormon u. mit den „gastric secretin“ als wahrscheinlich ident. ansahen. KOMAROW [1938.] u. später UVNÄS isolierten dagegen Proteinkörper aus Pylorusextrakten von Katzen, Hunden u. Meerschweinchen, die sich als sekretionsauslösend erwiesen u. dem *Secretin* chem. nahestehen. Diese Substanzen waren aber frei von *Histamin*. Das aktive Prinzip dieser Substanzen ist ein eiweißähnlicher Stoff, wasserlöslich, fällt bei  $pH$  4—5,5 isoelekt. aus u. hat große Ähnlichkeit mit dem *Secretin*, von dem er sich aber z. B. durch seine Löslichkeit in Äthanol unterscheidet. „*Gastrin*“ wie *Secretin* wirken nur intravenös injiziert, nach intramuskulärer Applikation erfolgt keine nennenswerte Magensaftabsonderung. „*Gastrin*“ regt jedoch nur die *HCl*-Produktion an, Speichel-, *Pepsin*-, Pankreas- u. Gallenabsonderung, Motilität des Magens, Blutzuckerspiegel u. Blutdruck bleiben unbeeinflusst. Auch beim Menschen (an Operationspräp. u. Sektionsmaterial) konnte *Gastrin* in der Pylorusschleimhaut nachgewiesen u. isoliert werden. Nach UVNÄS existiert auch ein „*Pylorushormon*“, das die *Pepsin*absonderung auslöst, mit „*Gastrin*“ jedoch nicht ident. ist. Abschließend berichtet Vf. über Unters. u. Theorien mit u. um *Histamin*, die jedoch seither noch zu keinen klaren Ergebnissen geführt haben. (Brit. med. J. 1948 II. 1091—95. 25/12. Lund, Schweden, Univ., Physiol. Inst.)

WESSEL. 4555

M. E. Hanson, M. I. Grossmann und A. C. Ivy, *Histamingaben, die beim Menschen und Hund kleinste und größte Magensaftreaktionen auslösen*. Es wurden diejenigen *Histamin*(I)-Mengen ermittelt, die beim Hund minimale bzw. maximale Magensaftreaktion auslösen, ebenso die dem menschlichen Schwellenwert entsprechende Dosis. Die Minimalmengen bei intakten u. vagotomierten Hunden waren ähnlich, gleichgültig, ob I period. subkutan oder kontinuierlich in vivo gegeben wurde. Als ebenso übereinstimmend erwiesen sich bei beiden Kategorien von Hunden u. von der Darreichungsform gleichfalls unabhängig die Maximaldosen. Die Vagotomie ist also hin-



sichtlich des Ansprechens der Magensaftsekretion auf I-Gaben ohne Einfl.; ebenso wenig findet eine Inaktivierung durch Absorption innerhalb des Gewebes vor Eintritt in die Blutbahn statt. Die maximale Sekretion belief sich im Mittel auf 80 cm<sup>3</sup>/Std. bei einer Gesamtsäure-Konz. von 0,140 Äquiv./l. Menschen als Prüfobjekt sind gegenüber I sehr viel empfindlicher als Hunde. Bei ihnen beläuft sich der Schwellenwert auf 0,004 µg I per kg/Min., was nur etwa einem Zehntel des Minimumwertes bei Hunden entspricht. (Amer. J. Physiol. 153. 242—58. 1/5. 1948. Chicago, Ill., Univ. of Illinois, Coll. of Medicine, Dep. of Clinical Science.)

KLOCKMANN. 4555

Jean Roche, Paul Giraud, Jean Coignet, Marcelle Lafon und Juliette Liardet, *Über die galaktogene Wirkung jodierter Proteine bei der Frau*. Bei 15 stillenden Frauen mit physiol. zurückgehender Milchsekretion wurde durch 10—15tägige Verabreichung von 200—300 mg Jodcasein (mit 1,6% Thyroxin) je Tag, verteilt auf 2 Gaben täglich, u. Einschaltung gleichlanger Pausen eine erhebliche Steigerung der Milcherzeugung u. des Lipoidgeh. der Milch festgestellt, ohne daß Nebenerscheinungen (Tachykardie, Abmagerung) auftraten. Die Wrkg. erstreckte sich auch über die eingeschalteten Pausen. Die Erhöhung des Grundumsatzes blieb im allg. unter 20%. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 921—23. Juli 1948. Marseille, Fac. de médecine et de pharmacie, Labor. de Chimie biol.; Foyer des pupilles de l'État.)

SCHULENBURG. 4555

Ralph I. Dorfman, Ethelreda Ross und Reginald A. Shipley, *Stoffwechsel der Steroidhormone. Der Stoffwechsel des Progesterons und Äthynyl-Testosterons*. (Vgl. C. 1949. E. 1276.) Vff. versuchen Aufschluß zu gewinnen, ob Äthynyl-Testosteron (I) in Pregnandiol-3 (α), 20 (α) (II) umgewandelt, ob Progesteron (III) in Pregnanon-3 (α), 20 (IV) überführt werden kann. Auch die Resorptionsbedingungen für III im Magendarmtrakt wurden geprüft. — Untersucht wurden 3 Patienten: Ein 32jähr. Mann mit Addison'scher Erkrankung, ein 71jähr. Diabetiker mit Zeichen des Hypopituitarismus u. eine 26jähr. Frau, die an einer sek. Amenorrhoe seit ungefähr 2 Jahren litt. III u. I wurden oral in Kapseln gegeben. Die II-Glucuronidbestimmungen wurden nach VENNING ausgeführt. — Alle 3 Patienten erhielten tägl. 300 mg I peroral. In keinem der untersuchten Harn konnte II oder andere Steroidhormone nachgewiesen werden. Die Resorption von II durch den Magendarmtrakt wurde bewiesen durch Isolierung des Na-II-glucuronids aus dem 24 Std.-Harn nach III-Gaben. Der Diabetiker resorbierte bedeutend mehr III als der Addisonkranke. Etwa 10% des gewonnenen II-Komplexes konnte als IV identifiziert werden. IV kann daher zusammen mit II als Stoffwechselprodukt des III bezeichnet werden. (Endocrinology 42. 77—80 Febr. 1948. Cleveland, Ohio, Dep. of Biochem. and Med., Western Reserve Univ., School of Med. and Lakeside Hosp.)

SCHÜMANN. 4559

Ralph I. Dorfman, Jane E. Wise und Reginald A. Shipley, *Stoffwechsel der Steroidhormone. Über die Umwandlung von Isoandrosteron im Androsteron*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. injizierten einem 51jähr. hypogonaden Patienten, der alle Zeichen des LAURENCE-MOON-BEIDL-Syndroms zeigte, Isoandrosteronacetat (I) in Sesamöl gelöst. Der Urin wurde während des Injektionsperiode u. der beiden darauf folgenden Tage gesammelt u. untersucht. Sie fanden einen Anstieg der Androsteron-(II)-ausscheidung. 7,6% des verabreichten I wurde als solches aus dem Harn wiedergewonnen, 8,1% konnte als II identifiziert werden; weitere 6,7% des verabfolgten I wurden als  $\Delta^2$  oder-3-Androsteron-17 vorgefunden. (Endocrinology 42. 81—84. Febr. 1948. Cleveland, Ohio, Dep. of Biochem. and Med., Western Reserve Univ., School of Med. and Lakeside Hosp.)

SCHÜMANN. 4559

Ralph I. Dorfman und Adeline S. Dorfman, *Untersuchungen über Standardisierung von Hormonen. Auswertung oestrogener Substanzen mit Hilfe einer Kücken-Eileiter-Methode*. (Vgl. C. 1948. E. 1474.) Neues biol. Testverf. für oestrogene Stoffe. Kücken werden innerhalb der ersten beiden Lebenswochen mit oestrogenen Substanzen an fünf aufeinander folgenden Tagen behandelt. 24 Std. nach der letzten Injektion wird das Eileiter- u. Körpergewicht bestimmt. Die sich ergebende Verhältniszahl dient als Maß. Mit dieser Meth. wurden u. a. Stilboestrol (I), Oestron, Oestradiol u. Oestradiolbenzoat untersucht. Im Dosierungsbereich von 25 u. 50 γ I kann man das Wirksamkeitsverhältnis der untersuchten Substanz mit einer Fehlerbreite von ± 10% angeben, wenn mindestens 20 Kücken verwandt werden. (Endocrinology 42. 85—92. Febr. 1948. Cleveland, Ohio, Dep. of Biochem. and Med., Western Reserve Univ., School of Med. and Lakeside Hosp.)

SCHÜMANN. 4559

Fritz Bischoff und Harry R. Pilhorn, *Zustand und Verteilung von Steroidhormonen in biologischen Systemen*. 3. Mitt. *Die Löslichkeit von Testosteron, Progesteron und α-Oestradiol in wäßrigen Salz- und Proteinlösungen und in Serum*. Es wird sehr eingehend Vorbereitung, Meth. u. Best. der Löslichkeit der obigen Wirkstoffe in W., was. Lsgg. von

NaCl u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verschied. Stärken u. von Albuminlsgg. sowie in Kaninchenserum unter wechselnden Bedingungen angegeben. Die Ergebnisse werden tabellar. registriert, mathem. ausgewertet, Lösungs- u. Dispersionswärmern berechnet u. verglichen. Das erarbeitete Zahlenmaterial wird als Grundlage für die Deutung des physikal.-chem. Zustandes u. des Schicksals der Wirkstoffe im Organismus betrachtet. (J. biol. Chemistry 174. 663—82. Juni 1948. Santa Barbara, Cottago Hospital, Research Institute, Chemical Laboratory.) DANNENBAUM. 4559

J. Masquelier und J. L. Jaubert, *Neue Farbreaktion der Oestrogene. Methylglyoxal* gibt mit *Oestron*, *Oestradiol*, *Oestrin* u. *Stilboestrol* Rosafärbung (Absorptionsmaximum bei 5200 Å), mit *Progesteron*, *Desoxyzorticosteron* u. *Oestradiolbenzoat* Gelbfärbung, mit *Salicylsäure* Violettfärbung u. mit *Cholesterin* Rotfärbung. Letzteres Färbeprod. kann mit Chlf. ausgezogen werden. Zur colorimetr. Best. eignen sich die Farbkrk. nur bei Verw. reiner Ausgangsprödd., nicht für aus Urin gewonnene Oestrogenextrakte. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 77—78. Jan. 1948. Bordeaux, Faculté de méd. et de pharm., Labor. de chimie biol. et médicale.) FRÜHWALD. 4559

Léon Vaugien, *Mauser, Cyclus der Schild- und Keimdrüsenaktivität bei sperlingsartigen Vögeln*. Bei ausgewachsenen freien Sperlingsvögeln (z. B. Meisen u. Finken) sind Mauser, Rückbildg. der Gonaden u. Aktivität der Schilddrüse (SD) terminmäßig in einer Weise gekoppelt, daß die Rückentw. der Keimdrüsen, äußerlich gek. durch schroffen Abfall des Gewichts, am Ende der individuellen Paarungszeiten durch eine Hypertrophie u. Aktivitätszunahme der SD abgelöst wird, die bis zum Beginn des nächsten Gonadenaktivitätszyclus dauert u. mit der Zeit zwischen Beginn u. Ende der jährlichen Mauser zusammenfällt. Zur Erklärung wird angenommen, daß eine hypophysäre Hypersekretion der SD die Hypersekretion des Gonadenwirkstoffs im Zeitpunkt des Erlöschens der endokrinen Keimdrüsenaktivität am Schluß der jährlichen Paarungszeit begleitet. Auch die Mauser flügge gewordener Jungtiere ist mit einem zeitlich parallel verlaufenden Zustand funktioneller SD-Hypertrophie verbunden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 353—54. 26/1. 1948.) SCHULENBURG. 4559

L. Aron und J. Marescaux, *Neue Beobachtungen über die erhöhte Reaktivität des nach einseitiger Kastration des Meerschweinchens verbleibenden Ovars*. (Vgl. C. 1948. E. 2420.) Zur Unters. der Entstehungsbedingungen für die *Hyperaktivität* (HA) des nach einseitiger Kastrierung des Meerschweinchens *restierenden Ovars* (r.O) wurden die morpholog. u. biometr. Ausw. des Phänomens festgestellt u. zur Grundlage für den Vgl. zwischen n. u. r.O gemacht. Die HA zeigt sich in Hypertrophie u. Hyperplasie der Zellen der Granulosa u. der Theca folliculi, deren Oberfläche planimetr. festgestellt u. ziffernmäßig ebenso wie die Zahl der Mitosen auf die entsprechenden Vgl.-Werte im n.O bezogen werden. Das Oberflächenverhältnis der Zellen, r.O/n.O = 1,43 (maximal 1,88), bleibt auch während der morpholog. Veränderungen durch den ovariellen Zyklus erhalten. Im r.O schwellen die Kerne der Follikel- u. Thecazellen an u. sind schwerer anfärbbar; die Zellen selbst sind gleichförmiger als im n. Ovar. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1554—56. Dez. 1948. Straßburg, Inst. d'histol. de la Fac. de méd.) SCHULENBURG. 4559

C. Aron, C. H. Marx und J. Marescaux, *Einfluß der Durchtrennung des Rückenmarks auf die erhöhte Reaktivität des verbleibenden Ovars nach einseitiger Kastration des Meerschweinchens*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Ausbildg. der nach einseitiger Kastrierung des Meerschweinchens im *restierenden Ovar* (r.O) auftretenden *Hyperaktivität* (HA) unterbleibt nach Durchtrennung des Rückenmarks, wenn das Gegenovar (GO) gleich danach entfernt wird. Sie tritt aber ein, wenn das GO kurz vorher extirpiert wird. Die Befunde sprechen nach experimenteller Widerlegung der möglichen Mitw. eines „spinalen Schocks“ dafür, daß die HA des r.O an die Unversehrtheit der reizvermittelnden Nervenbahnen geknüpft ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1556—57. Dez. 1948. Straßburg, Inst. d'histol. et de physiol. de la Fac. de méd.) SCHULENBURG. 4559

Cl. Aron, C. M. Marx und J. Marescaux, *Reflektorischer, neuroendokriner Charakter der reaktionellen Hyperaktivität des Restovars nach einseitiger Kastration beim Meerschweinchen*. (Vgl. vorst. Ref.) Auf Grund von Verss. wird geschlossen, daß die *reaktionelle Hyperaktivität des Restovars* nach einseitiger Kastration des Meerschweinchens von der Mitw. eines nervösen u. endokrinen Mechanismus abhängt, den man unter die neuroendokrinen Reflexe einreihen kann. Dieser Reflex entsteht im Bereich der vom Ovar kommenden Nerven; sein zentripetaler Weg geht über das Rückenmark u. als endokrines Relais wirkt die gonadotrope Funktion des auf nervösem Wege gereizten Hypophysenvorderlappens. Die Verb. zwischen Rückenmark und Vorderlappen ist noch nicht sichergestellt. Auch ist noch nicht aufgeklärt, ob diese Zusammenhänge für andre Spezies als das Meerschweinchen gelten u. ob u. in welchem Ausmaß die cycl. Aktivität

des Ovars dabei mitwirkt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1558—60. Dez. 1948. Straßburg, Inst. d'histologie et de physiol. de la Fac. de méd.)

SCHULENBURG. 4559

H.-P. Klotz und Doucin, *Klinische und humorale Untersuchungen über die Spasmophilie des Mannes*. Die beim Mann durch Östradiolbenzoat hervorgerufene Hypocalcämie kann, wie bei der Frau, in diagnost. Hinsicht zur Beurteilung der Spasmophilie von Wert sein. (Ann. d'Endocrinol. 9. 263—66. 1948. Besançon, Travail du Service et du Labor. du P. Justin.)

H. P. FIEDLER. 4559

H.-P. Klotz, P. Barbier und Doucin, *Die Harn-17-Ketosteroide bei der Spasmophilie des Mannes*. In Fortsetzung der im vorst. Ref. erwähnten Verss. wird festgestellt, daß die im 24 Std.-Harn sonst ermittelte Menge an 17-Ketosteroiden von im Mittel 14 auf 9,1 mg herabgesetzt wird. Zweifelsohne spielt die Hypandrogenie bei der Beurteilung der Spasmophilie eine wichtige Rolle. (Ann. d'Endocrinol. 9. 268—69. 1948. Besançon, Travail du Service et du Labor. du P. Justin.)

H. P. FIEDLER. 4559

H. J. Kutzleb, *Sexualhormontherapie bei Gingivitiden*. In Erwiderung auf die Arbeit RIECKES warnt Vf. vor voraussetzungsloser Anwendung von Hormonen bei Gingivitiden, da diese nur bei Unterfunktion der Keimdrüsen Erfolg haben, sonst aber äußerst schädlich sein könnten. *Follikelhormon*: 1. gefäßerweiternd, 2. infektiosthemmend, 3. Epithelschutz vor allem der Schleimhäute u. 4. Einfl. auf den Mineralstoffwechsel. (Letzterer wegen der großen Widersprüche in der Literatur hier nicht zu diskutieren.) Anwendung also bei der blaß-atroph.-nekrotisierenden Gingivitis, nicht jedoch bei der hypertrophierenden, zu Blutungen neigenden Form. Diagnost. Hinweise seien bei Frauen meist leicht aus der Anamnese zu bekommen (Menstruationsstörungen aller Arten). Die günstige Wrkg. von *Follikelhormon* bei der atroph.-nekrotisierenden Gingivitis des Mannes sei nicht ohne weiteres erklärbar, empir. jedoch unbestritten die Therapie mit *Testispräpp.* überlegen. Fehldosierung beim Manne habe im allg. nicht die verheerenden Folgen wie bei der Frau. (Zahnärztl. Welt 3. 251—52. 25/8. 1948.)

WESSEL. 4559

H. Pierre Klotz, *Rückbildung einer malignen ödematösen Exophthalmie durch Östrogene und durch Bestrahlung der hypophysären Region*. Mehrmalige Verabreichung von insgesamt 650 mg Östradiolbenzoat u. von insgesamt 125 mg Cycloöströl führt zur völligen Reinigung des erkrankten linken Maxillarsinus, während die Exophthalmie selbst erst nach Röntgenbestrahlung der hypophysären Region mit insgesamt 3000 r in 4 Sitzungen schwindet. (Ann. d'Endocrinol. 9. 184—87. 1948. Besançon.)

H. P. FIEDLER. 4559

V. Zelenka, *Das Pregnandiöl im Harn während des normalen Cyclus und während der Schwangerschaft chromatographisch bestimmt*. Nach einer modifizierten Meth. von HUBER (Biochem. J. 41. [1947.] 609) wird Pregnandiöl (I) in Harn nach folgendem Schnellverf. bestimmt: Toluolextraktion, HCl-Hydrolyse, Reinigung der phenol. Phase, Adsorption an  $Al_2O_3$  (Merek pur.), Reinigung u. Fällung des bei 232—236° schm. Nalzes (Anm. d. Referenten: experimentelle Einzelheiten fehlen). Die Meth., deren Genauigkeit 0,15 mg/Liter betragen soll u. deren Einfachheit u. Schnelligkeit gerühmt wird, gestattet es, während der 2. Cyclushälfte den Stoffwechsel des Gelbkörperhormons messend zu verfolgen, dessen Umwandlungsprod. I ist: der Spiegel von I im Harn steigt vom 14. bis 21. Tage von Null bis auf 5,8 mg/Liter an u. fällt bis zum 27. Tage auf Null ab. Dieser Befund erlaubt eine Funktionsprüfung des Gelbkörpers. Während der Gravidität steigt der I-Geh. des Harnes vom Ende des 1. bis zum 10. Monat ziemlich zügig von 6,6 mg/Liter bis auf ca. 70 mg/Liter an, um dann jäh abzufallen. Nachmessungen dieser *Eichkurve* haben den Wert einer Schwangerschaftsdiagnose u. gestatten patholog. Störungen zu erkennen (vgl. WESTPHAL, C. 1942. II. 1808 u. 1944. II. 861). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1058—60. Aug. 1948. Prag, Med. Fak., Inst. f. allg. Pathol.)

DANNENBAUM. 4559

Donald J. Kimeldorf, *Die Ausscheidung von 17-Ketosteroiden im Harn bei männlichen Kaninchen*. Sehr eingehend wird die Frage geprüft, wie weit die Testierung von 17-Ketosteroiden am männlichen Kaninchen zuverlässig ist u. ob auf diesem Verf. biochem. Arbeiten aufgebaut werden können. Vf. bemüht sich, mit größter Genauigkeit die Bedingungen des Testes zu sichern. Haltung u. Fütterung der Tiere, Vorrichtungen zum Sammeln der Ausscheidungen, die Aufarbeitung des Harnes werden genau beschrieben. Es erweist sich als zweckmäßig, nicht die ungerinigten Neutralteile, sondern die aus diesen nach PINCUS (J. clin. Endocrinol. 5. [1945.] 291) isolierten Ketone selbst für die quantitative Best. zu verwenden, welche nach ZIMMERMANN, jedoch in der wasserfreien Abwandlung nach TALBOT u. Mitarbeitern (C. 1940. II. 2791) durchgeführt wird. Das Verf. erweist sich bei einer hinreichenden Zahl von Bestimmungen als so genau u. reproduzierbar, daß seine Anwendung auf biochem. Probleme

wünschenswert erscheint. Folgende Zahlen aus der Erprobung der Meth. werden u. a. genannt: das n. männliche Kaninchen scheidet binnen 48 Std. durchschnittlich 2,23 mg Ketosteroide aus (Vers. an 18 Tieren mit 109 Harnproben). Dieser Wert sinkt durch Inoculation von BROWN-PEARCE-Tumor auf unter 0,5 mg (2 Tiere), wobei sich in den Nebennieren zahlreiche Metastasen finden. Auch durch Implantation von Methylcholanthren in die Nebennieren (Beobachtungszeit: 300 Tage) wird die Ketosteroidausscheidung beträchtlich gesenkt, wobei sich erhebliche histol. Änderungen im Drüsengewebe feststellen lassen. Es scheint demnach, als ob die Ausscheidung von 17-Ketosteroiden stets parallel mit der Funktion der Nebennieren geht u. diese als die Quelle der ersteren anzusehen ist. (Amer. J. Physiol. 152. 615—22. 1/3. 1948. Los Angeles, Calif., Univ. of California, Dep. of Zool.) DANNENBAUM. 4559

Paul Kneip, *Erste Erfahrungen mit einem neuen Schwangerschaftsnachweis (Zondek, Sulman und Black)*. Vf. prüfte an rund 700 verschied. Harnproben den von ZONDEK, SULMAN u. BLACK angegebenen Schwangerschaftstest (ZSB) nach. 3 infantile weibliche Ratten erhalten dabei 2mal je 2 cm<sup>3</sup> Morgenharn im Abstand von 1 Std. subkutan injiziert. Nach 24 Std. werden die Tiere getötet u. nur die Färbung der Ovarien beachtet, sind diese erdbeerrot, als hyperäm., so ist der Nachw. für eine vermehrte Anwesenheit von gonadotropem Hormon im injizierten Harn erbracht u. der Test also positiv. Im anderen Fall bleiben die Ovarien klein u. blaß. Um die tox. Wrkg. der Harnproben herabzusetzen, entwickelte Vf. ein in jedem Labor. durchführbares Verfahren. Zu 30 cm<sup>3</sup> mit Essigsäure auf pH 5 gebrachten Urin fügt man 2,3 cm<sup>3</sup> einer gesätt. Benzoesäurelsg. in Aceton, wobei der entstehende voluminöse Säure-Nd. das Hormonweiß mitreißt. Nach Absaugen wird dieser Nd. mit 23 cm<sup>3</sup> Aceton-Ae. (1+9) versehen, um die Benzoesäure wieder in Lsg. zu bringen. Der verbleibende Rückstand wird schließlich in 15 cm<sup>3</sup> 0,5%ig. Na-Bicarbonatlsg. gelöst u. stellt nun eine ungiftige Injektionsprobe dar. Die ZSB-Rk. hat im Vgl. zur ASCHHELM-ZONDEK-Meth. nur einen geringen Vorsprung, liefert aber im Gesamten häufiger das richtige Resultat. Beide Verf. können sich jedoch ergänzen, indem sie bei Übereinstimmung eine fast 100%ig. Sicherheit für das Vorliegen oder Nichtvorliegen einer Gravidität gewährleisten. (Klin. Wschr. 26. 504. 15/8. 1948. Asta-Werke, Akt.-Ges.) U. JAHN. 4559

Jean Verne, F. Hanon und M. Coquoin-Carnot, *Einfluß des Serums gravidier Frauen auf Kulturen von Uterus-Muskel in vitro*. Vff. vermuteten im Blut gravidier Frauen einen Faktor, der die Größenzunahme des Uterus während der Gravidität bedingt. Uterusfragmente von 1—6 Tage alten Ratten u. Katzen wurden deshalb für Kulturvers. in vitro herangezogen. Als Nährboden diente Hühnerplasma, dem in der 1. Serie Serum schwangerer Frauen, die im 2.—4. Monat der Gravidität waren, zugesetzt wurde, während eine Kontrollreihe dafür Fruchtw. des Huhnes enthielt. Diese Reihe wies dann histolog. nur eine Zunahme der epithelen Elemente des Endometriums auf, die in der anderen Reihe nicht zu beobachten war, doch zeigte sich dort der wachstumsstimulierende Einfl. des Gravidenserums auf die Fibroblasten des Myometriums, welche neben einer feinen u. gleichmäßigen Struktur auch zahlreiche Mitosen aufwiesen. Die Aktivität des Schwangerenserums scheint aber ganz elektiv auf die Uterusmuskulatur abgestimmt zu sein, denn in vitro Vers. mit anderen Muskeln (Arm-Bizeps, Lendenmuskel, Herz, Ureter, Blase) zeigten den Effekt nicht. Bei weiterer Unters. dieser Wachstumsstimulierung würde sich daraus vielleicht ein Schwangerschaftstest entwickeln lassen können. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 823—34. Juni 1948. Serv. de cyto-biol. de l'Inst. du cancer.) U. JAHN. 4559

Wilhelm Reinhard, *Die Umbildung der männlichen Geschlechtsdrüsen durch die östrogene Hormonbehandlung und ihre biologische Bedeutung*. Gegen die Befunde GEISSENDÖRFER (C. 1948. I. 825), daß die Außendrüse der Prostata auf Hormonbehandlung atrophiert, die Innendrüse aber mit vermehrtem Wachstum antwortet, sprechen die klin. Erfahrungen. Nach Cyren A atrophiert nicht nur das Prostatacarcinom, auch die n. Prostata u. die Hypertrophie — letztere ein Prod. der Innendrüse. Zur Therapie werden 500 bzw. 300 mg (bei malignen Hodentumoren 1000 mg) in 50—100 mg Preßlingen alle 2—4 Wochen implantiert. Auch Knochenmetastasen bleiben daraufhin stationär. In Analogie zur Vermännlichung bei Eierstockgeschwülsten u. zur inkretor. u. äußerlichen Verweiblichung nach rechtzeitiger Entfernung des Arrhenoblastoms wird ein Schrumpfen der Gesamtdrüse u. damit Schwinden des Prostata carcinoms angenommen. (Ärztl. Forsch. 2. 280—85. 10/9. 1948. Hamburg, Krankenhaus St. Georg.) W. WUNDERLICH. 4559

A. E. Reynolds, *Reaktion des Hemipenis von Eumeces fasciatus auf Geschlechtshormone, bestimmt durch das Organgewicht*. Männchen des Skink, *Eumeces fasciatus*, zeigen eine jahreszeitlich bedingte Veränderung der Größe des Hemipenis (bestimmt

durch das Gewicht). Injektion von *Testosteronpropionat* (I) („Oreton“ Schering), 0,7—2,09 mg verteilt auf ca. 2 Wochen, verursachte eine Vergrößerung des Hemipenis die größer war als die n. jahreszeitlich bedingte Hypertrophie. N. u. ovariectomierte Weibchen reagierten auf die Zufuhr *Östrogen* (*Progynon-B* SCHERING., 43 Ratteneinheiten) bzw. *Androgen* (I) (0,6—0,8 mg) durch eine geringe Vergrößerung des rudimentären Hemipenis. (Proc. Indiana Acad. Sci. 57. 191—98. 1948. DePauw Univ.)

LÜPNITZ. 4559

Choh Hao Li, Miriam E. Simpson und Herbert M. Evans, *Jodeinwirkung auf das Wachstumshormon der Hypophyse*. Die Arbeit bezweckt die Unters. der Rk. von J mit dem Wachstumshormon der Hypophyse in Acetatpuffer- u. Harnstofflösung. Vff. gelangen zu dem Ergebnis, daß die Aufnahme von J offenbar mit einer Abnahme freier Tyrosinreste des Eiweißmol. gekoppelt ist, wobei das Tyrosin eine Umwandlung in Dijodtyrosin erfährt. In Acetatpuffer scheinen nicht alle Tyrosinreste zu der Rk. befähigt, in Harnstofflg. ist der Betrag der Umsetzung vollständiger. Die physiol. Prüfung der jodierten Prodd. läßt mit steigender Jodaufnahme eine sinkende Aktivität hinsichtlich des Wachstumseffektes erkennen. Vff. vermuten hiernach im Tyrosin den wesentlichen Faktor des Hormonmoleküls. (J. biol. Chemistry 176. 843—46. Nov. 1948. Berkeley, Univ. of Calif., Inst. of Experimental Biology.) KLOCKMANN. 4560

Yu-Chun Hsu, *Der Einfluß der Magnesiumkonzentration in für Oxytocinversuche von Hinterlappenextrakten verwendeter Ringerlösung*. Bei der Unters. des Oxytocinprinzips von Hinterlappenextrakten ist es zweckmäßig, den üblichen Geh. der Ringerlösung von 0,00025% MgCl<sub>2</sub> auf 0,045% heraufzusetzen, unter welchen Bedingungen der zu prüfende Uterusmuskel die empfindlichste Rk. zeigt. Sollen Histamineinfl. auf den Uterusmuskel geprüft werden, muß eine Mg-freie Lsg. verwendet werden, da Mg die durch Histamin hervorgerufene Uteruskontraktion mit steigender Konz. hemmt. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 146—51. April/Juni 1948. London, Coll. of the Pharm. Soc., Dep. of Pharmacol.)

H. P. FIEDLER. 4560

Sydney M. Friedman, Constance L. Friedman und John R. Polley, *Verstärkung der Hypertensionswirkung von Desoxyzycorticosteron-Acetat durch verschiedene Natriumsalze*. Der verstärkende Einfl. von NaCl hinsichtlich der Wrkg. von *Desoxyzycorticosteron-Acetat* (I) auf die Nierenfunktion, den Blutdruck u. das Blutelektrolytsyst. scheint eine spezif. Funktion des Na-Geh. zu sein. Phosphat kann sich unter dem Einfl. von I äußerst schädlich auf die Niere auswirken. Dieser Nierenschädigung parallel scheint die durch I bedingte Störung der Elektrolytzus. des Plasmas zu verlaufen. Die gesteigerte Nierenschädigung durch I in Verb. mit Salzen muß nicht unbedingt von einer Erhöhung der Hypertension begleitet sein. Andererseits ist die Steigerung des Blutdrucks nach I-Gaben als Vorläufer bemerkenswerter Änderungen der Nierenfunktion anzusprechen. Die durch I bedingte Hypertension entsteht möglicherweise auch gänzlich unabhängig von der Niere, doch kann dies noch nicht sicher entschieden werden. (Amer. J. Physiol. 153. 226—34. 1/5. 1948. Montreal, Canada, McGill Univ., Department of Anatomy.)

KLOCKMANN. 4561

Karl Oberdisse und Roland Werner, *Zuckerneubildung, Abnutzungsquote und Nebennierenrinde*. *Desoxyzycorticosteronacetat* (*Percorten*) bewirkt nach 14tägigen Verss. mit 6 Erwachsenen bei Kohlenhydrat- u. Fettmast, aber sonst eiweißarmer (ca. 1,5 g N täglich) Diät, keine vermehrte, auf Proteolyse zurückzuführende N-Ausscheidung. (Klin. Wschr. 26. 549—53. 15/9. 1948. Würzburg, Med. Univ.-Klinik, und Bochum-Langendreer, Knappschafts-Krankenhaus, innere Abt.)

KLINGMÜLLER. 4561

Edith Bülbring, J. H. Burn und F. J. de Elio, *Die Adrenalinsekretion aus der durchströmten Nebenniere*. In Verss. an Hunden wird eine Nebenniere mit heparenisiertem Blut mit der DALE-SCHUSTER-Pumpe durchströmt u. die Adrenalin(I)-sekretion bestimmt. Der Nervus splanchnicus wird durchschnitten. Die vor Vers.-Beginn entnommene zweite Nebenniere wird auf ihren I-Geh. untersucht. Der I-Geh. der durchströmten Nebenniere ist nicht geringer als der, der vor Vers. entnommenen, wenn die Durchströmung nicht länger als 5 Std. andauert. Durch ungenügende Durchströmung der Nebennieren oder durch herabgesetzte O<sub>2</sub>-Sättigung des durchströmenden Blutes mit N<sub>2</sub> kommt es zu einem Anstieg der I-Sekretion der Nebenniere. Die Injektion von KCN (0,5—2 mg) hat den gleichen Effekt. Folglich kann die durch Anoxaemie hervorgerufene I-Ausschüttung sowohl peripher als auch zentral bedingt sein. Verss., in denen der Splanchnicus gereizt wird, ergaben, daß die Menge des auf den Reiz hin ausgeschütteten I abhängig ist von dem I-Geh. des durchströmenden Blutes u. somit wohl auch von dem I-Geh. der Nebenniere. Ist die I-Konz. niedrig, so wird wenig ausgeschüttet u. umgekehrt. Wird die I-Konz. über eine bestimmte Menge im arteriellen Blut vermehrt, so kommt es nach Splanchnicusreiz zu einer geringeren Sekretion oder schließlich zu völligem Versiegen. In einem Vers. mit niedriger I-Konz. im Blut konnte

die I-Ablagerung in den Nebennieren nachgewiesen werden, denn es war mehr I in der Arterie als in der Vene vorhanden. (J. Physiology 107. 222—32. 15/3. 1948. Dep. of Pharmacol., Oxford.) SCHÜMANN. 4561

U. S. v. Euler, *Untersuchungen über den Gehalt von Noradrenalin und Adrenalin in Nerven- und Gewebsextrakten*. Neue Unterss. haben gezeigt, daß die wirksame sympathicomimet. Substanz in verschiedenen Organen u. in „adrenergischen“ Nerven, z. B. in den Milznerven des Rindes, nicht Adrenalin (I), sondern hauptsächlich *l*-Arterenol (II) — *l*-Noradrenalin — ist. II wurde durch quantitative biol. u. kolorimetr. Methoden identifiziert (Katzenblutdruck, Hühnercaecum). Extrakte aus Milznerven u. Milzgewebe enthalten nur 1—4% I, also fast ausschließlich II. Die biol. Verss. werden erleichtert durch Anwendung des folgenden Aufarbeitungsverfahrens. Das sympathicomimet. Prinzip läßt sich an Al(OH)<sub>3</sub> (III) adsorbieren. Um die Ausbeute mit dieser Meth. zu erhöhen, gibt Vf. nicht wie SHAW III als solches zu, sondern läßt erst im Trichloressigsäure-Organextrakt durch Zugabe von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (IV) u. NaOH (V) III entstehen. Die Adsorption wird bei p<sub>H</sub> 7 durchgeführt. Sie ist mit schon geringen III-Mengen prakt. vollständig. Der gewaschene Nd. wird in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst, IV wird durch Fällung mit 4 Vol. A. bei p<sub>H</sub> 3,5 entfernt. Mindestens 70% des wirksamen sympath. Prinzips werden erhalten. Solche Extrakte sind für biol. u. kolorimetr. Verss. direkt zu verwenden. So wurden in der Rindermilz 0,05—0,12  $\gamma$  I u. 2—4  $\gamma$  II pro g Gewebe gefunden. (Nature [London] 162. 570—71. 9/10. 1948. Stockholm, Physiol. Dep., Karolinska Inst.) SCHÜMANN. 4561

M. Gülzow, *Nebennierenrindenhormonbehandlung Unterernährter*. 2. Mitt. *Wirkung auf Kreislauf, hämopoetisches System, Energiehaushalt*. (1. vgl. C. 1948. E. 77.) In Fortsetzung der Verss. (vgl. 1. Mitt.), Regulationsstörungen der anhaltenden Unterernährung durch Nebennierenrinden (NNR)-Präpp. zu bessern, wurde die Wrkg. von Percorten (I) (CIBA AG.) auf Kreislauf, hämopoet. Syst. u. Energiehaushalt untersucht. Scheinbar sich widersprechende Rkk. erklären sich durch die Verschiedenheit der Stoffwechselphasen, auf die I trifft, 1) der manifesten Dystrophie u. 2) der Wiederernährung (Ansatzphase). In beiden Phasen sinken als Folgen der I-bedingten NaCl- u. W.-Retention Erythrocyten, Hämoglobin, Hämotokrit, Gesamtleukoocytenzahl, Serum- u. Blut-Ca, anorgan. P; ferner der Rest-N im Blut, die N-Ausscheidung, die Plasmaeweiß-Konz. u. das Albumin mit deutlichem Pseudoglobulinanstieg. Es steigen die Plasmamenge, Serum-NaCl u. die Thrombocyten. Verschieden in beiden Phasen verhält sich das weiße Differenzblutbild: 1) Lympho-Monoxytose, 2) Abfall der Mononucleären, Anstieg der Granuloocyten; Senkung 1) steigt, 2) unverändert oder verkürzt; Gesamtumsatz 1) sinkt, 2) steigt; Respirationsquotient 1) steigt etwas, 2) steigt oder bleibt; Kohlenhydratstoffwechsel 1) Verbesserung, 2) Hemmung der Assimilation; Aceton u. Cholesterin 1) sinkt, 2) steigt; Ruheblutdruck 1) steigt wenig, 2) steigt; Blutdruck-Adrenalinrk. 1) fehlt, 2) deutlich. Da die günstigen Wrkgg. des NNR-Hormons, Energieeinsparung, Verbesserung der Kohlenhydratassimilation, Lipoidfixierung, Eiweiß- u. Fettansatz u. a. nur bei 1) auftreten, bei 2) fehlen oder nach großen I-Dosen in Gegenteil umschlagen, so ist das Hormon in der Ansatzphase nicht indiziert. Angezeigt ist es in kleinen Dosen bei trocknen Dystrophikern in Verb. mit NaCl-armer Kost; bei diarrhoischen u. stark ödematösen ist Vorsicht geboten. (Dtsch. Arch. klin. Med. 193. 465—80. 1948. Greifswald, Med. Univ.-Klinik u. Poliklinik.) SCHULENBURG. 4561

Osvaldo M. Repetto und Gerónimo Pandolfo, *Die Ausscheidung der neutralen 17-Ketosterine beim Typhus*. In 22 Typhusfällen wurden 40 Bestimmungen der neutralen C<sub>17</sub>-Ketosterine im Harn während des Krankheitsverlaufs ausgeführt. Es zeigte sich eine starke Verminderung der Ausscheidung. Hieraus wird auf eine schwere Hypofunktion der Nebennieren geschlossen, die nach Heilung reversibel sein kann. Gaben von 110 mg DOCA, 34 cm<sup>3</sup> Cortin u. tägliche Gaben von 500 mg Ascorbinsäure erhöhten die Ausscheidung nicht. (Rev. Inst. bacteriol. Malbrán 13. 405—10. 1945/1948. Buenos Aires, Inst. Bacteriol. Malbrán, Hosp. Muñiz.) B. KRAFT. 4561

A. Tissières, *Der Cytochrom C-Spiegel in der Skelettmuskulatur der Ratte nach Behandlung mit Dinitrophenol, Desoxycorticosteron und Testosteron*. Zur Klärung der spezif. Wrkg. der Schilddrüse auf die reduzierenden Atmungsfermente der Gewebe wurden Ratten mit 0,015 g/kg/Tag 2,4- $\alpha$ -Dinitrophenol, 1 mg/Tag Desoxycorticosteron u. 12 mg Testosteron behandelt. Die Verss. ergaben keine merkliche Veränderung des Cytochrom C-Spiegels in der Skelettmuskulatur. (Arch. int. Physiol. 55. 252—57. Febr. 1948. Frankreich, Bâle, Physiol. Inst. der Univ.) WELTZIEN. 4562

D. E. Hutcheon, *Biologische Prüfung der Schilddrüsenaktivität*. Es werden 2 Methoden beschrieben u. mit anderen biolog. Messungen des Schilddrüsenhormons verglichen. Die erste ist vom „quantal response“-Typ, die sich auf die verminderte Widerstandskraft von mit Thyroxin behandelten Mäusen gegenüber physiol. Schädigungen

gründet. Die zweite ist vom „graded response“-Typ u. beruht auf dem akuten vorübergehenden Gewichtsverlust (Gv) von Ratten innerhalb von 48 Std. nach einer Thyroxin-Injektion. Es wird vermutet, daß Gv durch Verringerung der W.- u. Nahrungsaufnahme bedingt ist. Injektionen von *Dijodtyrosin* führen nicht zu einem Gv, dagegen ist Gv bei mit *Thiouracil* vorbehandelten Ratten stärker als bei n. Tieren. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 308—14. Nov. 1948. Toronto, Univ., Departm. of Pharmacology.)

KLOCKMANN. 4562

Alvin Taurog und I. L. Chaikoff, *Die Natur zirkulierender thyreoider Hormone*. Vff. vertreten die von ihnen auch experimentell gestützte Ansicht, daß das zirkulierende thyreoider Hormon des n. Organismus aus locker an Plasma-Eiweiß gebundenem *Thyroxin* besteht. Für diese Anschauung sprechen 1. die nur geringe Ausschüttelbarkeit des physiol. J aus seinem n-butanol. Extrakt mit NaOH-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, einem Reagens, das nur *Dijodtyrosin* u. anorgan. J, nicht aber Thyroxin auszieht, 2. das in mehrfacher Hinsicht ähnliche Verh. von künstlichen Zusätzen krist. Thyroxins zu Plasma, 3. weitestgehende Übereinstimmung im Verh. von Thyroxin einerseits, mit <sup>131</sup>J markiertem Eiweiß-Jod in Rattenplasma andererseits. (J. biol. Chemistry 176. 639—56. Nov. 1948. Berkeley, Univ. of Calif., Medical School, Div. of Physiology.)

KLOCKMANN. 4562

C. P. Leblond und B. Grad, *Thyroxinartige Wirksamkeit von Chlor- und Bromthyroninabkömmlingen*. Vff. untersuchen die Wrkg. vergleichbarer Dosen verschied. substituierter Verb. auf die Herzgeschwindigkeit u. den Sauerstoffverbrauch. Es bestätigt sich erneut der überragende Effekt des J im Thyroxin-Mol., obgleich andererseits ein partieller Ersatz durch Br oder Cl die physiol. Wrkg. nur mindert, nicht aufhebt. Es werden einige Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Art der Substitution u. eine Reihe prozentualer Vgl.-Zahlen über die entsprechenden relativen Wirksamkeiten mitgeteilt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 125—29. Okt. 1948. McGill Univ., Departm. of Anatomy.)

KLOCKMANN. 4562

Ennice V. Flock, Jesse L. Bollman und Joseph Berkson, *Einfluß von Thyroxin und Thiouracil auf die Höhe des Phosphorlipoid-Umsatzes in der Rattenleber*. Ratten wurden 0,1 mg Thyroxin (I) je 100 g Körpergewicht subkutan injiziert bzw. Thiouracil (II) in 0,1%ig. Lsg. als Trinkwasser verabreicht. Nach 20std. Fasten wurden 12 Microcurie <sup>32</sup>P als Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> intravenös injiziert. Bestimmt wurden in den Extrakten anorgan. P u. Phosphorlipoid von Plasma u. Leber (Konz. u. Radioaktivität). Nach I ist der Umsatz von Phosphorlipoiden in Leber u. Plasma erhöht, nach II ist er verringert. Die Werte für junge Ratten entsprechen denen der Erwachsenen. (Amer. J. Physiol. 155. 402—08. Dez. 1948. Rochester, Minn., Mayo Foundation, Div. Exp. Med.) LÜPNITZ. 4562

L.-G. Romell, *Bemerkung über den Sulfocyanokropf, ein Beispiel des einfachen Kropfes*. Zusammenfassung der Literatur über den Einfl. der SCN<sup>-</sup>-Ionen auf die Bldg. des einfachen Kropfes. (Schweiz. med. Wschr. 78. 810—11. 21/8. 1948. Djursholm, Schweden.)

KUNZMANN. 4562

L.-G. Romell, *Abhandlung über die möglichen Ursachen der Kropferkrankung*. Übersicht über die Literatur zum Einfl. der strahlenakt. Substanzen auf die Bldg. des Kropfes. (Schweiz. med. Wschr. 78. 811—13. 21/8. 1948. Djursholm, Schweden.)

KUNZMANN. 4562

Rudolf Kopf, Arnold Loeser und Gerda Meyer, *Über die Wirkungsweise schwefelhaltiger antithyreoidaler Substanzen*. Die Einw. schwefelhaltiger antithyreoidaler Substanzen (*Thiouracil* u. *4-Methylthiouracil*) wird als Ergebnis verknüpfter Rkk. auf das Hormongleichgewicht aufgefaßt u. die Wrkg. wird durch die Rk.-Lage der Schilddrüse bestimmt. (Dtsch. med. Wschr. 73. 512—15. 5/11. 1948. Münster, Univ., Pharmakol. Inst.)

KUNZMANN. 4562

Jean Roche, Yves Derrien und Raymond Michel, *Über das reine Thyreoglobulin*. Das reine *Thyreoglobulin* (I) kann nicht durch seinen J-Geh. charakterisiert werden, denn dessen Veränderlichkeit steht im Widerspruch zur Konstanz des Aufbaues aus bestimmten Aminosäuren u. ihrer Löslichkeit in Sulfat- u. Phosphatlsgg. bei gleichem pH, aber verschied. Temp. u. Konzentration. Die Kurven der Löslichkeit des Protein-N u. des Gesamtgeh. an J in Abhängigkeit vom Salzgeh. des Milieus decken sich praktisch. In dieser Hinsicht tritt zwischen I der gleichen Tierart aber mit verschied. J-Geh. kein Unterschied auf. Es ist anzunehmen, daß nicht alle I-Moll. gleichmäßig jodiert sind, sondern daß reines I ein Gemisch mehr oder weniger J-reicher Fraktionen derselben Grundsubstanz ist, das nach dem derzeitigen Stand der biochem. Technik nicht zerlegbar ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 986—87. Aug. 1948. Marseille, Fac. de méd. et de pharm., Coll. de France et Labor. de chim. biol.) SCHULENBURG. 4562

Kay Fink und R. M. Fink, *Die Bildung von Monojodtyrosin aus radioaktivem Jod in der Schilddrüse der Ratte und des Menschen*. 10 Ratten wurde intravenös oder intra-

peritoneal 0,05—1 mc trägerfreies <sup>131</sup>J verabreicht, u. die Tiere nach verschied. Zeitabschnitten (1 Min. bis 10 Tage) getötet u. untersucht. Teile der Schilddrüse wurden entweder mit Ba(OH)<sub>2</sub>, NaOH oder HCl hydrolysiert u. zweidimensionale Papierchromatogramme entwickelt u. durch Vgl. *Monjoodtyrosin* (I) mit starker Aktivität nachgewiesen. Bei einem Patienten mit einem Adenom der Schilddrüse wurde eine Probe der Drüse 8 Tage nach oraler Applikation von 12 mc <sup>131</sup>J untersucht u. akt. I festgestellt. In beiden Verss. betrug die Aktivität etwa 1/2 der des ebenfalls nachgewiesenen *Dijodtyrosins*. Zerstört man Drüsengewebe unbehandelte Tiere in Ggw. von <sup>131</sup>J, so erhält man fast inakt. I. Die hohe Aktivität von I bei den „in vivo“ Verss. deutet eine hohe spezif. Aktivität im Hinblick auf seine geringe Konz. im Thyroglobulin an. (Science [New York] 108. 353—59. 1/10. 1948. Van Nuys, Calif., Birmingham Veterans Administration Hospital u. Los Angeles, Univ. of Calif., Med. School.)

GEHM. 4562

Elliot Volkin, *Die Kombination von Insulin mit Thiocyanationen*. Die electrophoret. Beweglichkeit von krist. *Insulin* (I) wurde bei 1° in der TISELIUS-App. untersucht. Nach 3 Std. lagen die elektr. Potentiale zwischen 1,9 u. 2,0 Volt/cm in Citrat-Phosphat-u. Veronalpuffer unter Zusatz von 0,15 mol. NaCNS bzw. 0,15 mol. NaCl, Ionenstärke 0, 0,18 ± 0,01. Krist. Zink-Insulin wurde in 20 cm<sup>3</sup> Puffer gelöst u. 24 Std. bei 4° gegen 500 cm<sup>3</sup> Puffer dialysiert mit einer Endkonz. von 0,2%. In Ggw. von CNS' ist I lösl. bei pH 5,2, unter pH 5 ist es unlösl., oberhalb von 5,2 erhöht CNS' die Löslichkeit u. Beweglichkeit gegenüber NaCl-Zusatz. In Ggw. von NaCNS werden nach der Titrationskurve im isoelekt. Punkt 9—10mal mehr bas. Äquivalente von I gebunden als in Ggw. von NaCl. (J. biol. Chemistry 175. 675—81. Sept. 1948. Durham, North Carolina, Duke Univ., School of Med., Dep. of Biochem.)

KLINGMÜLLER. 4564

T. Szenes und M. Földi, *Die „aglykosurische Blutzuckerkonzentration“*. Das Entstehen u. das Ausmaß einer Glykosurie ist nicht nur von der Blutzuckerkonz., sondern auch von der glomerulären Filtration (Clearance) u. der tubulären Zuckerresorption abhängig. Statt der Blutzuckerschwelle wird die Einführung des Begriffes „Aglykosur. Blutzuckerkonz.“ vorgeschlagen. Im Harn erscheint diejenige Zuckermenge, welche das Blut oberhalb der Aglykosur. Konz. (AD), also zwischen AD u. der Plasmakonz. (PD) enthält. Ist VD die Harnzuckerkonz. u. PK die Plasmakonz. eines Clearance-Stoffes, UK dessen Urinkonz., so ergibt sich  $AD = PD - VD \frac{PK}{UK}$ . An Diabetikern

wurde gezeigt, daß mit dem Steigen der Blutzuckerkonz. auch die Rückresorption zunimmt, die AD sich also auf einen höheren Wert einstellt. Dadurch werden die großen Zuckerverluste vermieden, welche ein Verlust des ganzen über der Schwelle liegenden Blutzuckers durch Abfiltration bedeuten würde. Dasselbe ergab sich bei Zuckerinfusionsverss. an Hunden. (Schweiz. med. Wschr. 78. 876—78. 11/9. 1948.) JUNG. 4564

S. Markees und F. W. Meyer, *Zum Problem des Stoffwechsels der Brenztraubensäure in vivo*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949. II. 1103.) Beim Alloxandiabetes gelingt es zu Beginn der Dekompensation die relativ wenig gesteigerten Brenztraubensäure-Werte durch Vitamin B<sub>1</sub> zur Norm abzusenken; in späterem Stadium ist außerdem die Verabreichung von Vitamin B<sub>2</sub> (Lactoflavin) notwendig. Im krit. Stadium vor dem Koma reicht auch dies nicht mehr aus; in manchen Fällen wirkt dann aber noch das phosphorylierte Vitamin B<sub>1</sub> + Vitamin B<sub>2</sub>. Die Wirksamkeit der Carboxylase bei Versagen von Vitamin B<sub>1</sub> legt die Vermutung nahe, daß in der Phase vor dem Koma-Tod eine Phosphorylierungsstörung vorliegt. — Auf den Blutzucker zeigen weder die B-Vitamine noch die Carboxylase eine eindeutige Wirkung. Zu Beginn der Endphase kann die Kompensation durch Insulin erreicht werden; in späteren Stadien, bei Vorliegen einer deutlichen Lipämie, gelingt eine Dauerkompensation mit Insulin allein nie, sondern nur unter Zuhilfenahme der Vitamine B<sub>1</sub> u. B<sub>2</sub>, bzw. bei Vorliegen der Phosphorylierungsstörung erfolgt die Rettung aus dem Koma — wenn überhaupt — nur durch Insulin + Cocarboxylase. — Vff. schlagen vor, zur Unterstützung der behinderten Wirkung des Insulins bei der diabet. Stoffwechselkrise das Coforment der Carboxylase zu probieren. (Experientia [Basel] 4. 195—96. 15/5. 1948. Basel, Medizin. Univ.-Poliklinik, Fa. Hoffmann-La Roche u. Co.)

L. LORENZ. 4564

A. Gigon und W. Musfeld, *Zur Alloxanwirkung im Tierkörper*. Wiedergabe einiger Beobachtungen über *Alloxan* (I)-Wirkg. bei Tieren im Vgl. zu *Harnstoff* (II) u. *Ammoniumcarbonat* (III). Einlegen von Hühnereiern in 5%ig. Lsgg. von I, II bzw. NaCl ergab bei I zwar n. Kücken, die sich aber wegen Verhärtung der Ei-Innenhaut nicht aus dem Ei befreien konnten u. starben. Behandlung von Blut mit I bzw. I-Dampf ergab Schwarzfärbung des Blutes. Infrarotaufnahmen von Blut aus I-diabet. Tieren zeigte eine starke Aufhellung, wofür der Blutzucker nicht verantwortlich gemacht werden



kann. Verfütterung von II u. III gab Hyperglykämie, teilweise auch Glykosurie, die aber beide wieder abklangen; I-diabet. Tiere zeigten zum Unterschied von n. Tieren Neigung zu stark wechselnden elektr. Spannungsdifferenzen. Vff. glauben, daß die nach I-Injektion auftretenden Pankreasveränderungen keine reine I-Wrkg. sind, sondern auch eine durch Beeinflussung des Blutes, der Plasmaproteine u. der Erythrocyten hervorgerufene Folgeerscheinung sind. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1237—38. 24/12. 1948. Basel, Medizin. Univ.-Poliklinik.) GRAU. 4564

A. Loubatières, *Resistenz des Hundes gegen die diabetogene Wirkung des Alloxans*. Bei einer früheren Unters. hat Vf. nachgewiesen, daß eine *Alloxandosis* von 50 mg/kg bei dem ausgewachsenen Hunde permanente Diabetes, ohne ernste tox. Erscheinungen, erzeugt (vgl. Arch. int. Physiol. 54. [1946.] 54). Bei Fortführung der Verss. kommt er zum Ergebnis, daß wiederholte schwache Dosen von *Alloxan* (I) beim ausgewachsenen Tier eine gewisse Immunität gegenüber den diabetogenen u. tox. Eigg. dieser Substanz hervorrufen. Bis zu 1,055 g von I werden ohne ernste Wrkg. getragen. Junge Hunde erweisen sich noch resistenter als ausgewachsene. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 145. Febr. 1948. Montpellier, Labor. de physiol. de la Faculté de Méd.)

NIESWANDT. 4564

Sachchidananda Banerjee und Gangagobinda Bhattacharya, *Studien über den Mechanismus der Alloxanhypoglykämie*. Vff. ließen Kaninchen 7 Tage lang hungern u. gaben während dieser Periode täglich 100 mg Öl in suspendiertes Phlorhizin (I). Vom 2. Tag ab fand sich Zucker im Urin. Am 8. Tag wurde intravenös 200 mg/kg Körpergewicht *Alloxan* (II) injiziert u. der Blutzucker in bestimmten Abständen nach HAGEDORN-JENSEN untersucht. Ein Glukosetoleranztest bei hungernden, mit I behandelten Tieren wird beschrieben. Vff. konnten bei den vorbehandelten Kaninchen keine Hypoglykämie feststellen. Bei den Glukosetoleranztesten wurde bei hungernden, mit I behandelten Tieren ein diabet. Kurvenverlauf festgestellt. Bei Tieren, welche durch frühere II-Gaben diabet. waren, erniedrigte erneute II-Gabe den Blutzuckerspiegel nicht. Nach Ansicht der Vff. ist die II-Hypoglykämie pankreasbedingt. (J. biol. Chemistry 175. 923—28. Sept. 1948. Calcutta, India, Dept. of Chemistry and Mitra Research in Diabetes, School of Tropical Medicine.) WOLFGANG ALBRECHT. 4564

B. A. Houssay und C. Martinez, *Alloxandiabetes bei Hunden mit abgeklemmten Nierenpedikeln*. Vff. führten folgende Verss. durch: *Alloxan* (I) wird unmittelbar nach Denervation der beiden Nierenpedikel (II) injiziert, während die Arterien u. Venen intakt bleiben. I-Injektion nach bilateraler Nephrectomie erzeugt einen intensiven Diabetes (III). Nach Injektion von I, sowie nach Abklemmung der Vascularpedikel der Milz u. Abklemmung der Gefäße für 15 Min. entsteht ebenfalls III. Diese Ergebnisse bestätigen die Beobachtung, daß Injektionen von I unmittelbar nach Unterbindung der beiden II der Niere bei Hunden, keinen III entstehen lassen, obwohl mikroskop. Verletzungen verschied. Stärke in einigen  $\beta$ -Zellen der Inseln festgestellt wurden. (Nature [London] 162. 571. 9/10. 1948. Buenos Aires, Costa Rica 4185, Inst. de Biol. y Med.) BAERTICH. 4564

Z. Brada und I. Abelin, *Über den Einfluß des B<sub>1</sub>-Vitamins auf den Zuckerumsatz beim Alloxandiabetes*. Ratten, welche durch 2 bzw. mehrmalige subkutane Injektion von *Alloxan* (je 15 mg je 100 g), schwer diabet. wurden, zeigten bei *Rohrzucker* (I)-gaben (1 g/100 g peroral) keine Erhöhung des RQ; subkutane Verabreichung von 1 mg *Aneurin*/100 g gleichzeitig mit I führte zu fast n. RQ. Dies steht im Einklang mit den Kenntnissen über die Aufgaben der B-Vitamingruppe im Zuckerstoffwechsel. A. u. D-Vitamin in Form von Lebertran zeigten gute Erfolge bei der Abschwächung der Acidosis. (Experientia [Basel] 4. 399—400. 15/10. 1948. Bern, Univ., Med.-chem. Inst.) GEHM. 4564

H. Wapshaw, *Veränderungen der Blutdiastase und -lipase bei akuter Pankreatitis*. Vf. gibt einen zusammenfassenden Bericht über das Vork. der Diastase u. Lipase im Blut u. die darüber veröffentlichten Arbeiten. In 10 Fällen von akuter Pankreatitis wurden die Serumenzyme bestimmt. Dabei ergab sich, daß die Änderung der Enzymwerte ein Maß für die durch die Krankheit hervorgerufene Funktionsstörung darstellt. (Brit. med. J. 1948 II. 68—70. 10. Juli. Glasgow, Western Infirmary.)

HILDEGARD BAGANZ. 4564

Babette Taylor, Jesse P. Greenstein und Alexander Hollaender, *Wirkung von X-Strahlen auf das Natriumsalz der Nucleinsäure der Thymusdrüse*. Wäßrige Auszüge der zerkleinerten Thymusdrüse wurden über das Calciumsalz als Natriumsalz gewonnen. Die Anwendung von X-Strahlen auf das Prod. zeigt keine wesentlichen Ergebnisse. (Arch. Biochemistry 16. 19—31. Jan. 1948. National Cancer Institute and Laboratory of Industrial Hygiene, National Institute of Health, Bethesda, Maryland.)

RAUSCHNING. 4566

Günther Kubiczek, *Die Bedeutung des Cholins und seiner Derivate in physiologischer und wirtschaftlicher Hinsicht*. Übersicht. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 2. 35—38. Mai 1948. Wien.) KRUSEN. 4569

B. A. Houssay und C. E. Rapela, *Substanzen, die die adrenalinausscheidende Wirkung des Kaliums verstärken*. *Eserinsalicilat* (0,05 mg/kg), *Acetylcholinhydrobromid* (0,05 mg/kg) u. *Veratrinsulfat* (0,01—0,5 mg/kg) verstärken die Adrenalinausscheidung durch K<sup>+</sup> (5 mg/kg). Versuchstiere: chloralosierte Hunde. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1161—63. Sept. 1948.) KUNZMANN. 4569

B. A. Houssay und C. E. Rapela, *Substanzen, die die adrenalinausscheidende Wirkung des Kaliums vermindern*. Bei Injektionen in die Aorta unterdrückt Ca<sup>+</sup> als CaCl<sub>2</sub> 5 mg/kg die hypertensive u. adrenalinsekretor. Wrkg. des K<sup>+</sup>; *Cocainhydrochlorid* 0,1 mg/kg vermindert die adrenalinsekretor. Wrkg. des K<sup>+</sup>; *Atropinsulfat* 3—4 mg/kg vermindert, aber unterbindet nicht die adrenalinsekretor. Wrkg. des K<sup>+</sup>; *Curare* 0,01 mg kann in den Nebennierenraum injiziert die Adrenalinsekretion unterdrücken; *Tetraäthylammoniumbromid* u. *Intocostarin* (Squibb) 0,2—3,7 Einh./kg beeinflussen die K<sup>+</sup>-Wrkg.; *Yohimbin* invertiert die K<sup>+</sup>-Wrkg.; *Eserin* verstärkt die Acetylcholin-Wrkg.) (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1163—65. Sept. 1948.) KUNZMANN. 4569

Eleanore Tripp und Eric Ogden, *Pressorsubstanzen im Hundeplasma, incubiert mit Renin*. In Blutdruckvers. an Katzen zeigen Vff., daß *Angiotonin* (I) eine geringere Blutdruckwirkung besitzt als adaequate Mengen einer frisch incubierten Mischung von *Renin* u. Plasma. Sie schließen, daß in der frisch incubierten Mischung neben dem entstandenen I noch eine Pressorsubstanz oder ein den Blutdruck sensibilisierendes Agens vorhanden ist. (Amer. J. Physiol. 153. 336—40. 1/5. 1948. Galveston, Univ., Dep. of Physiol.) SCHÜMANN. 4569

Gottfried Koller, *Rhythmische Bewegung und hormonale Steuerung bei den Malpighischen Gefäßen der Insekten*. Isolierte Nephridienschläuche von *Physocosoma japonica* (Vermes) führen rhythm. Kontraktionen von der Frequenz 3—5 Min. aus, die sich durch Extrakte aus verschied. Organen steigern läßt. Der Kontraktionsstoff ist kochbeständig u. noch in Konz. 5mal 10<sup>-7</sup> wirksam (Verh. dtsh. Zool. Ges. 1939. 440). Unterr. der MALPIGHISCHEN Gefäße (I) von Insekten (II) auf rhythm. Bewegung u. ihre hormonale Beeinflussung: Vom Darm abgetrennte I in RINGER-Lsg. übergeführt gaben bei den untersuchten II-Arten mit Ausnahme der Phynchoten u. Lepidopteren rhythm. Bewegungen von schwingender, zuckender, pendelnd oder auch spiralg rollender Form mit einer gewissen Zuordnung der Frequenz zu einzelnen Arten bei großen individuellen Unterschieden. Für eine II-Art gibt es eine untere Temp.-Grenze (das W.-II hat die niedrigste, die thermophile Honigbiene die höchste), unter der keine Bewegung erfolgt, während die obere Temp.-Grenze für alle Arten zwischen 28—30° liegt. Kopf u. Gehirnextrakte aus *Carausius morosus*, *Periplaneta orientalis*, *Stenobothrus*-Arten, *Dytiscus marginalis* u. *Tenebrio molitor* wirken auf die rhythm. Bewegungen der I frequenzsteigernd oder lösen sie bei stillstehenden I aus. Extrakte aus Darm, Muskel bzw. I sind wirkungslos. Ältere Imagines von *Tenebrio molitor* bilden keinen Wirkstoff mehr. Art der Wrkg. u. Wirksamkeit bei hohen Verdünnungen sprechen für hormonale Natur des Wirkstoffs. Das die I-Bewegung beeinflussende Hormon scheint nicht Histamin oder Acetylcholin zu sein. Die Bewegungen der I stehen weder mechan. noch regulator. in Beziehung zu den Darmbewegungen u. es sind auch hinsichtlich beeinflussender Wirkstoffe Unterschiede vorhanden. Darmextrakte beschleunigen die Darmperistaltik, ohne die I zu beeinflussen. Der art- u. gattungsspezif. Darmfaktor könnte mit Acetylcholin ident. sein. (Biol. Zbl. 67. 201—11. 1948.) LANGECKER. 4569

Richard Raper und John Shaw, *Aminosäuren in der Hämolymphe der Seejungfer Aeschna cyanea*. Im Blut von *Aeschna cyanea* (sowohl in kleinen Proben von 3 mm<sup>3</sup>, als auch im Extrakt von 100 mm<sup>3</sup>) wurden nachgewiesen: Serin, Glycin, Lysin, Alanin, Tyrosin, Valin, Leucin bzw. Isoleucin, Prolin. Es werden die R<sub>F</sub>-Werte am Chromatogramm angegeben. (Nature [London] 162. 999. 25/12. 1948. Newcastle upon Tyn, Univ. of Durham, King's Coll.) LÜPNITZ. 4572

A. Vannotti, *Klinische Betrachtungen über die Rolle der Hämine*. Klin. Übersicht über Funktion u. Stoffwechsel der Hämine. (Experientia [Basel] 4. 133—39. 15/4. 1948. Lausanne, Policlinique méd. univ.) JUNG. 4572

Platon Petrides und Hans Wild, *Zur Klinik der Hämochromatose*. (Mit besonderer Berücksichtigung der Herzeteiligung und der Pathogenese.) Es wird über 3 Fälle von Hämochromatose berichtet, in denen 2 autopt. durchuntersucht sind. Fall I bietet das seltene Syndrom einer hämochromatot. Herzinsuffizienz mit endokrinen Störungen, Fall II zeichnete sich durch eine ausgeprägte Häm siderose der Schilddrüse ohne klin. Ausfallserscheinungen u. eine starke Diskrepanz zwischen der schwachen äußeren

Pigmentierung u. der schweren inneren Organhämochromatose aus. Im Fall III kamen als lösende Faktoren eine Bleivergiftung u. eine Malaria in Frage, autopt. überlagerte sich die Hämoxidose der Hämochromatose mit der Hämoxidose der Malaria. Dieser Fall wird als eindrucksvoller Beweis dafür angesehen, daß die Hämochromatose sich nur bei vorhandener Konst. durch Zusammentreffen mehrerer Faktoren entwickeln kann. Es wird auf die mögliche Bedeutung einer Kupferschädigung eingegangen, wobei der Katalasehemmung u. den hierdurch entstandenen patholog. Oxydationsvorgängen besonderer Wert beigelegt wird. (Klin. Wschr. 26. 521—26. 1/9. 1948. Düsseldorf, I. u. 2. Med. Klinik u. Poliklinik.) C. O. LAUBSCHAT. 4573

A. Leya, *Über das Verhalten der Kurloffschen Körperchen beim Schock*. Wird Meer-schweinchen unter Neoantergenschutz Schlangengift oder (nach vorhergehender Sensibilisierung) Pferdeserum verabreicht, so kommt es zu einer Leukopenie mit relativer Lymphocytose. Die sog. KURLOFFSchen Körperchen verschwinden vollständig, erst nach ca. 3 Wochen erscheinen wieder welche im Kreislauf. Nach *Histamingabe* ist dieser Schwund nicht zu sehen. Er läßt sich beim Schlangengift durch gleichzeitige Gabe von  $ZnSO_4$ , welches die *Adenosintriphosphatase* des Schlangengifts hemmt, verhindern. (Schweiz. med. Wschr. 78. 981. 9/10. 1948. Basel, Univ., Pathol. Inst.) JUNG. 4573

R. M. Melampy, *Cytochemische Studien über Kükenerythrocyten*. 1. Mitt. *Aminosäuregehalt- und Verteilung*. Vf. untersuchte die Verteilung best. Aminosäuren im Eiweiß des Kerns u. Cytoplasmas von Kükenerythrocyten. Präparation der Erythrocyten nach MELAMPY (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 65. [1947.] 213). Kerndarst. nach Hämolyse mit Saponin, anschließend Trocknen der Kerne bei 105°. Hydrolyse in 10 Vol.-%ig. HCl, 10 Std. lang bei 15 „Pounds“ Druck, anschließend Neutralisation auf  $pH$  6,8 mit 5nNaOH. Die Aminosäuren wurden mikrobiolog. bestimmt: Arginin mit *Lactobacillus casei*, Lysin u. Histidin mit *Leuconostoc mesenteroides*, Leucin, Isoleucin u. Tryptophan mit *Streptococcus faecalis*, Valin u. Threonin mit *Lactobacillus arabinosus* u. Tyrosin mit *Lactobacillus delbrückii*. Ausführliche Literaturangaben. Vf. fand, daß die Kernmasse etwa 23,7% der Erythrocyten, berechnet nach Trockengewicht u. N, ausmacht. Die Verteilung der Aminosäuren in Kern u. Plasma wird dargestellt. (J. biol. Chemistry 175. 589—93. Sept. 1948. Urbana, Univ. of Illinois, Dep. of Physiol.) WOLFGANG ALBRECHT. 4573

Pierre Roulier, *Über die die biologische Hämolyse fördernden Faktoren, die im durch Erhöhung auf 56° inaktivierten Menschenserum enthalten sind*. In einem hämolyt. Syst. wird durch Zugabe von Menschenserum eine koll. Zustandsänderung hervorgerufen, die hämolysefördernd wirkt. Auch Glykogen, Eiweißalbumin, Pferdealbumin u. a. üben einen ähnlichen Effekt aus. Natürliche Antihammelhämolyse oder die Komponentenfaktionen  $C^3$  u.  $C^4$  spielen bei dem Vorgang keine Rolle. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 128. Febr. 1948. Paris, Inst. Pasteur.) FISCHÖDER. 4573

A. Berton, *Eine vergleichende Untersuchung haemophiler und normaler Sera mit Hilfe der Funkenspektren*. Mit einer bes. beschriebenen spektrophotometr. Meth. werden Sera haemophiler u. n. Menschen untersucht. Hinsichtlich des Geh. an Ca, Mg, Cu u. P wurde kein Unterschied festgestellt. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 654—57. Sept./Okt. 1948.) WALLIS. 4574

H. Davsen, W. S. Duke-Elder und D. M. Maurice, *Anhäufung von  $Na^+$  und  $Cl^-$ -Ionen in der wäßrigen Körperflüssigkeit bei Katze und Hund*.  $Na^+$ - u.  $Cl^-$ -Ionen besitzen im Plasma u. seinem Dialysat keine dem Donnangleichgewicht entsprechende Verteilung. In der wss. Phase findet eine Anreicherung der  $Na^+$ -Ionen statt. Bei Dialyse von Plasma mittels einer Kolloidmembran stieg beim Hund der Geh. an  $Na^+$  von 1,04 auf 1,06, an  $Cl^-$  von 0,91 auf 0,98. Bei der Katze betrug die Zunahme für  $Na^+$  0,03 u. für  $Cl^-$  0,015. (J. Physiology 107. 32P—33P. 30/9. 1948. London, Univ. Coll., Dept. of Physiol.) ZOFF. 4574

Peter R. Morrison, John T. Edsall und Susan G. Miller, *Darstellung und Eigenschaften von Serum- und Plasmaproteinen*. 18. Mitt. *Die Abtrennung gereinigten Fibrinogens von Fraktion I des menschlichen Plasmas*. (Vgl. C. 1947. E. 379.) Die Löslichkeit des Fibrinogens (I) ist sehr stark abhängig vom  $pH$ , von der Ionenstärke u. der A.-Konzentration. Die Abtrennung von I aus der Fraktion I des menschlichen Plasmas erfolgt in 2 Stufen: 1. Fällung bei  $pH$  5,1, wobei die meisten der nicht gerinnbaren Eiweißkörper in Lsg. bleiben. 2. Fällung eines nicht gerinnbaren Globulins (II), welches bei Stufe 1 noch mit I zusammen bleibt, durch Abkühlung der Lsg. von 20° auf 0° bei  $pH$  6,3. Die Ionenstärke beträgt dabei 0,30 u. die A.-Konz. 0,5—1%. Mit zunehmender Temp. steigt die Löslichkeit von II stark an. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3103—08. Sept. 1948. Harvard Med. School, Boston, Ma.) H.-J. KOCH-Berlin 4574

Herbert Remmer, *Die Veränderungen der Plasmaproteine bei chronischem Eiweißmangel*. Auf Grund von Plasmaeiweißbestimmungen nach KJELDAHL u. Trennung der entsprechenden Albumine u. Globuline mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nach HOWE bei Patienten mit Eiweißmangelödemen, sowie gesunden Personen, die jahrelang unzureichend mit tier. Eiweiß ernährt worden waren, gelangt Vf. zu der Ansicht, daß sich chron. Eiweißmangel zunächst in einer Verminderung des ganzen Blutvol. äußert. Die gleichzeitige Abnahme von zirkulierenden Plasmaproteinen u. Hämoglobin ist dabei nur ein Ausdruck für die Eiweißschmelzung, die sich jetzt in allen Organen abspielt. Schwinden dann die Proteinreserven, so fallen wichtige Regulierfaktoren für die Serumeiweißkörper aus. Wird aber durch bessere Ernährungsbedingungen wieder Eiweiß in den Organismus gebracht, so kommt es zu erheblichen Schwankungen des Serumeiweißpiegels, der bei Aufhören eiweißreicher Ernährung sofort wieder zu sinken droht. Zu gleicher Zeit bemerkt man auch schon die ersten qualitativen Veränderungen der Serumeiweißkörper in Form einer Albuminerhöhung, es scheint, daß beim Neuaufbau diejenige Fraktion beschleunigt gebildet wird, deren Geh. im Serum am geringsten ist. Werden in diesem 2. Stadium jedoch alimentär keine ausreichenden Eiweißmengen zugeführt, so ist die Kompensationsmöglichkeit des Organismus erschöpft u. die Serumeiweißkonz. fallen ab, gleichzeitig entstehen Ödeme. Durch den Mangel an lebensnotwendigen Aminosäuren wird aber auch die Qualität der noch produzierten Eiweißkörper herabgesetzt, u. diese Veränderungen müssen natürlich den Stoffwechsel in seiner Gesamtheit katastrophal beeinflussen. Auf Änderungen bei fermentativen Prozessen der Plasmaeiweißkörper weist ein merkwürdiges Phänomen hin, das Vf. bei chron. Mangelödemen mehrfach beobachtet. Ließ man das Serum solcher Patienten 24 Std. im Brutschrank bei 37° stehen, so nahm bei nephelometr. Unterss. die Trübungsintensität ab, am stärksten im Albuminbereich. Der Ernährungszustand einer Bevölkerung läßt sich nur richtig beurteilen, wenn man Blutvol. u. Serumeiweißkonz. bei einer größeren Zahl von Personen bestimmt. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3, 228—35. April 1948. Berlin, Univ., Pharmakolog. Inst.) U. JAHN. 4574

P. Robert, *Serumuntersuchungen, insbesondere mit der Elektrophorese, bei verschiedenen Hautkrankheiten*. Es sind verschied. vergleichende Unterss. u. Rkk. (Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit, Bestimmungen von Gesamt-Eiweiß u. Rest-N, Weltmannsches Koagulationsband, Takata- u. Cd-Rk., sowie vor allem Elektrophorese) an Seren von Hautkranken durchgeführt worden. Es zeigen sich teils n., teils unspezif. veränderte Serum-Eiweißbilder. In den meisten Fällen liegt eine Hypoproteinämie vor, deren mögliche Entstehungsursachen kurz erörtert werden. Der elektrophoret. Unters. der Seren Hautkranker kommt wahrscheinlich zwar keine diagnost. Bedeutung zu, jedoch gestattet sie, die Indikation zur Anwendung von Eiweißzufuhr zu stellen. (Dermatologica [Basel] 97, 89—103. 1948. Bern, Dermat. Univ.-Klinik.) POLA. 4574

E. Darraspen, R. Florio, L. Joubert und J. Foucher, *Der normale chlorerythroplasmatische Koeffizient beim Pferd*. Der chlorerythroplasm. Koeff., das Verhältnis globuläres/plasmat. Cl<sup>-</sup>, für dessen Best. eine Methodik beschrieben wird, ist verschied., je nachdem a) ein salzartiges (neutrales K.-Oxalat) oder b) ein antifermentatives Antikoagulans (Na-Polyanetholdisulfonat) angewendet wird. Er hat bei gesunden Pferden die Werte a) 0,51 u. b) 0,47 u. ist unabhängig von Alter, Geschlecht u. Rasse. Der niedrigere Wert b) ist bedingt durch eine stärkere, an sich geringfügige Abnahme an plasmat. Cl<sup>-</sup> bei dieser Bestimmung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142, 1388—89. Nov. 1948. Toulouse, Lab. de Clin. méd. de l'École vétérin.) SCHULENBURG. 4574

E. Darraspen, R. Florio, L. Joubert und R. Louf, *Pathologische Veränderungen des chlorerythroplasmatischen Koeffizienten beim Pferd*. (Vgl. vorst. Ref.) Der chlorerythroplasm. Koeff. (CEK) ist bei den verschied. Krankheitsbildern des Pferdes typ. verändert; seine Best. zusammen mit der des N-, Polypeptid-, Cholesteringeh. im Blut u. der Alkalireserve gestattet, 3 humorale Syndrome zu unterscheiden, a) die echte, b) die scheinbare Chloropenie u. c) die Gewebschloropexie. Bei a) ist der CEK stets vom n. Wert (0,51) auf 0,32—0,33 gesenkt; bei b) unverändert oder schwach erhöht (<0,64); bei c) stark angestiegen (im Mittel 1,10—1,25). Bei a) u. b) ist die Salz-Serumtherapie angezeigt, die sich jedoch bei c) verbietet. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142, 1390—91. Nov. 1948. Toulouse, École vétérin., Labor. de Clin. méd.) SCHULENBURG. 4574

J. Jiménez-Vargas und J. Larralde, *Über eine mögliche Kombination von Histamin mit Plasmaproteinen*. Der Einfl. der Sättigung von Kaninchenblutplasma mit CO<sub>2</sub> auf die nach CODES Meth. erhaltenen Histaminwerte wurde in vitro studiert. CO<sub>2</sub>-Sättigung bewirkte stets niedrige Werte. Wahrscheinlich bindet Kohlensäure die bas. Gruppen der Plasmaproteine, u. die freien COOH-Gruppen reagieren mit dem Histamin-

so daß ein Teil des letzteren durch Trichloressigsäure nicht gefällt wird. (Rev. españ. Fisiol. 4. 215—19. Okt. 1948. Barcelona, Inst. Fisiol.) MARSSON. 4574

Maurice M. Rapport, Arda Alden Green und Irvine H. Page, *Über einen Serumvasoconstrictor (Serotonin)*. 3. Mitt. *Chemische Inaktivierung*. (Vgl. J. biol. Chemistry 174. [1948.] 735.) Vff. prüften, welche chem. Reagenzien die vasoconstrictor. Aktivität des Serums am stärksten hemmen. Bes. wirksam waren  $K_2S_2O_8$ ,  $KMnO_4$  u.  $J_2$ . (J. biol. Chemistry 176. 1237—41. Dez. 1948. Cleveland, Cleveland Clinic Foundation, Res. Div.) FUHRMANN. 4574

Maurice M. Rapport, Arda Alden Green und Irvine H. Page, *Über den Serumvasoconstrictor (Serotonin)*. 4. Mitt. *Isolierung und Charakterisierung*. (3. vgl. vorst. Ref.) 28 g Konzentrat, das nach RAPPORT, GREEN u. PAGE (J. biol. Chemistry 174. [1948.] 735) aus 210 Litern Ochsen Serum gewonnen wurde u. 750 Aktivitätseinheiten/mg enthielt, wurden in 3,4 Litern heißem dest. W. gelöst u. unter geeigneten Vorsichtsmaßnahmen bei 80° mit 3,5 Liter Aceton gefällt. Nach 12std. Kühlen im Kälterraum wurde der Nd. abgesaugt u. mit 50%ig. wss. Aceton gewaschen. Ausbeute 24,0 g mit 25 Einheiten/mg. Das Filtrat wurde unter 50° im Vakuum im  $N_2$ -Strom auf 245 cm<sup>3</sup> eingedampft, der ausgefallene Nd. durch Erhitzen gelöst unter Zugabe von 55 cm<sup>3</sup> W.; weiter wurden 350 cm<sup>3</sup> Aceton zugegeben u. nach 2tägigem Stehen im Kälterraum wurde abgesaugt. Ausbeute 1,64 g eines braungelben Nd. mit 200 Einheiten/mg. Das Filtrat (mit 18000000 Einheiten) wurde wie oben zur Trockne gedampft, der Rückstand mit 50 cm<sup>3</sup> 50%ig. wss. Methanol ausgezogen. Dieser Extrakt wurde zur Trockne eingedampft u. der Rückstand mit 10 cm<sup>3</sup> heißem absol. Methanol extrahiert. Beim Abkühlen schieden sich braunrote Rosetten von Prismen ab. Nach Dekantieren der überstehenden Fl. wurden die Kristalle mit Methanol u. Aceton gewaschen. Ausbeute nach Trocknen 143 mg,  $F_{\text{kor}}$  196—201° (Zers.); 80000 Einheiten/mg. Umkristallisieren durch Lösen in 10 cm<sup>3</sup> W. u. Zugabe von 35 cm<sup>3</sup> Aceton bei 60°. Ausbeute nach Waschen u. Trocknen 108 mg; hellbraune dünne rhomboide Plättchen;  $F$ . 207—212° (Zers.); 100000 Einheiten/mg. Aus der Mutterlauge konnten durch Zugabe von 50 cm<sup>3</sup> Aceton weitere 12,5 mg,  $F$ . 201—205° (Zers.) gewonnen werden. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus 6 cm<sup>3</sup> W. u. 18 cm<sup>3</sup> Aceton wurden 93 mg hellbraune Plättchen erhalten,  $F$ . 209—212° (Zers.); 100000 Einheiten/mg. Aus der Mutterlauge wurden 9,5 mg,  $F$ . 204—208° (Zers.), isoliert. Analyse:  $C_{14}H_{23}O_3N_5S$ , ber. C 41,47, H 5,72, N 17,28, S 7,91,  $N-CH_3$  3,71. Probe I,  $F$ . 212—214°, gef. C 41,38, H 6,03, N 16,97; Probe II,  $F$ . 209—212°, gef. C 41,75, H 5,87, N 17,63, S 8,03,  $N-CH_3$  2,99. (Probe I nach 3 Wochen.) Vermutete Formel  $C_{14}H_{21}O_3N_5 \cdot H_2SO_4$ . Serotonin (I) ist lösl. in W bis 100 mg/cm<sup>3</sup> bei 50°, 20 mg/cm<sup>3</sup> bei 27°. Ebenfalls lösl. in Eisessig, nur wenig lösl. in Methanol, u. 95%ig. A., unlösl. in absol. A., Aceton, Pyridin, Chlf., Ae., Bzl., Essigester. Nicht opt. akt. Maximum im UV-Spektr. in wss. Lsg. ( $pH$  3,5) 2760 Å, Minimum 2500 Å. Das UV-Spektr. ähnelt dem des Tryptophans; das Spektr. u. die verschied. Farbrrk. von I weisen auf das Vorliegen eines Indolkerns hin; wahrscheinlich sind keine prim. Aminogruppen, auch keine quaternäre N vorhanden. Auf die Ähnlichkeit in chem. u. biol. Hinsicht von I u. *Epinephrin* wird hingewiesen. (J. biol. Chemistry 176. 1243—51. Dez. 1948.) FUHRMANN. 4574

Paul Frick, *Die Differenzierung der „Prothrombinzeit“ nach Quick*. Durch Filtration durch ein Serrz-Filter kann ein Plasma erhalten werden, das von *Prothrombin* (I) frei ist, alle anderen Gerinnungsfaktoren, bes. aber den *Owrenschen Faktor V* noch enthält. Die Abhängigkeit der I-Zeit von der I-Konz. wird in Verdünnungsreihen von frischem Plasma mit „Serrz-Plasma“, Plasma von mit *Dicumarol* (II) behandelten Patienten u. Kranken mit Verschlufikterus bestimmt. Eine I-Zeit von 30 Sek. (Blutungsgefahr) wird erst bei 5% I im Blut überschritten. Zwischen 100—50% des n. I verändert sich die I-Zeit prakt. nicht. Geringe Veränderungen des I-Geh. können somit mit Hilfe der I-Zeit nicht festgestellt werden. Die Latenz der II-Wrkg. dürfte somit darauf beruhen, daß der anfängliche I-Schwund bei der seitherigen Meth. nicht beachtet wird. — Die Beziehung zwischen *Fibrinogen* (III)-Konz. u. I-Zeit wurde durch Verdünnen von n. Plasma mit III-freiem Plasma (Fällung des III mittels *Thrombin*) bestimmt. Änderungen der I-Zeit treten erst bei sehr geringen I-Konz. auf (unter 5%). Da eine selektive Entfernung von Faktor V nicht möglich ist, wurde sein Einfl. auf die I-Zeit durch Mischung von n. Plasma mit I-, III-u. Faktor V-freiem Plasma geprüft. Diese Verdünnungskurven sind prakt. mit den Kurven ident., welche man bei Verdünnen des Plasmas mit physiol. NaCl-Lsg. erhält. Im doppelt-logarithm. Netz gibt I-Zeit gegen Konz. an n. Plasma in sämtlichen Verdünnungsverss. prakt. gerade Linien, welche bei der Konz. 10% n. Plasma abknicken, um flacher zu werden. (Helv. med. Acta 15. Ser. A. 614—33. Dez. 1948. Zürich, Med. Univ.-Klinik.) JUNG. 4574

Wolfgang Kiehl und Annelore Moser, *Über den Ausfall der Lenggenhagerschen Thrombinabbaureaktion bei gesunden und kranken Kindern.* Die LENGGENHAGERSCHE Thrombinabbaureaktion (TAR) basiert auf der Vorstellung, daß der Organismus in den Serumalbuminen einen Thromboseschutzstoff besitzt. Das hier vorkommende sogenannte Antithrombin vermag das Thrombin langsam in die inakt. Form des Metathrombins umzuwandeln, u. eine Thrombosegefahrung muß also auch vorliegen, wenn die Antithrombinreserven des Körpers sehr geschwächt sind. Bei gesunden Kindern gelangten Vff., die sich der modifizierten Meth. nach DYCKERHOFF u. BORRMANN (vgl. Z. ges. exp. Med. 113. [1944.] 585) bedienten, zu nahezu gleichen Werten, wie sie für Erwachsene gefunden worden waren, d. h. 30 Min. nach beendigter Defibrinierung des Patientenserums vergehen bei Zusatz von Rinderplasma u. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. bis zur Gerinnung 69", u. der 1 Std.-Wert beträgt 114". Damit wird es möglich, auch im Kindesalter die TAR anzuwenden. Beim Erwachsenen weisen verminderte Gerinnungszeiten (für 1/2 Std. unter 31", u. 1 Std. unter 60") auf eine Fentthrombose oder Thrombophlebitis hin, u. nun gelang es auch bei einem Kind, die Diagnose Milzvenenthrombose serologisch zu erhärten. Nach der Milzexstirpation war die TAR wieder normal. Bei verschiedenenartigen Kinderkrankheiten wurden keine Besonderheiten der TAR gefunden, außer bei 3 Typhusfällen u. einer epidem. Meningitis, wobei wahrscheinl. infolge der zehrenden Krankheit, die zu vermehrtem Gewebszerfall führt bzw. einer sept. Embolie, geringe Verkürzungen in der Gerinnungszeit der TAR zu beobachten waren, während 6 Kinder von 10 Diphtheriefällen merkliche Verlängerungen der Gerinnungszeiten zeigten. Eine weitere klin. Überprüfung der TAR kann aber erst zu gewissen Schlußfolgerungen führen. (Mschr. Kinderheilkunde 96. 23—27. Mai 1948.) U. JAHN. 4574

K. N. von Kaulla und R. Pulver, *Tierzexperimentelle Untersuchungen mit dem neuen Antithromboticum Tromexan.* Tromexan (= Di-4-cumarinyllessigsäureäthylester (I), F. 173<sup>a</sup>, in W. schwer lösl. Verb., besitzt gegen Mäuse eine Dosis letalis 50 von 750 mg/kg gegen 250 mg/kg bei Dicumarol (II), beim Kaninchen liegt die Dosis letalis von I über 1000 mg/kg u. bei II zwischen 150 u. 250 mg/kg. Bei Verss. am Kaninchen ergab sich I als gutes Antikoagulans, das die Vorteile von II, aber nicht dessen Nachteile aufweist. I ist gut verträglich, wird rasch ausgeschieden u. wirkt günstig auf den Prothrombinspiegel. (Schweiz. med. Wschr. 78. 806—10. 21/8. 1948. Basel, Forsch.-Labor. der Fa. Geigy A.G.) KUNZMANN. 4574

L. Cuny und D. Quivy, *Kein Einfluß des Polyvinylpyrrolidons auf die Ausscheidungsgeschwindigkeit intravenös injizierten Heparins beim Hund.* Zusatz von gepuffertem Polyvinylpyrrolidon (Subtosan) (I) (1 cm<sup>3</sup>/kg) zu einer intravenös injizierten Lsg. von Heparin (II), (1 mg/kg; Gesamtkonz. 25%), verzögert beim Hund den II-Abbau im Vgl. mit I-freien Injektionen nicht (festgestellt durch Messung der Koagulationszeiten in Ggw. verschied. Konz. von Thrombokinase). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1399—1402. Nov. 1948. L'École prat. des Hautes-Études, Labor. de Physiol. pathol.) SCHULENBURG. 4576

M. Vanderlassche und F. Paredis, *Erhaltung der Befruchtungsfähigkeit von Bullensperma im Genitaltrakt der Kuh.* Auf Grund von Befruchtungsexperimenten ergab sich, daß Bullensamen, in Na-Citrat-Eigelb-Medium verd., seine Befruchtungskapazität bis mindestens 50 Std. im Genitaltrakt der Kuh behält. (Nature [London] 162. 813—14. Ghent, State Univ., Veterinary Coll., Centre for Artificial Insemination.) JUNG. 4582

J. Brachet, *Rolle und Verteilung der Nucleinsäuren im Verlauf der embryonalen Entwicklung.* (Vgl. C. 1949. E. 566.) Mit Hilfe verfeinerter chem. Nachweismethoden für Nucleinsäuren (I) wird die Bldg. u. das Verhalten der Ribo-(II) u. Thymonucleinsäure (III) während der Ontogenese u. ihre vermutliche Rolle in der Morphogenese an Hühner-, Seeigel- u. Batrachiereiern untersucht. Bei der fortschreitenden Entw. u. Kernbldg. geht II zugunsten von III zurück, während Wachstum u. Proteinbldg. an II gebunden sind. Der Geh. an II u. III ist jeweils den differenzierten Wachstumsvorgängen bei den verschied. Spezies angepaßt. Die parthenogenet. Wrkg. von Organextrakten auf unbefruchtete Froscheier hängt vom Entwicklungsstadium der Organe ab, aus denen sie gewonnen werden, u. ihrem Geh. an II. Ebenso ist die Induktionskraft für die Ausbldg. eines nervösen Syst. durch Einführung von Gewebe oder Extrakten in die Gastrula von Batrachiern durch den Geh. dieser Stoffe an Nucleoproteiden bzw. von II bedingt; hier kann aber auch eine indirekte Rk. der I vorliegen. Im Verlauf der n. Entw. des Embryos ordnen sich die Ribonucleoproteide in den einzelnen Organen je nach dem augenblicklichen Zustand u. der künftigen Richtung der Entw. an; ihr dorsoventrales oder kephalocaudales Konzentrationsgefälle entspricht genau dem Gradienten des morphogenet. Potentials, der mit den Kurven biochem. Rkk. (O<sub>2</sub>-Verbrauch, Zahl der Sulphydrilgruppen u. a.) übereinstimmt. Der Zusammenhang zwischen der

Morphogenese u. der darauf ausgerichteten II-Synth. wird auch bei experimenteller Änderung der biol. Situation einzelner Teile durch chem. u. physikal. Eingriffe sowie durch hybride Kombinationen bestätigt. Die Änderung des II-Gefälles stimmt mit den erzielten Anomalien sinnvoll überein. — Die Ergebnisse werden zur Aufstellung von Hypothesen u. Analogien zur Wrkg. der Viren erweitert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1241—54. Okt. 1948. Brüssel.) SCHULENBURG. 4583

A. Celestino da Costa, *Gegenwart von Ribonucleinen in bestimmten Embryoanlagen.* (Vgl. Acta anat. 1947. Nr. 4. 79.) Die Erkenntnis, daß die Ggw. von Ribonucleinen auf eine bes. Form oder Phase der cellulären Umwandlung hinweist, veranlaßte die Unters. des Cytoplasmas verschiedener Anlagen in 18—28 Tage alten Meerschweinchenembryonen auf die Anfärbbarkeit ihrer Elemente mit mehreren bas. Farbstoffen (Basophilie). Sie ist in den einzelnen Anlagen verschieden deutlich ausgeprägt: stark in den Anlagen von Leber (außer den cyst. Elementen), Pankreas, Schilddrüse u. Nebennierenrinde, in der Epitheldecke, im vasculären Endothel u. im Colomepithel; schwächer im Nervenepithel, wo sie sich in den Ganglio- u. Neuroblasten im Lauf der Entw. verstärkt. In den Gonocyten ist nur der Nucleolus basophil. Die Unters. werden fortgesetzt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1254—57. Okt. 1948. Lissabon, Inst. d'histolog. et embryolog. de la Fac. de méd.) SCHULENBURG. 4583

Anna R. Whiting, *Auftreten und Ursprung männlicher Zwitter bei X-Strahlen-behandelten Eiern von Habrobracon.* 1,57% von Eiern, die in der 1. meiot. Metaphase bestrahlt worden waren u. von bestrahlten Weibchen stammten, die von unbestrahlten Männchen begattet worden waren, entwickelten sich zu Zwittermännchen. Eine Entw. trat noch nach einer Dosis von 54000 r auf. Bestrahlte Eier wurden cytolog. untersucht. Eine Rolle bei der Entw. von Zwittermännchen spielen Chromatinbdgg. in der 2. meiot. Teilung. (Biol. Bull. 95. 354—60. Dez. 1948. Pennsylvania, Univ.) LÜPNITZ. 4583

Chr. P. Raven und Maria A. Simons, *Über die Spezifität der Lithiumwirkung auf die Entwicklung von Limnaea stagnalis.* Eier von *Limnaea stagnalis* wurden in 3 verschied. Stadien (a) unmittelbar nach der Eiablage, b) während der 2. Teilung, c) im 24 Zellen-Stadium) mit Lsgg. von LiCl, NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub> u. CaCl<sub>2</sub> (in den Konz. mol./40 bis mol./100 u. mol./400)  $\frac{1}{2}$  bis 2 Std. behandelt. Kopfmißbildungen wurden durch alle genannten Salze hervorgerufen, Exogastrulae (große blasige Strukturen) durch alle mit Ausnahme von NaCl; die Zahl der Kopfmißbildungen betrug aber bei LiCl 7,69% gegen 0,20—0,84% bei den übrigen Salzen, die Zahl der Exogastrulae 5,51% gegen 0,21—1,46% in den übrigen Fällen. Die LiCl-Wrkg. ist also relativ spezifisch. Andere Mißbildungen zeigten keine statist. bedeutende Erhöhung nach Salzeinwirkung. Der Widerstand der Eier gegen Schädigungen ist am geringsten im Stadium b); auf dieses Stadium bezieht sich auch ganz überwiegend die LiCl-Wrkg., Zahl u. Art der Li-induzierten Mißbdgg. ist von Salzkonz. u. Einw.-Zeit wenig abhängig. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 1232—38. Dez. 1948. Utrecht, Univ., Zool. Labor.) FRANKE. 4583

A. R. Robbløe, C. A. Nichol, W. W. Cravens, C. A. Elvehjem und J. G. Halpin, *Einige Eigenschaften eines nicht identifizierten, in konzentrierten löslichen Fischbestandteilen gefundenen Kükenwachstumsfaktors.* Die bereits früher festgestellte wachstumsfördernde Wrkg. von konz. lösl. Fischbestandteilen auf Küken wurde genauer untersucht, wobei die gewichtssteigernde Wrkg. eines solchen Präp. (Condensed fish solubles; Borden Comp., New York) mit derjenigen verglichen wurde, die durch verschied. Extrakte bzw. deren Rückstände davon erzielt wurden. Es konnte so gezeigt werden, daß dieser Faktor in W., 70%ig. A. u. 70%ig. Methylalkohol gut, in absol. Methylalkohol etwas, in 95%ig. A. sehr wenig u. in Ac. u. Aceton nicht lösl. ist. Er ist durch Cellophan dialysierbar, im p<sub>H</sub>-Bereich von 3—9 bei 100° 2 Std. stabil u. wird durch Verdauungsfermente nicht inaktiviert. (J. biol. Chemistry 173. 117—22. März 1948. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agric., Dep. of Poultry Husbandry and Biochem.) KRUSEN. 4584

A. Loubatières, *Folgen der Injektionen schwacher Dosen von Alloxan auf das Wachstum junger Hunde.* Im Gegensatz zu starken Dosen Alloxan (I), die bei den meisten Säugetieren die Zerstörung der  $\beta$ -Zellen der LANGERHANSschen Inseln u. damit permanente Diabetes verursachen, üben schwache Dosen eine stimulierende Wrkg. auf sie aus. Vermehrte Insulin-Sekretion, wie auch die Injektion dieses Hormons oder die von Glucose, begünstigen durch Herabsetzung des Proteinstoffwechsels das Wachstum. Die Wrkg. der insulinären Stimulation von I auf das Wachstum untersucht Vf. bei jungen Hunden, denen I intervenös injiziert wird in Dosen von 10 mg/kg Körpergewicht während 20 Tagen u. 20 mg/kg während 37 Tagen. Die Ergebnisse sind nicht einheitlich.

In einem Falle wird n. Gewichtszunahme bei n. Blutzuckergehalt, in einem anderen vermehrte Gewichtszunahme bei gesteigertem Blutzuckergeh. mit vorübergehender Glykoserie beobachtet. Durch die Stimulation der insulinären Sekretion allein erfolgt noch keine Anregung des Wachstums, sondern nur beim Zusammenwirken mehrerer Faktoren. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 143—45. Febr. 1948. Montpellier, Labor. de physiol. de la Faculté de méd.) NIESWANDT. 4584

A. H. Bone und C. Reid, *Kohlenhydrat-Verfütterung und die Hussay-Katze*. Gewöhnliche Katzen, die der Hypophyse u. Pankreas beraubt sind, reagieren auf Glucosegaben mit erhöhtem respirator. Quotient (R.Q.). Bei gleich behandelten Hussay-Katzen dagegen bleibt der R.Q. unverändert. Diese Tiere müssen also zusätzliche Möglichkeiten zur Steuerung des Zuckerstoffwechsels besitzen. (J. Physiology 107. 46P. 30/9. 1948. London, Hospital Med. Coll., Dep. of Physiology.) ZOFF. 4585

B. F. Chow, R. D. Seeley, J. B. Allison und W. H. Cole, *Die Wirkung einer Überernährung auf das Plasmaeweiß bei Hunden, festgestellt mittels elektrophoretischer Analyse*. Zum Zwecke eines Proteinenzugs wurden Hunde bei proteinfreier Fütterung gehalten, die sich aus 21% Saccharose, 19,4% Dextrose, 21,8% Fett, 1,8% eines Nährsalzgemisches u. 2,5% Agar-Agar zusammensetzte. Vitamine wurden in ausreichender Zahl u. Menge zugegeben. Die Futtermenge betrug 70 Kalorien täglich je kg Körpergewicht. Bereits nach 7 Tagen war durch elektrophoret. Messungen eine bedeutende Minderung des Albumins u. Globulins im Plasma festzustellen. Um alle Proteinreserven aufzubrechen, ist eine Zeit von 6 bis 8 Wochen nötig. Zum Studium einer Neubldg. des Plasmaeweiß wurde an einen Teil der Versuchstiere zusätzlich Hydrolysat aus Milchalbumin gegeben. Schon nach den ersten 10 Tagen war ein Anstieg sowohl der Albumin- wie auch der Globulinfraktion festzustellen. Nach 31 Tagen ergab sich eine weitere Vermehrung des Albuminanteils, dagegen eine Verminderung im Globulinanteil. (Arch. Biochemistry 16. 69—78. Jan. 1948. New Brunswick, N.J., Rutgers Univ., Squibb Inst. for Med. Res., and Bureau of Biol. Res.) RAUSCHNING. 4585

A. Aschkenasy, J. Mignot und P. Aschkenasy-Lelu, *Veränderungen an den Knochen der Ratte als Funktion des Proteingehalts ihrer Nahrung*. Lebenslängliche Protein(I)-freie Fütterung bewirkt bei der erwachsenen Ratte keine histolog. Veränderung der Knochen oder Verminderung des Ca-Gehalts. (Dies spricht gegen die Annahme einer Osteoporosis beim Erwachsenen nur durch I-Mangel). Eine selbst lange verabreichte I-reiche Diät führt analog zu keiner Veränderung der mineral. Knochenbestandteile. Dagegen zeigen sehr junge, caseinreich ernährte Ratten nicht nur eine Hemmung des gesamten Skelettwachstums, sondern stets auch eine verzögerte Kalkeinlagerung. Sie tritt nach den ersten, der Entwöhnung folgenden 4 Wochen dieser Fütterungsart auf, hängt mit Ovarientw. u. Follikelreifung zusammen u. geht in weiteren Wochen trotz Beibehaltung dieser Diät ständig zurück. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1378 bis 1379. Nov. 1948. Serv. du Dr. Layani à l'Hôtel-Dieu, Labor. de Zool. de l'École norm. supér.; Fac. de Méd., Labor. d'Anat. pathol.) SCHULENBURG. 4585

K. Bingold, *Verwendung von Tierblut zur Bekämpfung des Eiweißmangels*. Vf. gibt eine Meth. an, mit Hilfe derer es möglich ist, tier. Bluteiweiß für die Therapie des Eiweißmangelschadens voll auszunutzen zu können. Da das Haemoglobineiweiß bei Verwendung des unvorbehandelten Blutes zum größten Teil verloren geht, wird vom Vf. folgende Aufarbeitung des Blutes vorgenommen. Defibriniertes Rinderblut z. B. wird über 70° erhitzt; damit die Katalase zerstört u. dann H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugesetzt. Der gebildete Eiweißkörper ist gelblich-weiß, geruchlos u. wird ohne Verdauungsstörungen gut getragen. (Med. Klin. 43. 282—87. Mai 1948. München, Univ., 1. Med. Klinik.) SCHÜMANN. 4585

Sheila Sherlock und Vervyn Walshe, *Wirkung der Unterernährung beim Menschen auf die Leberstruktur und -funktion*. Unters. von 21 unterernährten Personen auf Leberstruktur u. -funktion. Histolog. waren die Lebergewebe n., sie enthielten manchmal erhebliche Mengen Fe u. Chromolipoidpigment. Die üblichen Leberfunktionsproben waren normal. (Nature [London] 161. 604. 17/4. 1948. Wuppertal, Med. Res. Council Unit., B.A.O.R., u. London, Postgraduate Med. School, Dep. of Med.) FUHRMANN. 4585

E. G. Holmes und H. C. Trowell, *Bildung von Leberglykogen bei normalen und an maligner Unterernährung leidenden Afrikanern*. Vf. berichten über Unters. von Lebergewebsteilen, die biopt. von an maligner Unterernährung leidenden u. gesunden Negern gewonnen wurden. Neben Störungen der Blutzuckerkurven u. Serumproteine fand sich bei allen kranken Personen eine ausgesprochene Schwäche, wenn nicht sogar Unfähigkeit der Leberzellen Glykogen zu synthetisieren u. zu speichern, auch wenn Kohlenhydrate in Form von größeren Mengen Glucose durch intravenöse Injektionen angeboten wurden. Die Leberzellen sind in den kranken Fällen zwar in der Lage,



geringe Mengen von Glykogen zu speichern, jedoch nicht aus Dextrose zu synthetisieren. — Eingehende Beschreibung der Verss., Untersuchungsanordnungen, Auswertung in Tabellen u. graph. Darstellungen. (Lancet 254, 395—98. 13/3. 1948. Kampala, Uganda, Dep. of Physiol., Makerere Coll. and Mulago Medical School.)

WESSEL. 4585

C. L. Comar, *Radioisotope als Spurenelemente bei Ernährungsuntersuchungen*. 2. Mitt. (1. vgl. Nucleonics 3. [1948.] Nr. 32.) Im Anschluß an die allg. Betrachtungen über die Radioisotopentechnik werden Verss. mit Co u. Mn als Spurenelemente durchgeführt. Die Ergebnisse über die Absorption u. innere Umwandlung von Co in verschieden. Versuchstieren werden zusammengefaßt. Bei den Verss. wird im allg. das durch die Rk.  $^{59}\text{Co}$  ( $n, \gamma$ ) gewonnene  $^{60}\text{Co}$  in Form von  $\text{CoCl}_2$  intravenös injiziert. Die Abnahme der Co-Konz. war in allen Geweben nach dem 1. Tage sehr groß. Anschließend wird über gleichartige Verss. mit Mn berichtet. Die Verteilung des Mn in den verschied. Geweben der Ratte wird angegeben. Bemerkenswert ist der hohe Geh. des injizierten Mn in der Haut u. im Knochenbau. Zu den Verss. wurde  $^{54}\text{Mn}$  verwendet, das durch Cyclotron-Beschießung von Fe mit Deutonen erhalten wurde. Die Halbwertszeit von  $^{54}\text{Mn}$  beläuft sich auf 310 Tage. (Nucleonics 3. Nr. 4. 30—42. Okt. 1948. Gainesville, Florida, Florida Agricultural Experiment Station.) GERHARD SCHMIDT. 4585

C. L. Comar, *Radioisotope als Spurenelemente bei Ernährungsuntersuchungen*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Als Abschluß der Berichte des Vf. über Spurenelemente. zur Unters. des Metabolismus werden die Ernährungskrankheiten von Pflanze u. Tier durch Cu, Mo u. Zn besprochen. Für biol. Spurenelemente. hat sich  $^{64}\text{Cu}$  mit einer Halbwertszeit von 12,8 Std. am geeignetsten erwiesen. Die typ. Verteilung des von Tieren aufgenommenen Cu im Gewebe wird wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß die Leber als wichtigstes Aufspeicherungsorgan die höchste Konz. zeigt. Blutunterss. mit  $^{64}\text{Cu}$  liefern bezüglich des Verh. von intravenös injiziertem Cu folgendes Bild. Sofort nach der Injektion treten 2 Prozesse auf: 1) Entfernung des Cu aus dem Plasma durch Nd. in den Geweben u. 2) Absorption des Cu durch die roten Blutkörperchen. Bei den Unterss. mit Mo wird  $^{99}\text{Mo}$  mit einer Halbwertszeit von 67 Std. als Spurenelement verwendet. Die Gewebeverteilung gleicht der im Falle von  $^{64}\text{Cu}$ . Die stärkste Anreicherung im Blut sowie in der Leber liegt bei 41 Std., die Konz. klingt danach wieder ab. Die gleichzeitige Aufnahme einer Cu-Dosis beeinflusst nicht die Mo-Verteilung im Gewebe. Die radioisotopen Unterss. mit Zn werden mit  $^{65}\text{Zn}$  (Halbwertszeit 250 Tage) durchgeführt. Die Verwendung von  $^{65}\text{Zn}$  für therapeut. Unterss. ist wegen der kurzen Halbwertszeit von 38 Min. beschränkt. Beträchtliche Mengen von aufgenommenem Zn werden im Darminhalt festgestellt. Ein hoher Prozentsatz des ursprünglich in der Leber niedergeschlagenen Elementes ist nach einigen Tagen durch andere Gewebe aufgenommen worden. Fe u. J sind ebenfalls als Spurenelemente bei Ernährungsunterss. verwendet worden. Einzelheiten, sowie Ergebnisse hierüber werden nicht mitgeteilt. (Nucleonics 3. Nr. 5. 34—48. Nov. 1948. Gainesville, Florida, Agricultural Experiment Station.) GERHARD SCHMIDT. 4585

H. J. Wespi-Eggenberger, *Gedanken zur Frage der optimalen Ernährung in der Schwangerschaft. Salz und Brot als Träger zusätzlicher Nahrungsstoffe*. Vf. erörtert die Bedarfsdeckung an Spurenelementen (J, Br, F, As), Mineralsalzen (Ca, Fe) u. Vitaminen u. die hierzu geeigneten Träger (Kochsalz, Brot, Trinkwasser). Ein „verstärktes Vollsalz“ enthält z. B. 100 mg NaF, 100 KBr, 20 KJ u. 5 K-Arsenit je kg Kochsalz. (Schweiz. med. Wschr. 78. 153—55. 21/2. 1948. Aarau, Kantonsspital, geburtshilflich-gynäkolog. Abt.)

SCHMIDT-JOHANSEN. 4585

Dante Costa, *Die verschiedenen Faktoren der Nahrungs-Calciumverwertung*. In 60tägigen Verss. an Ratten prüfte Vf. die Ca-Aufnahme aus verschied. Gemüsen: Amaranthus blitum (I); Chicorium endivia L. (II); Baselta rubra L. (III); Portulaca oleracea L. (IV) u. Brassica oleracea var. capitata (V), im Gemisch mit Trockenmagermilch (VI) (1:1 bezogen auf Ca) im Vgl. mit der Aufnahme aus VI allein. Die Tiere wurden nach Abschluß der Verss. getötet u. auf Gesamt-Ca untersucht. Zusammen mit früheren Unterss. (vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 29. [1947.] 759) an Lactuca ativa (VII); Nasturtium officinale R. (VIII); Brassica oleracea var. acefala (IX) u. Espinaca oleracea L. (X) ergeben sich folgende Faktoren der Ca-Verwertung: VI 0,86; VII 0,84; VIII 0,81; IX 0,76; V 0,73; II 0,68; I 0,46; III 0,45; IV 0,23; X 0,14. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 319—22. Mai/Juni 1948. Rio de Janeiro, Service d'Alimentation de la Prévoyance Sociale [SAPS].)

NEHRING. 4585

J. Ibrahim, *Säuglingsernährung in gegenwärtiger Zeit*. Um den Mangel an Vollmilch für die Säuglingsernährung auszugleichen, werden Schleim- od. Mehlabkochungen, Haferflocken-, Grieß-, auch Kartoffelsuppen gegeben. An Stelle der fehlenden Buttermilchnahrung wird den Milchmischungen Citronensäure zugesetzt u. auch bei

Zeiten Vitamin C-Gemüse, u. schließlich Vigantol gegeben. (Zbl. Gynäkol. 70. 1137 bis 1141. 1948. Jena, Univ., Kinderklinik.) GLIMM. 4585

S. Roufogalis, *Kritische Betrachtungen zur Sojaernährung bei Kindern*. Vf. vertritt die Auffassung, daß Kuhmilch (I) bei der Säuglingsernährung am besten geeignet ist, die Muttermilch (II) annähernd zu ersetzen. Die völlig andersartige Zus. der Pflanzenmilch, bes. der Sojamilch (III) gegenüber I u. II kann bei Erkrankungen, zeitweilig verabreicht, von Nutzen sein. III hat einen sehr hohen Eiweißgeh., dessen biol. Wertigkeit noch nicht restlos geklärt ist. Ihrem Fett fehlen die in I u. II enthaltenen Vitamine. Es wäre falsch, auf Basis Sojabohne eine neue Ernährung für Mitteleuropa aufzubauen. (Getreide, Mehl, Brot 2. 103—07. Juli 1948.) HABERSAAT. 4585

W. Kollath, *Über den Umfang der Vollmilch einsparung bei der Kälberaufzucht und die Ergänzung durch auxonreiche Beikost*. Durch Verss. wurde festgestellt, daß die übliche Aufzucht kost von 600—700 Liter Vollmilch pro Kalb auf 190 Liter gesenkt werden kann, wenn als Ausgleich neben Mager- oder besser Buttermilch (täglich 5 Liter) Haferschrot in Tagesmengen von 0,5-1,5 kg gegeben wird. Es wird hierdurch für einen ausreichenden Auxongeh. des Futters gesorgt. (Beitr. Agrarwiss. 1948, Nr. 1. 74—80. Rostock, Hygiene-Inst. der Univ.) GRIMME. 4585

L. Krüger und H. Schäfer, *Die Futterwirkung von entkeimtem und nicht entkeimtem Mais in der Schweinemast*. Auf dem Versuchsgute Oberholz mit entkeimtem u. nicht entkeimtem Mais in der Schweinemast angestellte Fütterungsvers. ergaben keine Unterschiede in der Futterwirkung. — 13 Tabellen, Literatur. (Züchtungskunde 20. 183—190. Dez. 1948. Leipzig, Univ., Inst. f. Tierzucht u. Milchwirtschaft, Versuchswirtschaft Oberholz.) GLIMM. 4585

W. Kirsch, *Futter und Fettleistung*. Unter den Faktoren, welche die Fettleistung der Milchkuh beeinflussen, ist neben der Beschaffenheit der Weide, welche durch gute Pflege auf hohe Leistungsfähigkeit gesteigert werden kann, die Versorgung mit Vitamin D bes. zu beachten. Eine im Winter mit 150 g Fischmehl täglich versorgte Kuh begann die Laktation mit sehr hoher Fettleistung, während eine andere ohne Fischmehl trotz gleich hoher Milchmenge mit ganz ungenügendem Fettgeh. einsetzte. Zufütterung von Kalk u.  $H_3PO_4$  mit Vitamin D (oder bestrahlter Trockenhefe) erscheinen als notwendige Sicherungen für gute Leistung. Auf andere schon bekannte Maßnahmen wird hingewiesen. (Molkerei-Ztg. 2. 217. 3/7. 1948.) SCHEUNERT. 4585

Gaston Ducet und Pierre Grison, *Die Veränderung im Gehalt des Kartoffelkäfers an Cholin-Fett-Verbindungen im Verlauf seines Imago-Daseins und als Funktion seiner Ernährung*. Vff. bestimmen, wieviel Gesamtcholin im Gewebe des Kartoffelkäfers vorhanden ist. Die Best. erfolgt nach Herst. des Gewebes durch verd.  $HNO_3$  über das Enneajodid. Das Cholin in Fett-Verbb. (Lecithin, Sphingomyelin) macht den größten Teil des Gesamt-Cholins aus; dieses wird als repräsentativ für den Geh. an Cholin-Fettverbindungen angesehen. — Es ergibt sich, daß vom Beginn des Imago-Zustandes an der Cholin-Geh. wächst bis zum Beginn der Diapause (von 0,875 mg/g auf 1,130 mg/g beim Weibchen), am Ende der Diapause sehr klein ist (0,432 mg/g), um am Ende der Eierlegperiode auf ein Maximum (1,450 mg/g) zu steigen. Die Werte für Männchen sind kleiner, bes. am Ende der Eierlegzeit. — Da der Lecithingeh. des Kartoffelkrautes sich mit dem Reife-Zustand ändert, wird untersucht, ob der Cholin-Geh. des Kartoffelkäfers vom Lecithingeh. des Futters abhängt. Durch Verfütterung von Kartoffelkraut, das reich an Lecithin ist, u. zudem noch mit Lecithinemulsion versetzt ist, läßt sich der Cholin-Geh. des Kartoffelkäfers steigern (auf 1,72 mg/g). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1272—74. 8/12. 1948.) L. LORENZ. 4585

H. U. Winzenried und H. Wanntorp, *Der genetische Einfluß auf die Höhe des Vitamin A- und Carotingehaltes in Milch von eineiigen Rinderzwillingen*. Vff. untersuchen bei 13 eineiigen Rinderzwillingspaaren die Milch über 6 Monate lang auf den Geh. an Vitamin A (I), Carotin (II) u. Carotinoiden (III) mit dem Ziel einer statist. Bearbeitung zur Unters. der verschied. Variationsursachen im I- u. II-Geh. der Milch. Grünfütter erhöht bedeutend den I- u. II-Geh. der Milch, desgleichen die Verfütterung von frischem Heu. Innerhalb der Lactation zeigen sich größere Schwankungen als zwischen derselben. Die Abnahme des I- u. II-Geh. gegen Ende der Lactation wird als Speicherung dieser Stoffe zur Sicherung der Versorgung des Kalbes gedeutet. Nach Ausschaltung aller vorkommenden Umweltfaktoren ergibt sich, daß der Geh. der Milch an I, II u. III sehr stark erblich bedingt ist, desgleichen das Verhältnis I zu II. Vff. schließen aus ihren Unters., daß es eine genet. bedingte obere Grenze gibt, II in I umzuwandeln u. im Körper zu speichern. (Int. Z. Vitaminforsch. 20. 134—57. 1948. Wiad. Schweden, Tierzuchtinst. u. Stockholm, Tierärztl. Staatsinst.) SCHORMÜLLER. 4587

Barbara Kelley und Harry G. Day, *Thiouracil und die Umwandlung von Carotin in Vitamin A bei der Ratte*. Der Einfl. der Schilddrüsenfunktion auf die Umwandlung

von *Carolin* (I) in *Vitamin A* (II) wird an 38 jungen Ratten untersucht. Sie erhielten eine II-arme Diät u. nach 25—30 Tagen 0,5% der Diät 2-*Thiouracil* (III); nach Einsetzen von Wachstumsstillstand u. teilweiser Xerophthalmie wurden 2 homogene Gruppen gebildet: die erste erhielt weiter III, die zweite statt dessen 0,6% *Thyroglobulin* (IV) (0,79% J); in beiden Gruppen erhielten 3—7 Tiere 350  $\gamma$ , 2000  $\gamma$ , 3000  $\gamma$  u. 10000  $\gamma$  I in Weizenkeimöl. Nach 12 Std. wurden sie getötet u. nach Verseifung mit 15% alkohol. KOH bei 50° II bestimmt. — Nach 2000  $\gamma$  I waren in 1 g Leber nach III 14,0  $\pm$  1,9  $\gamma$  u. nach IV 21,3  $\pm$  3,6  $\gamma$  II enthalten; nach 3000  $\gamma$  I 71,4  $\pm$  4,7  $\gamma$  u. 93,0  $\pm$  5,8  $\gamma$  II; während nach 350  $\gamma$  u. 10000  $\gamma$  keine signifikanten II-Werte gefunden wurden. — Thiouracil hemmt somit Bldg. von Vitamin A aus Carotin u. die Vorratsbildg. in der Leber. (J. biol. Chemistry 175. 863—66. Sept. 1948. Bloomington, Ind., Univ., Dep. of Chem.) KLINGMÜLLER. 4587

R. M. Johnson und C. A. Baumann, *Über die Speicherung von Vitamin-A in Ratten, die mit Kryptoxanthin und bestimmten anderen Carotinoiden gefüttert wurden, unter gleichzeitiger Angabe des Grades der Aufnahme.* Während *Vitamin-A* (I)-frei ernährte Ratten nach Fütterung mit  $\beta$ -*Carotin* (II) oder II-Stereoisomeren I im proportionalen Verhältnis zum Wachstumswert speichern, findet sich nach Gaben von  $\alpha$ -*Carotin* (III) weniger I in den Organen der Ratte, als nach dem Wachstumswert zu erwarten wäre (vgl. C. 1947. E. 950). Vff. untersuchen in diesem Zusammenhang das Provitamin *Kryptoxanthin* (IV). I-frei ernährten Ratten wurden über 15 Tage Dosen von 20—80  $\gamma$ /pro die an II, III u. IV gegeben u. in einem Paralleltest 40  $\gamma$ /pro die an II+100—200  $\gamma$  *Lutein* (V). Die gespeicherte I-Menge wurde in der Leber u. den Eingeweiden der getöteten Tiere mittels  $SbCl_3$  colorimet. bestimmt. Die gefundene I-Menge nach Fütterung mit III war nur halb so groß, wie nach dem Wachstumswert erwartet worden war, während sie bei IV doppelt so groß war, also der von II entsprach, wobei der Wachstumswert von II doppelt so groß wie von IV ist. Mit V u. II gefütterte Ratten speicherten weniger I als solche, die nur mit II gefüttert worden waren. Bei Einzeldosen von 2—78  $\gamma$  wurden in den Fäces 54% des gegebenen III, 40% des II u. 36% des IV ausgeschieden. Experimentelle Einzelheiten u. eine Modifizierung der IV-Herst. nach SCHOEN (Biochem. J. 29. [1935.] 1779) vgl. im Original. (Arch. Biochemistry 19. 493—501. Dez. 1948. Madison, USA, Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochem., Coll. of Agriculture.) POMMER. 4587

P. Dubouloz, R. Marville und G. Chevalier, *Untersuchungen über die Bestimmung der Vitamin-A-Faktoren in Nahrungsmitteln.* Die Unters., die klären sollten, wieso Futtermittel trotz ihres ungenügenden analyt. nachweisbaren Geh. an Vitamin A (I) u. Carotin bei den damit ausschließlich erwähnten Ratten n. Wachstum sichern, führten zu der Annahme der Existenz noch unbekannter Formen oder Kombinationen von I-Faktoren. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 112—15. Jan./Febr. 1948. Marseille, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Labor. de Physique.) SPITALER. 4587

J. Glover und R. A. Morton, *Verabreichung, Lagerung und Stoffwechsel von Vitamin A.* Aus den Ergebnissen früherer Verss. folgern Vff., daß *Vitamin A* (I) in der Leber sowohl in freier als auch in veresterter Form vorhanden ist, wobei die KUPFFER-Zellen I in Esterform enthalten. Bei Verabreichung von großen I-Dosen wird der Überschuß in den KUPFFER-Zellen gelagert, von wo er dem Organismus nicht zur Verfügung gestellt werden kann, sondern zerstört wird. Es wird deshalb empfohlen, I häufiger u. in kleineren Dosen zu verabreichen. (Biochem. J. 43. XII—XIII. 1948. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.) KRUSEN. 4587

Walter Koch und Deborah Kaplan, *Eine simultane Carr-Price-Reaktion zur Vitamin A-Bestimmung.* Unter Verwendung eines modifizierten Lumetroncolorimeters werden die von 50 USP-E. *Vitamin A* (I) in der CARR-PRICE-Rk. gegebene Färbung bzw. deren Abnahme in Abständen von 15 Sek. gemessen. An Hand eines dadurch erhaltenen Eichdiagramms, dessen Aufstellung beschrieben wird, kann der I-Geh einer gleichbehandelten Probe ermittelt werden. (J. biol. Chemistry 173. 363—69. März 1948. Jerusalem, Palästina, Hebrew Univ., Dep. of Hyg. and Bacteriol.)

KRUSEN. 4587

C. S. Runtí, *Über den Mechanismus des Azotestes von Kinnersley und Peters für Vitamin-B<sub>1</sub>.* Vf. hält die Formulierung des Farbstoffes (vgl. LODI, La Chim. e l'Ind. 27. [1945.] 80 u. 123), der beim Azotest von KINNERSLEY u. PETERS entsteht, für unwahrscheinlich. Nach seinen Verss. tritt die Kupplung nicht am Thiazolring ein, der vielmehr unter dem Einfl. von Alkali geöffnet wird, sondern am Pyrimidinring. Außerdem vermittelt der verwendete HCHO den Zusammentritt zweier Moll. des Rk.-Prod. an den Amingruppen des Pyrimidinringes durch eine -CH-Brücke. (Int. Z. Vitaminsforsch. 19. 302—09. 1948. Padua, Univ., Ist. di Chim. Biol.) LOCH. 4587

**Curt P. Richter**, *Nährwert von Fructose bei Ratten und die Wirkungen auf ihre Verwertung nach Thiamin*. Weibl. Ratten von 80—90 g wurden mit einer Grunddiät in 15—20 Tagen auf 120—150 g gebracht; eine Gruppe erhielt dann granulierten Fructose (I), die zweite auf 40% Fructose-Lsg. (II) u. die dritte u. vierte 0,02% Thiaminhydrochloridlsg. ad libitum (III). Als Maß für den Wert der Nahrung wurde die Überlebenszeit angegeben. Sie betrug bei I 45,3 Tage (15 Ratten), bei II 41,8 Tage (10 Ratten) u. bei III war sie um 10% oder 31,8% verlängert. Die Überlebenszeit, das Körpergewicht, die tägl. Kalorien-Aufnahme u. die tägl. B-Aufnahme verändern sich parallel. (Amer. J. Physiol. 154. 499—505. 1/9. 1948. Baltimore, Johns Hopkins Hosp., Psychobiolog. Labor.) KLINGMÜLLER. 4587

**Allen D. Robinson, Langtry E. Lynd, Barbara J. Miles**, *Thiamin und Riboflavin in wachsenden Futtermitteln*. Gräser (brome grass, slender wheat, crested wheat, timothy, meadow fescue) u. Leguminosen (alfalfa, roter Klee, alsike) wurden im Frühjahr 1946 ausgesät; im Frühjahr u. Frühsommer 1947 wurden die oberen Pflanzenteile abgeschnitten u. untersucht auf W. (Vakuumofen-Meth.), Thiamin (Thi) (Meth. von HENNESSY) u. Riboflavin (Ri) (Meth. von ANDREWS). Mit Ausnahme von meadow fescue enthalten die Futtermittel mehr Ri (Vitamin B<sub>2</sub> oder G) als Thi (Vitamin B oder B<sub>1</sub>). Die Leguminosen sind reicher an beiden Vitaminen als die Gräser, nur meadow fescue enthält mehr Thi als die untersuchten Leguminosen. Der Ri-Geh. der Gräser nimmt zu Beginn des Wachstums ab, steigt darauf an u. fällt dann bis zur Samenbildg. wieder ab; der Thi-Geh. der Gräser erreicht nach der Kopfbildg. ein Maximum. Thi- u. Ri-Gehh. der Leguminosen zeigen anfängliche Zunahme, um dann bis zur Samenbildg. allmählich abzufallen. (Sci. Agric. 28. 162—65. April 1948. Winnipeg, Man., Univ. Manitoba, Dep. Chem.) SCHEIFELE. 4587

**Martin A. Hoffman**, *Physikochemische Methoden zur Riboflavinbestimmung in tierischen Geweben und Flüssigkeiten. (Übersicht.)* Eine krit. Durchsicht der Literatur zur Best. von Riboflavin in biol. Material zeigt, daß eine allg. anwendbare Methodik zur Zeit noch fehlt. Aufführung der einzelnen Methoden der enzymat., sauren oder Acetonhydrolyse, Colorimetrie, Polarographie. Ausführliches Literaturverzeichnis. (Int. Z. Vitaminsforsch. 20. 238—52. 1948. Raleigh, N.C., North Carolina State Coll., Dep. of Chem.) FURHMANN. 4587

**André Soulaire**, *Wirkung des Lactoflavins auf die alkalische Phosphatase des Darms und der Niere von nebennierenlosen Ratten*. 5 Tage nach Adrenalektomie zeigt der proximale Teil der Tubuli contorti histochem. keine Spur einer Phosphataseaktivität mehr. Nach Gabe von 4mal 20 mg Lactoflavin bzw. auch gleichzeitig mit 0,4 g Dinatriumphosphat findet sich in Darm wie Nieren wieder eine deutliche bzw. starke Phosphatasereaktion. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 778—79. Juni 1948.) JUNG. 4587

**Thomas H. Jukes**, *Folsäure und das Nervensystem*. In Verss. mit Gehirnschnitten von Ratten in vitro hinderte Pteroylglutaminsäure (I) nicht die Atmung. Glutaminsäure erhöhte die Gewebeatmung, die durch I nicht beeinflusst wird. (Lancet 254. 613. 17/4. 1948. Pearl River, New York.) KUNZMANN. 4587

**Friedrich Weygand, Ernst-Friedrich Möller und Adolf Wacker**, *Neue Antagonisten der Folsäure*. Im Gegensatz zu Angaben von DANIEL u. Mitarbeitern, J. biol. Chemistry 169. [1947.] 639, wonach nur solche Pterine (I) hemmend wirken, die in 6-Stellung eine NH<sub>2</sub>-Gruppe besitzen, fanden Vff. bei synthet. Arbeiten über Folsäure (II) auch I mit einer OH-Gruppe in 6-Stellung u. zwar den 2-Amino-6-oxy-pteridinaldehyd-(8) (III) u. das 2-Amino-6-oxy-8-d-arabeteetraoxybutylperidin (IV), die beträchtlich Hemmwrgk. bei *Streptococcus faecalis* R. zeigen u. Antagonisten der II sind. Sie wirken bei Anwesenheit von II hemmend, bei steigenden II-Konz. wird die Hemmung in kompetitiver Weise aufgehoben. Die Verss. führen zu der Annahme, daß aus III bzw. IV u. p-Aminobenzoyl-1-glutaminsäure II u. aus III bzw. IV u. p-Aminobenzoesäure die ebenfalls bei *S. faecalis* R. wirksame Pteroylsäure gebildet wird. (Z. Naturforsch. 3b. 299—300. Juli/Aug. 1948. Heidelberg, Chem. Inst. der Univ. u. Kaiser-Wilhelm-Inst. für med. Forsch., Inst. für Chemie.) SCHORMÜLLER. 4587

**J. Boisselot**, *Kongenitale Mißbildungen bei der Ratte nach Pantothenensäure-Mangelernährung der Muttertiere*. Erwachsene weibliche Ratten mit Pantothenensäure-Mangel diät wurden, sobald bei den empfindlichsten Tieren Störungen im Östrus eintraten, mit n. ernährten Männchen gepaart. Bei Weibchen mit Zyklusstörungen trat keine Befruchtung ein; eine große Zahl der übrigen abortierte am 14. oder 15. Tag. Bei geringerem Mangel wurde die Gravidität ausgetragen. Die Embryonen zeigten bei der Tötung der Mutter am 20. Tag Mißbildungen: Ödeme an Kopf u. Thorax, Zirkulationsstörungen an den Extremitäten mit Hämorrhagien, Exencephalie u. Anophthalmie.

Einige Embryonen waren tot u. teilweise resorbiert, die andern nicht lebensfähig u. kleiner als normal. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 928—29. Juli 1948.)

LUDWIG BARTH. 4587

Edward L. Rickes, Norman G. Brink, Frank R. Konuszy, Thomas R. Wood und Karl Folkers, *Vergleichsdaten von Vitamin B<sub>12</sub> aus Leber und aus einer neuen Quelle, Streptomyces griseus*. (Vgl. C. 1948. II. 1317.) Es wurde das Vork. von Vitamin B<sub>12</sub> in mehreren Streptomyces-Arten festgestellt. Das aus *Streptomyces griseus* isolierte, krist. rote Vitamin wurde mit dem aus Leber verglichen. Beide Stoffe zeigten gleiches Verh. beim Erhitzen, gleichen Brechungsindex u. gleiche Spektren. Im Wachstumstest mit *Lactobacillus lactis* u. in der klin. Anwendung bei perniziöser Anämie waren beide gleich wirksam. (Science [New York] 108. 634—35. 3/12. 1948. Rahway, N.Y., Merck & Co., Inc.)

NIEMANN. 4587

—, *Antianämische Faktoren*. Kurzer Überblick über *Folsäure* als Heilmittel gegen die trop. (ernährungsbedingte) makrocytäre Anämie, nicht aber gegen perniziöse Anämie. Als Heilmittel gegen die letztgenannte Krankheit wird das *Vitamin B<sub>12</sub>* (*Lactobacillus lactis* DORNER- oder *LID-Faktor*) in seiner histor. Entw. u. seiner klin. Bedeutung kurz erörtert. Keine Literaturangaben. (J. trop. Med. Hyg. 51. 243—44. Dez. 1948.)

SCHORMÜLLER. 4587

Hans Braun und Erich Meyer, *Untersuchungen über das Vitamin C der Hagebutte*. 2. Mitt. *Die Verwertung wässriger Hagebuttenauszüge als natürliche Vitamin C-Quellen im Vergleich zu synthetischen Vitamin C-Präparaten*. (1. vgl. C. 1948. I. 1161.) Verabfolgung von natürlichem Vitamin führt gegenüber synthet. zur Verminderung der mit dem Harn ausgeschiedenen Menge, was durch erhöhten oxydativen Verbrauch des natürlichen Präp. im Organismus erklärt wird. Diese Umsatzsteigerung beruht auf dem Eingreifen von katalyt. Substanzen des Pflanzenmaterials u. soll neben anderen Ursachen Voraussetzung für bessere Wrkg. des natürlichen Vitamins sein. Unter Einw. des natürlichen Präp. wurde eine Ausscheidungsverzögerung der Ascorbinsäure im Harn beobachtet. Natürliches Vitamin C von Hagebuttenauszügen wurde bei n. funktionierender Verdauung genau so gut resorbiert wie künstliches. Durch 10%ig. Auszüge der Hagebuttdroge wurde in keinem einzigen Fall eine diuret. Wrkg. erzielt. Relativ konz. Hagebuttentee wurde gut vertragen. Orale Verabreichung natürlicher Ascorbinsäure von Hagebutten ist für gute C-Versorgung des Organismus günstiger als parenterale Zufuhr von künstlichem C-Vitamin. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 225—31. Nov. 1948. München, Univ., Medizin. Poliklinik.) THOMAS. 4587

Marthe Vogt, *Ascorbinsäure im Nebennierenblut*. Nach Injektion von Adrenalin (I) u. von corticotropem Hormon soll der Ascorbinsäure(II)-Geh. der Nebennierenrinde von Ratten abnehmen. Unter diesen Bedingungen steigt wahrscheinlich die Sekretion aus der Nebennierenrinde an. Die Rolle des II bei diesem Prozeß ist nicht bekannt. Die Möglichkeit, daß II in das Hormonmol. miteingebaut ist, wenn es aus Blut abgegeben wird, wurde von LOWENSTEIN u. ZWEMER erörtert, die aus Nebennieren eine glycosid-ähnliche Substanz isolierten, die II u. ein Keto-steroid enthielt. Wenn eine Änderung des II-Geh. des Nebennierenblutes diesen sekretor. Prozeß begleitet, so könnten II-Bestimmungen über die Rindenaktivität einen Überblick geben. Äthylendichloridextrakte nach ROE u. KUETHER (vgl. C. 1944. I. 1398) aus Plasma von Katzennebenierenblut gaben weder vor noch nach Inkubation mit 0,1nHCl für 1 Std. bei 38° C Ascorbinsäurerk., obwohl sie größere Mengen Steroidhormon enthielten. Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß größere Anteile von Rindenhormonen im Nebennierenblut mit II gekoppelt sind. Unterss. über den II-Geh. des Hundebutes ergaben in einigen Fällen einen höheren, in anderen einen niedrigeren II-Spiegel im Nebennierenblut als im Carotisblut. Es bestehen also auch keine Beziehungen zwischen dem Geh. an II u. Rindenhormon im Plasma des Nebennierenblutes. Schließlich fanden Vff., daß auch nach Splanchnicusreizung der II-Geh. des Nebennierenblutes nicht beeinflußt wird. (J. Physiology 107. 239—43. 15/3. 1948. Pharmakol. Labor., Univ. Edinburgh.)

SCHÜMANN. 4587

R. F. Robertson, *Die Behandlung von Boecks Sarcoidosis mit Vitamin D*. Vff. weist auf die Ähnlichkeit der oben genannten Krankheit mit der Hauttuberkulose hin. Da beim *Lupus vulgaris* in letzter Zeit Erfolge mit *Calciferol* (I) erzielt werden konnten, wurde diese Behandlung auch bei der Sarcoidosis angewandt. Nach 15tägiger oraler Verabreichung von insgesamt 1500000 Einheiten I in Form von *Ostelin*-Tabletten traten schwere tox. Effekte auf. Während der nächsten 3 Wochen nach Absetzung der Therapie wurde eine auffallende Besserung der Hautläsionen beobachtet, so daß schließlich ein n. Aussehen wiederhergestellt wurde. Abschließend wird auf die Gefahren dieser Behandlung hingewiesen. (Brit. med. J. 1948 II. 1059—61. 18/12. 1948. Edinburgh, Royal Infirmary.)

HILDEGARD BAGANZ. 4587

J. F. Burgess, *Vitamin E (Tocopherole) bei Kollagenosen*. Für eine Reihe von Dermatosen, wie atop. Dermatitis, granulomatöses Ulcus des Beines, lupus erythematosus u. a. Kollagenosen wurde der Einfl. von „Vitamin E-Komplex“ (I) (Summe der einzelnen Tocopherole) bei der Behandlung dieser Krankheiten untersucht. I wurde peroral u. intramuskulär verabreicht u. die Beobachtungen histolog. unterbaut. Einzelheiten der Behandlungsergebnisse im Original. Im Anschluß werden die mögliche synergist. oder sparende Wrkg. von I gegenüber den Vitaminen A, B oder C, die Bedeutung von Begleitinfektionen u. die Nachbehandlung der degenerativen Kollagenosen diskutiert. (Lancet 255. 215—17. 7/8. 1948. Montreal Gen. Hosp., Dep. of Dermatol.)

SCHORMÜLLER. 4587

R. D. Sweet, *Vitamin E bei Kollagenosen*. (Vgl. BURGESS, vorst. Ref.) Vf. prüft den Einfl. der Behandlung von lupus erythematosus mit synthet.  $\alpha$ -Tocopherol (I) u. zwar in 22 Fällen durch I-Gaben über 10 Wochen, in 16 Fällen über mehr als 4 Monate. Verabreicht wurden zunächst jeweils 100 mg/Tag; bei fehlendem Erfolg wurde diese Dosis bis zu 300 mg/Tag gesteigert. Aus den Verss. geht hervor, daß I bei lupus erythematosus in Übereinstimmung mit Befunden von BURGESS eine akt. therapeut. Wrkg. entfaltet. (Lancet 255. 310—11. 21/8. 1948. London, St. Thomas's Hosp.)

SCHORMÜLLER. 4587

Mary Louise Quaife, *Nitrosotocopherole; ihre Verwendung bei der chemischen Bestimmung der einzelnen Tocopherole in Mischungen von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Form*. 0,25—1 mg der Tocopherole werden in W.-freier alkoh. Lsg. mit Eisessig u. NaNO<sub>2</sub> geschüttelt, nach Alkalisieren mit Pae. ausgeschüttelt u. bei 410 oder 400  $\mu$  photometriert; in diesem Bereich liegen etwa die flachen Maxima der 3 Nitrosotocopherole (I):  $\beta$ -I ist braunrot,  $\gamma$ -I rosarot u.  $\delta$ -I orangerot. 3-Nitroso- $\beta$ -tocopherol hat ein Absorptionsmaximum bei 410  $\mu$ , 2-Nitroso- $\gamma$ -tocopherol bei 415  $\mu$  u. 1-Nitroso- $\delta$ -tocopherol bei 405  $\mu$ . Die einzelnen I-Verbb. können über ZnCO<sub>3</sub>-Diatomeenerde („Celleit“) in Pae. gelöst gut chromatograph. getrennt werden, so daß man  $\alpha$ -I dann durch Differenz vom Gesamt-I berechnen kann. — Die Meth. eignet sich auch für biolog. Material. I gibt keine Metallkomplexe. (J. biol. Chemistry 175. 605—77. Sept. 1948. New York, Res. Labor. of Distill. Products.)

KLINGMÜLLER. 4587

A. C. Muhr, *Fettsäuren aus dehydratisiertem Ricinusöl mit sog. Vitamin-F-Wirkung*. Es wird ein Präp. von Fettsäuren aus dehydratisiertem Ricinusöl Marke „Dienol“ (konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Dehydratisierungskatalysator) auf seine Vitamin F (I)-Wrkg. untersucht. Das Präp. wies folgende Daten auf: Kp<sub>0,2</sub> 187—188,5°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4739; SZ. 200,0; JZ. 155,0; Mol.-Gew. 285,0; aktive H-Atome 0,36%; C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>; ber. C 77,07, H 11,51%; gef. C 76,41, H 11,89%. UV.-Spektrum: Hauptbande bei 2300 Å; log I 4,20; Nebenbande bei 2700 Å; log  $\epsilon$  2,25. Bei der Prüfung auf sog. I-Wrkg. entsprachen bei peroraler Applikation 1 g = 358 mg Linolsäure, bei percutaner Verabreichung 1 g = 270 mg Linolsäure. (Experientia [Basel] 4. 355. 15/9. 1948. Hausen bei Brugg, Wiss. Labor. der Öl- u. Chemie-Werk-A. G.)

SCHORMÜLLER. 4587

W. R. Kirtley und Franklin B. Peck, *Verabreichung großer Dosen von Vitamin P, Hesperidinmethylchalkon*. Vff. verabreichten große Dosen von Vitamin P als Hesperidinmethylchalkon (I) u. untersuchten im Blut die Veränderungen hinsichtlich der Gesamtproteine, des Hämoglobins u. der roten Blutzellen vor u. nach der Abschnürung, entsprechend der Technik von EPPINGER bzw. von SZENT-GYÖRGYI (Dtsch. med. Wschr. 62. [1936.] 1325). Auf Grund der so erhaltenen Werte läßt sich die Wrkg. von I auf die Capillarpermeabilität nicht ermitteln. I wird im Urin nicht als solches ausgeschieden. Die Substanz erwies sich in Dosen bis zu 15 g pro Tag als nicht toxisch. (Amer. J. med. Sci. 216. 64—70. Juli 1948. Indianapolis, Gen. Hosp., Lilly Laborr. for Clin. Res.)

SCHORMÜLLER. 4587

Pierre Cartier, *Untersuchung der Calciumabsorption durch die rectale Schleimhaut*. Die Absorption von Ca durch die rectale Mucosa des erwachsenen Kaninchens wurde durch Einführung eines Suppositoriums (Kakaobutter) mit 500 mg Ca-Gluconat (I) oder -Hypophosphitascorbinat (II) u. etappenweise Best. des Ca im Rückstand u. im Blut festgestellt. Die in der 1. Std. erst langsam einsetzende Absorption (Schmelzen des Suppositoriums) erreicht nach 5 Std. 44,8% bei I u. 54,1% bei II. Die Ca-Anreicherung im Blut tritt deutlich erst nach 2 Std. auf u. ist auch hier stärker bei II als bei I. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1420—22. Nov. 1948. Hôpit. des Enfants-Malades, Labor. d'étude de l'os et de la croissance.)

SCHULENBURG. 4594

G. Vastagh und P. Rózsa, *Zusammensetzung der Zellmembran der pflanzlichen Lebensmittel und deren Änderung im Verlaufe der Verdauung*. Von Bohnen, Erbsen, Kartoffeln, Äpfeln, Kopfsalat u. Brot wurde zunächst der Rohfasergehalt bestimmt. Hülsenfrüchte u. Kartoffeln wurden gar gekocht, die übrigen roh zerkleinert u. einer

Verdauung durch Pepsin (pH 7) u. Pankreatin (pH 9) (Kartoffeln, Kopfsalat u. Äpfel nur Pankreatin) unterworfen. Nach Entfernung des Gelösten folgte eine bakterielle Gärung bei 40°, hervorgerufen durch Impfung mit menschlichem Faeces. In den Rückständen nach Verdauung u. Gärung wurden nicht alle Bausteine der Zellmembran bestimmt, sondern nur Lignin (I), Hemicellulosen (II) u. Cellulose (III) mit den bekannten Methoden. Durch Verdauung u. Gärung werden in erster Linie Hemicellulosen entfernt. Ein unlösl. Rückstand blieb nach Entfernung von I, II u. III zurück, der als unbekannter Cellulosebegleiter angesehen u. „Polysaccharid x“ (IV) genannt wird (irreführende Bezeichnung, Fett-Wachskomponente? Ref.). Für die Schwierigkeiten beim Inlösungsbringen von III nach Entfernung von I u. II, bes. bei Kopfsalat u. Weißkohl, wird IV verantwortlich gemacht. (Müegyetemi Közlemények 3. 215—26. 1948. Sep. Chem. Abt. des Staatlichen Hygienischen Instituts, Budapest. [Orig.: dtsh.])  
W. JAHN. 4594

Harald Reinert, *Zum Auftreten von Biliviolin-Typ-Spektrum im Stuhl des Menschen.* Im HCl-Auszug eines essigsäuren Ä.-Extraktes menschlicher Stühle kann man violette Farbstoffe mit dem Spektraltyp 600  $\mu$ —500  $\mu$  bes. bei allg. Bilinvermehrung finden. Vf. extrahierte 10 g Stuhl, von Patienten mit vermehrter Gallenfarbstoffausscheidung, mit essigsäurem Ä. u. stellte nach säurefreiem Auswaschen anschließend einen HCl-Auszug her. Ä.-Extrakt, Waschw. u. HCl-Extrakt wurden dann mit dem App. nach KÖNIG-MARTENS spektralphotometriert. Dabei konnte der Biliviolintyp wiederholt beim familiären hämolyt. Ikterus, der auch mit vermehrter Urobilinausscheidung einhergeht, im HCl-Auszug nachgewiesen werden, sogar selbst im Ä.-Extrakt wurde er manchmal gering erkennbar, doch störten hier gleichzeitig anwesende Chlorophyllabbau-produkte. Nur zuweilen wurde Biliviolin auch bei Perniciosa beobachtet, aber stets nur im HCl-Extrakt, jedoch bei Myelom u. progressiver Muskeldystrophie kam es nicht vor. Diese Befunde weisen darauf hin, daß der Biliviolintyp durch Einw. von HCl auf ein Biliviolinogen entstanden sein muß, während die Luftoxydation eine solche Umwandlung scheinbar nicht hervorzubringen vermag. Biliviolin ist aber relativ instabil u. wird bei längerem Stehen an der Luft in HCl-Lsg. zerstört. Außer der sek. Bldg. im menschlichen Stuhl lassen sich aus diesen Unters. noch keine Schlüsse auf die Verbb. ziehen, die diesem Spektraltyp zugrunde liegen. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 241—42. April 1948. Berlin, I. Med. Klinik der Charité.)  
U. JAHN. 4594

Anthony A. Albanese, Virginia I. Davis, Marilyn Lein und Emille M. Smetak, *Die Biochemie des metabolischen Eiweißstickstoffs in Faeces.* Das in den Faeces ausgeschiedene Eiweiß wurde an Kindern, welche verschied. Diät erhielten, untersucht. Das Eiweiß fällt aus dem alkoh. alkal. Extrakt bei pH 6,0  $\pm$  0,1 aus; ferner tritt bei Halbsättigung des Extrakts bei pH 7,0 mit NH<sub>4</sub>-Sulfat Präcipitierung ein. Die Stühle wurden in 70%ig. A. gesammelt, nach Zusatz von W. homogenisiert, zu Proben des Homogenats 10%ig. NaOH u. 95%ig. A. zugegeben, zentrifugiert, der klare Überstand nach Zusatz von Bromkresolpurpurindikator auf pH 6,0 gebracht (40% Trichloressigsäure), für 30 Min. gekühlt u. das ausgefallene Eiweiß abzentrifugiert u. gewaschen. N-Best. des Präcipitats nach KJELDAHL (Gesamt-N des Stuhls). Zur Analyse wurde das Präcipitat mit Aceton behandelt, getrocknet; im sauren u. alkal. Hydrolysat wurden die Aminosäuren quantitativ bestimmt. Die Versuchsbedingungen mit verschied. Ernährung werden beschrieben. Vff. konnten feststellen, daß 22,4% des faecalen N aus einem Eiweißstoff stammte, welcher in seiner Aminosäurezus. u. andern Eigg. mit der dem Organismus gegebenen Nahrung nicht übereinstimmte. Vff. nehmen an, daß dieses Protein einen Teil des exkretor. oder metabol. faecalen N ausmacht. Sein Einfl. auf die Berechnung des biolog. Werts eines Nahrungseiweißes wird diskutiert. (J. biol. Chemistry 176. 1189—98. Dez. 1948. Dept. of Pediatrics, New York, Univ. Coll. of Medicine, and the Children's Medical Service, Bellevue Hosp., New York.)  
WOLFGANG ALBRECHT. 4594

B. Jasinski, *Die klinische Bedeutung von Fahrradergometerversuchen zur Beurteilung der verminderten Leistungsfähigkeit, nebst Bemerkungen zu dem Verhalten der Milchsäure im Blute während und nach der Arbeit bei verschiedenen Erkrankungen.* 2. Mitt. *Ergometerversuche bei Fällen von Addisonischer Krankheit bzw. Addisonismus.* (1. vgl. Helv. med. Acta 14. [1947.] 117.) In der Annahme, daß bei Morbus ADDISON Störungen im Kohlehydratstoffwechsel auftreten u. diese durch Fahrradergometervers. erfaßt werden können, wurden bei verschied. Patienten entsprechende Verss. angestellt. Die sich aus den Verss. ergebenden Anhaltspunkte über das Verh. der Milchsäure u. der Alkalireserve, gegebenenfalls bei gleichzeitig bestehender erschwerter Lungenventilation oder Lebererkrankungen u. Porphyrrien werden mitgeteilt u. erneut auf die klin. Bedeutung der Fahrradergometerverss. zur Beurteilung der Zustände mit verminderter Leistungs-

fähigkeit hingewiesen. (Helv. med. Acta 15. 152—73. März 1948. Winterthur, Kantonsspital, med. Abt.)

H.-P. FIEDLER. 4595

Lester O. Krampitz (unter techn. Mitarbeit von Jacqueline Everett), *Synthese von  $\alpha$ -Acetomilchsäure*. Während der biochem. Umwandlung von *Brenztraubensäure* (I) in *Acetylmethylcarbinol* ist eine Kondensation der I mit Acetaldehyd unter Bldg. von  $\alpha$ -Acetomilchsäure,  $\text{CH}_3\text{-C-OH}(\text{CO-CH}_3)\text{-COOH}$  (II) als Zwischenprod. denkbar. Diese läßt sich synthet. gewinnen durch Oxydation des labilen H in methylsubstituiertem Äthylacetacetat mit Hilfe von Bleitetraacetat u. nachfolgender Hydrolyse des Acetoxyesters. Da die freie Säure leicht der Decarboxylierung unterliegt, wurden Bestimmungen des Mol.-Gew. am *Semicarbazon* des Acetoxyesters ausgeführt: F. 135°; Mol.-Gew. 259, 56 (berechnet 259,07). — In vorläufigen Verss. (WATT, DEAN u. KRAMPITZ, Federat. Proc. 6. [1947.] 301) wurde mit einem Enzympräp. aus *Staphylococcus aureus* eine rasche enzymat. Decarboxylierung der II unter Bldg. von Acetylmethylcarbinol gefunden. (Arch. Biochemistry 17. 81—85. April 1948. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ.)

HESSE. 4596

A. G. Ogston und O. Smithies, *Einige thermodynamische und kinetische Gesichtspunkte des Phosphorylierungsstoffwechsels*. Von den verschied. biochem. Bindungsarten der *o-Phosphorsäure* werden bes. die instabilen, energiereichen Phosphatsäureverb. u. ihre Entstehung u. Bedeutung, ihr Chemismus bei der anaeroben Glykolyse u. der Oxydation der Kohlenhydrate, die Kritik des P/O-Verhältnisses u. die gesicherten Kenntnisse über die intermediären Wasserstoff- u. Phosphat-Überträger an Hand thermodynam. u. kinet. Ableitungen besprochen. Es ergibt sich u. a., daß es noch ungenügend bewiesen ist, daß das P/O-Verhältnis bei der Oxydation von Brenztraubensäure über 2 liegt. — Vor allem ist es wichtig, daß für das Verständnis des Stoffwechsels in der Zelle u. für die Verwertung der bekannten physikal.-chem. Kenntnisse auf Zellvorgänge die räumliche Verteilung der Enzyme geklärt wird. (Physiol. Rev. 28. 283 bis 303. Juli 1948. Oxford, Univ., Dep. of Biochem. and Balliol College.)

KLINGMÜLLER. 4596

K. Pretl, *Zur Frage des Lipoid- bzw. Lipoproteinstoffwechsels der menschlichen Vorsteherdrüse*. Im Epithel der Vorsteherdrüse lassen sich als diffus verteilte bzw. mit Eiweißstoffen gekoppelte *Lipoide* die wegen ihres Geh. an aufspaltbaren Aldehydgruppen sogenannten Acetalphosphatide durch die Plasmalrk. FEULGENS nachweisen. Sie kommen in allen Lebensaltern vor, im Kindesalter in geringster Menge. Sie sind wahrscheinlich Bestandlipide der Zelle u. verlassen diese nicht als Sekret, ferner ließen sich im Vorsteherdrüsen-Epithel chromotrop rote Lipoide bzw. Lipoproteide mittels der FEYRTERSCHEN Einschlußfärbung in einem Weinstein-Thionin-Gemisch nachweisen. Sie fanden sich erst vom 14.—15. Lebensjahr, von dann an bis ins hohe Alter; am reichlichsten in der Blüte des Geschlechtslebens. Größere Körner eiweißartiger Beschaffenheit stehen vermutlich in Beziehung zum Lipofuscin; diese Körner, die chromotrop rot, blau bzw. gelbgrün bis bräunlich waren, zeigten Eigenfluoreszenz. Stapelungen unverbrauchter lipid- u. proteidartiger Stoffe führen zur Entwicklung eigenartiger Zellungestüme in Epithel u. Stroma der Prostata (große Lipoidzellen KONISHITAS). Die glatten Muskelfasern der Prostata können nach der Geschlechtsreife u. bes. im mittleren Mannesalter entarten, indem sich Pigmente oder von Natur aus farblose, chromotrope Granula bilden, die aus Lipoiden oder Lipoproteiden bestehen können. Diese Körnchen erscheinen infolge ihres Geh. an Acetalphosphatiden bei der FEULGENSCHEN Plasmalrk. dunkelviolett u. sind der Lipofuscingruppe zuzurechnen. Die pigmentäre körnige Umwandlung wurde in der menschl. Vorsteherdrüse u. in den Samenblasen sowohl an den glatten Muskelfasern als auch an den endo-perineuralen Hüllzellen der nervösen bündeligen Geflechte dieser Organe beobachtet. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 315. 229—49. 18/5. 1948. Graz, Univ., Pathol.-Anat.-Inst.)

W. BRANDT. 4596

Camillo Artom und Marjorie A. Swanson, *Über die Absorption von Phospholipoiden*. Vff. verfütterten mit  $\text{P}^{32}$  gezeichnete Phospholipide (I) an Ratten, um ihre Absorption im Darm zu bestimmen. Zur Darst. der gezeichneten I wurden Kaninchen u. Ratten mit hohen Dosen  $\text{P}^{32}$  enthaltenden  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  behandelt, nach 8 Std. getötet, die Leber entfernt u. mit Chlf. extrahiert. Nach Präcipitation der I mit Aceton u.  $\text{MgCl}$  wurden sie nach MAC LEAN (C. 1914. I. 160) gereinigt u. ihr P- u. I-Geh. bestimmt. Die Ratten erhielten nach einer Fastperiode mit Schlundsonde die Emulsion, wurden nach 3—6 Std. entblutet u. der Gastrointestinaltrakt mit einer A. u. Ae. enthaltenden  $\text{NaOH}$ -Lsg. gewaschen. Aus dem mit Trichloressigsäure von Eiweiß befreiten Blut wurden die I mit A., A.-Ae. u. Chlf. extrahiert. Als Kontrollen dienten Ratten, welche nicht gezeichnete I erhalten hatten, sondern  $\text{P}^{32}$  als Na- oder Glycerophosphat. Vff. fanden, daß die I in verschied. Stadien der Hydrolyse absorbiert werden. Während ein Teil der I



im Gastrointestinaltrakt aufgespalten u. das Phosphat in anorgan. Form resorbiert wird (möglicherweise als Glycerophosphat), konnten Vff. beweisen, daß eine gewisse Menge von I auch als intaktes Mol. absorbiert werden kann. (J. biol. Chemistry 175. 871—81. Sept. 1948. Winston-Salem, North Carolina, Dept. of Biochemistry, Bowman Gray School of Medicine, Wake Forest College.) WOLFGANG ALBRECHT. 4596

Hans Wilhelm Bansi und Gerhard Fuhrmann, *Der Eiweiß-Stoffwechsel bei Mangelernährung und im Wiederaufbau*. 2. Mitt. *Das Verhalten des Schwefels im Eiweißumsatz*. (1. vgl. C. 1948. E. 2147.) Vff. zeigen an Patienten mit Mangelernährung, daß der Quotient N/S von n. 14—16/Liter auf 11—12/Liter bei allg. Unterernährung ohne besondere Symptome u. auf unter 10 bei Patienten mit schweren Hungerschäden absinken kann. Der Gesamtgeh. an organ. Schwefel (I) des Harns erwies sich als weitgehend konstant. Bei zunehmender Eiweiß(II)-Verabreichung wächst der prozentuale Anteil des Sulfat-I, weil ja dann mehr Eiweiß-I zu Sulfat-I verbrannt wird. Bei prakt. II-freier Kost lag der Sulfatanteil des Gesamt-I bei 64%, bei 50—70 g II pro Tag bei 72%, bei 90—100 g II bei 74%, über 100 g II bei 77%. Der Normalwert von 80—85% würde bei den Patienten mit länger dauernder Unterernährung nicht erreicht. Der neutrale I wird mit 0,14 g pro Tag bestimmt u. daraus unter Verwendung des N/S-Quotienten 14/Liter ein Abbau von 12 g Körper-II errechnet. Vff. kommen auf diese Weise zu der Schlußfolgerung, daß der endogene Eiweiß-Stoffwechsel nicht mit der Abnutzungsquote von RUBNER ident. wäre. Sie unterteilen den endogenen Eiweiß-Stoffwechsel in einen mechan. u. einen energet. Anteil. In Ernährungsversuchen an Patienten konnten Vff. zeigen, daß in der Wiederherstellungsphase verabreichte II-reiche Kost zu einer guten Stickstoffretention, also positiver N-Bilanz führte, wenn zusätzlich noch Cystin u., noch günstiger in der Wrkg., Cystin + Cholin verabreicht wurden. (Klin. Wschr. 26. 358—65. 15/6. 1948. Hamburg, Inn. Abt. d. Allgem. Krankenhauses Hamburg-Langenhorn u. Chem. Abt. d. Bernhard-Nocht-Inst. für Schiffs- u. Tropen-Krankheiten.) HANSON. 4596

Frank L. Engel, E. Irene Pentz und Mildred G. Engel, *Über die Verwendung nephrektomierter Ratten zum Studium schneller Veränderungen im Stickstoff-Stoffwechsel*. Bei bilateral nephrektomierten, 200—250 g schweren Ratten, die nach der Operation bei 24—27° gehalten wurden, bleibt die stündlich gebildete Harnstoffmenge während 22 Std. nach der Nephrektomie relativ konstant. So war die Harnstoff-N-Menge, die pro 100 g Körpergewicht u. pro Std. gebildet wurde, bei 27 Ratten während 0—16 Std.:  $2,68 \pm 0,13$  mg N, während der 16.—19. Std.:  $2,80 \pm 0,19$  mg N u. während der 19. bis 22. Std.:  $2,85 \pm 0,18$  mg N. Infolge dieser relativen Konstanz des Harnstoff-N lassen sich Veränderungen im Eiweißstoffwechsel, dessen Endprod. der Harnstoff ist, unter experimentellen Bedingungen an nephrektomierten Ratten schnell u. sicher bestimmen. Betragen die Veränderungen 0,75 mg N/100 g Körpergewicht/Std., so werden 9—10 Ratten für eine Versuchsreihe, betragen sie nur 0,50 mg N, so werden mindestens 20 Ratten benötigt. Die Best. des Harnstoff-N geschah in 0,5 cm<sup>3</sup> des 1:50 Wolframsäure-Filtrats aus 0,2 cm<sup>3</sup> Blut mittels der mikrophotometr. Xanthidrol-Meth. nach ENGEL u. ENGEL, (J. biol. Chemistry 167. [1947.] 535.) (J. biol. Chemistry 174. 99—105. Mai 1948. Atlanta, Dep. of Med., Emory Univ., School of Med., and Medical Service, Grady Hospital.) W. BRANDT. 4596

Jakob A. Stekol und Kathryn Weiss, *Verwertung von Bis- $\gamma$ -amino- $\gamma$ -carboxypropyl]-disulfid (Homolanthicin) im Schwefel-Stoffwechsel der Ratte*. Es wird die Wrkg. von Homolanthicin (I) auf das Wachstum von Ratten untersucht. Enthielt die Nahrung der Ratten (niedrige Casein-Diät oder Aminosäuren-Mischung) kein Cystin (II) u. nur geringe Mengen Methionin (III), so förderte Zusatz von I das Wachstum. Bei III-freier Diät war auch bei Ggw. von II u. Cholin die Wachstums-Wrkg. sehr gering. Das angewandte I-Präp. war ein Gemisch aus d.l- u. Meso-Form. Es wird angenommen, daß wenigstens eins der Isomeren im S-Stoffwechsel verwertet wird. Die Möglichkeit der Bldg. von Cystein aus I über Cystathionin wird diskutiert. (J. biol. Chemistry 175. 405—12. Aug. 1948. Philadelphia, Lankenau Hosp., Res. Inst. und Inst. for Cancer Res.) FERNHOLZ. 4596

Colette Randavel, *Beitrag zur histochemischen Untersuchung des Chondrioms tierischer Zellen*. Um die Anwesenheit der für die Stoffwechselaktivität der Zelle wichtigen Ribonucleinsäure (I) im Niveau des Chondrioms festzustellen, wurden verschied. Organe der weißen Maus mittels spezieller Färbetechnik untersucht. Da die aufgefundenen Fädchen u. Körner nach Einw. von Ribonuclease nicht mehr vorhanden waren, wird auf Geh. an I geschlossen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1107—08. 31/3. 1948.) G. ANDERS. 4596

D. B. Silversmit, L. I. Chaikoff, D. D. Feller und E. J. Masoro, *Oxydation von mit radioaktivem Kohlenstoff markierter Glucose bei der normalen und Alloxan-diabetischen Ratte*. Gesunde u. alloxandiabet. Ratten bekommen intraperitoneal 100 mg bzw. 1 g

pro kg Körpergewicht radioakt. *Glucose* (I), die biosynthet. durch Einw. von  $^{14}\text{CO}_2$  auf Tabakblätter gewonnen wurde. Die Ausscheidung im Urin von I wurde bestimmt durch die mit *Torula monosa* gebildete Menge  $^{14}\text{CO}_2$  als  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$  oder durch Veraschung von Glucosazon. Die zu in  $\text{CO}_2$  oxydierte Menge der Plasmaglucose wurde bestimmt, indem die spezif. Aktivität der Plasma-I mit dem abgeatmeten  $^{14}\text{CO}_2$  verglichen wurde, oder indem das abgeatmete  $^{14}\text{CO}_2$  bei nephrektomierten Ratten gemessen wurde. Diese Plasma-I wird nicht direkt zur Atmung  $^{14}\text{CO}_2$  oxydiert; das Verhältnis der Aktivitäten ist bei n. u. diabet. Tieren unverändert. Bei beiden tritt  $^{14}\text{CO}_2$  schon nach 30 Min. auf. Von der normalen Ratte wurden 40—60% in 6 Std., von der diabet. 11—24% von I oxydiert. Beim Diabetes war die spezif. Aktivität in Blut u. Urin gleich; es wird in 12 Std. mehr als 60% I ausgeschieden. In einer Std. wurden 40—50 mg I oxydiert. Nach bilateraler Nephrektomie waren die Oxydationsraten in beiden Fällen gleich, der Blutzucker beim Diabetes war nach 6 Std. mit ca. 1000 mg% höher als beim nicht-nephrektomierten Tier (ca. 700 mg%). (J. biol. Chemistry 176. 389—400. Okt. 1948. Berkeley, Univ. of California, Med. School, Div. of Physiol.) KLINGMÜLLER. 4596

D. K. Hill, *Sauerstoffdruck und Atmung des ruhenden Froschmuskels*. Während man früher annahm (MEYERHOF, 1930), daß die Sauerstoffaufnahme des Muskels vom  $\text{O}_2$ -Druck unabhängig sei, ließ sich in dieser Arbeit bei weitgehend verfeinerten Methoden der Zusammenhang zwischen  $\text{O}_2$ -Druck ( $p\text{O}_2$ ) u. Zellatmung ( $Q\text{O}_2$ ) feststellen. Um die Diffusion des  $\text{O}_2$  im Zellgewebe möglichst auszuschalten, kamen 100—300  $\mu$  dicke Bauchmuskeln vom Frosch zwischen Deckgläschen in RINGER-Lsg. zur Verwendung. Die Beziehung  $p\text{O}_2/Q\text{O}_2$  wurde durch eine sehr feine in einer Glaskapillare liegende u. mit der Meßfl. umspülte Pt-Elektrode unter Zwischenschalten von Verstärkerrohren gemessen. Als Kathode diente ein mit AgCl bedeckter Silberdraht. Aus den Vers. ging hervor, daß  $Q\text{O}_2$  erst beim Absinken von  $p\text{O}_2$  auf wenige mm Hg deutlich beeinflußt wird. Für Messungen bei sehr niedrigem  $p\text{O}_2$  wurde das Muskelstückchen auf der einen Seite an eine undurchlässige Wand angelegt, so daß nach entsprechender Wartezeit entlang des Muskels ein von  $\text{O}$  bis  $p\text{O}_2$  reichendes entsprechendes  $Q\text{O}_2$  beobachtbar wurde. Bei einer 3. Vers.-Reihe wurde  $Q\text{O}_2$  in den Außen- u. Innenschichten des Muskels mit Hilfe einer durch Mikrometerschraube beweglichen Elektrode gemessen. Als Ergebnis zeigte sich, daß bei Temp. zwischen 15—20° C die Atmung vom  $p\text{O}_2$  unabhängig ist. Temp. über 30° C verursachten deutlich beschleunigte, solche unter 9° C sehr stark verlangsamte Atmung. In gleicher Richtung wirkte sich ein unter 2 mm Hg liegendes  $p\text{O}_2$  aus. (J. Physiology 107. 479—95. 30/9. 1948. Cambridge, Univ., Physiolog. Labor.) ZOPFF. 4596

A. Lasnitzki, *Der selektive Einfluß von Calcium auf die Atmung der Skelettmuskulatur*. Während nach früheren Unters. die Atmung verschied. tier. Gewebe in Ca-freiem Medium verringert ist, ist die Atmung des Rattenzwerchfells in n. glucosefreier RINGER-Lsg.  $2\frac{1}{2}$ mal kleiner als in einer Ca-freien RINGER-Lösung. Herzmuskulatur gibt diesen Effekt nicht. Als Erklärung wird die Hemmung der Diffusion des K aus der Zelle durch das Ca angesehen, wobei das Ca aber leichter in die Muskelzelle hineindiffundieren kann als in die Zellen anderer Organe. Durch seine Wasserbindung hemmt Ca so die Steigerung der Atmung durch K. (Biochemic. J. 43. XIX. 1948. Birmingham, Univ., Med. School.) LOHMANN. 4596

Esther M. Killick, *Über die Natur der Gewöhnung des Menschen bei wiederholter Einwirkung einer Atemluft mit niederen Kohlenoxydmengen*. Um zu erklären, warum sich der Mensch an niedrige Konz. von CO in der Atemluft gewöhnen kann (KILLICK, J. Physiology 91. [1937.] 279), wurde eine Vers.-Person untersucht, entweder zur Gewöhnung etwa alle 6—8 Tage in einer gasdichten Kammer mit niederen CO-Konz. von 0,02—0,03% bis 6 Std., das heißt, bis zum maximalen Geh. an COHb oder sie wurde in einem zirkulierenden, genau bekannten Gasgemisch von höherer CO-Konz. untersucht. — Nach Gewöhnung traten die Vergiftungssymptome (Kopfschmerz, Müdigkeit, Erhöhung der Pulszahl usw.) genau wie der COHb-Geh. im Blut verzögert u. verringert auf. Die Zahl der Erythrocyten, die Reticulocytenwerte u. das Blut-Vol. waren unverändert. Der bei der Gewöhnung erniedrigte Geh. an COHb des Blutes im Menschen wurde bestimmt nach  $\text{COHb}/\text{O}_2\text{Hb} = K \cdot (p \cdot p \cdot \text{CO}/p \cdot p \cdot \text{O}_2)$ , wobei  $p \cdot p \cdot \text{CO}$  u.  $p \cdot p \cdot \text{O}_2$  die Partialdrücke in der Alveolarluft sind; das Verhältnis änderte sich während des einzelnen Vers. nicht, bei der Gewöhnung wird es kleiner. Der COHb-Geh. des Blutes war bei Gewöhnung nur erniedrigt, wenn sich die Vers.-Person in der CO-Atmosphäre befand; wenn man entnommenes Blut in vitro mit dem gleichen CO-Gemisch bis zum Gleichgewicht behandelte, stellte sich der bekannte, von der CO-Konz., nicht von der Gewöhnung abhängige COHb-Geh. ein. Weil schließlich keine nennenswerten CO-Mengen vom Körper zerstört wurden, nimmt Vf. an, daß die Gewöhnung dem Lungen-

epithel zukomme, es kann CO zurückhalten. (J. Physiology 107. 27—44. 1/1. 1948. London, Physiol. Departm., School of Med. for Women.) KLINGMÜLLER. 4596

Valdemar Larsen, *Apparatur zur Messung der Wirksamkeit von Drogen auf die Coronargefäße im isolierten Herzen*. App.-Beschreibung. (Acta pharmacol. toxicol. [Köbenhavn] 4. 1—18. 1948. Kopenhagen, Biolog. Labor. der Medicinalco Ges.)

FUHRMANN. 4597

W. F. Hamilton, R. L. Riley, A. M. Attyah, Andre Cournand, D. M. Powell, A. Himelstein, R. P. Noble, J. W. Remington, D. W. Richards jr., N. C. Wheeler and A. C. Witham, *Vergleich zwischen der Methode nach Fick und der Farbinjektionsmethode bei der Messung der Herzleistung des Menschen*. In 48 Messungen an 31 Vers.-Personen wurde ausreichende Parallelität der Mittelwerte beider Methoden (größtenteils innerhalb 25%) gefunden. Die Meßwerte sind sowohl im Ruhezustand als auch während leichter u. schwerer Arbeitsbelastung an n. Probanden, ferner an ruhenden u. gelegentlich leicht cardiorespirator. Patienten gewonnen. (Amer. J. Physiol. 153. 309—21. 1/5. 1948. Augusta, Georgia, Univ. of Georgia, School of Medicine, Departm. of Physiology.)

KLOCKMANN. 4597

H. Fischer und R. Fröhlicher, *Wiederherstellung des normalen Herzschlages nach elektrisch erzeugtem Kammerflimmern durch Adenosinriphosphorsäure*. Das durch elektr. Stromstöße erzeugte Kammerflimmern läßt sich am isolierten Säugetierherzen (Hund, Katze, Kaninchen) u. am Ganztier prakt. 100%ig. durch intrakardiale Injektion von 0,25—20 mg Adenosinriphosphat (I) beheben. Auch Acetylcholin ist dazu in der Lage. Es kommt zu einer vorübergehenden absoluten Stilllegung des Herzens unter Ausfall der Aktionsströme bis der n. Herzschlag wieder einsetzt. Nach Ansicht der Vff. scheint dieser Effekt mit der energet. Wrkg. von I nichts zu tun zu haben, sondern auf einer spezif. Wrkg. der Adenylverb. auf die reizleitenden Elemente des Herzens zu beruhen, da auch Hefeadenylsäure u. Adenosin — wenn auch schwächer — wirksam sind. (Experientia [Basel] 4. 155—56. 15/4. 1948. Zürich, Pharmakol. Inst. der Universität.)

SCHÜMANN. 4597

Albert Roos und John R. Smith, *Erzeugung von experimentellem Herzfehler an Hunden mit intaktem Kreislauf*. Durch Injektion von einer 3,3%ig. Suspension von Stärke in einer physiol. Kochsalzlg. in die linke Ventrikelhöhle bei gleichzeitiger Sperrung der Aorta kann ein Herzfehler erzeugt werden. Wiederholte Injektionen der Suspension führen zunächst zu einer Erhöhung des rechten Auriculardruckes mit folgender Dilatation des Herzens, Lungen u. Leberstauung u. Lungenödem. Der Vers. endet üblicherweise letal. Wenn das Blutvol. zuerst um 100—250 cm<sup>3</sup> vermehrt wird, konnte ein congestiver Herzfehler mit weniger Stärkesuspension erzeugt werden. (Amer. J. Physiol. 153. 558—66. 1/6. 1948. St. Louis, Miss., Washington Univ., School of Med. and the Oscar Johnson Inst. for Med. Res., Dep. of Med., Cardiovasc. Dep.)

KUNZMANN. 4597

Paul C. Zamecnik, Ivan D. Frantz, jr., Robert B. Lottfield und Mary L. Stephenson, *Einbau von radioaktivem Kohlenstoff aus Carboxyl-markiertem d.l-Alanin und Glycin in Proteine von normalen und malignen Rattenlebern in vitro*. Ratten, denen 4 Monate lang p-Dimethylamino-azobenzol mit der Nahrung verabreicht wurde, entwickelten Parenchym-Hepatome (Typ II). Der Einbau von Alanin (I), das in der Carboxylgruppe mit <sup>14</sup>C markiert ist, in überlebende Schnitte dieser Hepatome, in nicht maligne Teile derselben Leber u. in Leberschnitte n. Ratten wurde untersucht. Hepatom-Schnitte zeigten eine 7mal schnellere Aufnahme der Radioaktivität als Schnitte der n. Leber u. 2,5mal schnellere als die nichtmalignen Teile der Hepatom-haltigen Leber. Zur Best. der Aktivität wurde die BaCO<sub>3</sub>-Meth. benutzt. Nach Hydrolyse der Leberproteine u. Fraktionieren des Hydrolysates wurde festgestellt, daß prakt. die gesamte Menge <sup>14</sup>C in der I-Fraktion enthalten ist. Verss. mit <sup>14</sup>C-haltigem Glykokoll führten zu analogen Ergebnissen. (J. biol. Chemistry 175. 299—314. Aug. 1948. Boston, Mass., Gen. Hosp., Med. Labor. of the Collis P. Huntington Memorial Hosp. of Harvard Univ. und Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Labor. of Nuclear Science and Engineering.)

FERNHOLZ. 4597

Halvor N. Christensen, Joan T. Rothwell, Robert A. Sears und Jean A. Streicher, *Beziehung zwischen schnellem Wachstum und erhöhter Aminosäuren-Konzentration der Zelle*. 2. Mitt. *Bei regenerierender Leber der Ratte nach partieller Hepatektomie*. (1. vgl. C. 1948. E. 1878.) Die äußerst schnelle Regeneration der Rattenleber nach partieller Hepatektomie ist von einer bedeutenden Erhöhung der Aminosäuren- u. Glutathion-Konz. u. Erniedrigung des Glutamin-Geh. der Leberzelle begleitet. Die Amino-N-Konz. des Plasmas ist im Verhältnis zur Leberzelle weniger stark erhöht. (J. biol. Chemistry 175. 101—05. Aug. 1948. Boston, Harvard Med. School, Children's Hosp. u. Dep. of Biol. Chem.)

FERNHOLZ. 4597

L. Uzman und D. Denny-Brown, *Aminoacidurie bei hepatischer lentikulärer Degeneration (Wilson'sche Krankheit)*. Beschreibung eines Falles einer chron. pseudosklerot. Form hepat. lentikulärer Degeneration mit ernstlicher Aminoacidurie, ohne erkennbare Nierenkrankung u. ohne klin. u. laboratoriumsmäßig nachweisbare Lebercirrhose. Die Zusammenhänge der Aminoacidurie werden diskutiert. (Amer. J. med. Sci. 215. 599—611. Juni 1948. Boston, Mass., City Hosp. and Harvard Med. School.)

KUNZMANN. 4597

P. P. Lambert und J. Lebrun, *Vergleichende Prüfung der Glomerularfiltration mit endogenem Kreatinin und Natriumthiosulfat*. An 25 gesunden Personen wurde die Kreatinin(I)- u. Natriumthiosulfat-Clearance bestimmt. Bei 8 wurden höhere, bei 4 wurden niedere Werte mit der I-Meth. festgestellt. Das Überwiegen des endogenen I-Filtrationswertes wird als bedeutsam u. als Hinweis auf eine tubuläre Sekretion des I angesehen. Zwischen I-Ämie u. Abweichen des Verhältnisses beider Clearance-Werte von 1 besteht keine eindeutige Beziehung. (Helv. med. Acta 15. 599—613. Dez. 1948. Bruxelle, Univ., Labor. de méd. exp.)

JUNG. 4597

Laurence G. Wesson jr. und W. Parker Anslow jr., *Ausscheidung von Natrium und Wasser bei der osmotischen Diurese am Hund*. Wie Mikropunktionsverss. einzelner Nephronen gezeigt haben (WALKER u. Mitarbeiter, Amer. J. Physiol. 134. [1941.] 580), wird das von den Glomeruli abfiltrierte Na u. W. zum größten Teil im proximalen Tokulus wieder absorbiert, so daß der zurückbleibende Urin bis etwa zum Beginn der HENLEschen Schleife isosmot. mit dem Plasma ist. Vff. versuchen zu entscheiden, ob die Reabsorption von Na u. W. unabhängig voneinander erfolgt oder als „ideale Flüssigkeit“, die bezogen auf die anorgan. Komponenten die Zus. des Plasmas hat. Dazu wurden dressierte, nicht anästhesierte Hunde 15 Std. vor Versuchsbeginn vom Fressen abgesetzt u. die W.- u. Elektrolytausscheidung während osmot. Diurese durch Infusion von 25% Mannitlg. (0,7—1,0 cm<sup>3</sup>/kg u. Min.) gemessen. Die Filtrationszahl wurde mittels den exogenen Kreatininclearance gemessen. Die Verss. zeigen, daß bei ansteigender Diurese relativ mehr W. als Na' im Urin ausgeschieden wird. W. u. Na' braucht deshalb nicht im selben Verhältnis absorbiert zu werden, auch ist die Reabsorption großer W.-Mengen nicht für die Absorption von Na' wesentlich. Die Hauptmenge des abfiltrierten Na' wird in einem akt. Prozeß mit dem Energieaufwand der Zellen des proximalen tubulus bis zur HENLEschen Schleife reabsorbiert. Der Vgl. des osmot. akt. gelösten Substanz im Plasma u. Urin bei hohem Urinfluß (osmot. Diurese) zeigt, daß das Reabsorbat nahezu isosmot. ist. Daher wird angenommen, daß während der akt. Reabsorption von annähernd 85% des abfiltrierten Na' eine osmot. äquivalente Menge W. durch passive Diffusion reabsorbiert wird. Die Plasma-Urin-Differenz der Na'-Konz. nähert sich einer Konstanten bei einem Kreatinin-U/P-Verhältnis < 3,5, wodurch gezeigt wird, daß die Differenz der Hauptfaktor für die Begrenzung der Reabsorption von Na' in den proximalen tubuli ist. (Amer. J. Physiol. 153. 465—74. 1/6. 1948. New York, N. Y., New York Univ., Coll. of Med., Dep. of Physiology.)

HECKER. 4597

Luise Holzapfel und Peter Fahrnlaender, *Reaktion von Quarz und Fettsubstanzen in Silicoselungen. Organische Kieselsäureverbindungen*. 12. Mitt. (11. Mitt. vgl. C. 1948. E. 2521.) Im Verlauf von Modellverss. über die Wechselwrkg. zwischen Quarz oder Asbest mit Blut wurde eine wasserlösl. Komponente beobachtet, die aus Albumin-Cholesterinester-Phosphatid besteht (Lipoprotein nach MACHEBOEUF). Es liegt eine Lipase bzw. Cholesterinesteraseaktivität bzw. Aktivierung vor. Begünstigend für das Tbc-Wachstum bei Silico-Tbc ist der Vorgang der spezif. Ester- u. Fettspaltung. Die Beeinflussung zwischen Blut u. freier Kieselsäure ist nicht abhängig von der koll. Phase. Entscheidend ist die reaktionsfähige akt. Oberfläche (etwa am frisch gebrochenen Gestein; gefettetes Material ist unwirksam). (Naturwissenschaften 35. 314. 1948, ausgeg. März 1949. KWI für Silicatforschung)

LÜPNITZ. 4597

H. Wohnlich, *Ein weiterer Beitrag zum Problem der Alkalineutralisationsfähigkeit der Haut*. (Vgl. C. 1948. E. 252.) Bei saurem u. alkal. Schweiß, wenn er in Berührung mit Keratin war, ist die Titrationsacidität bis auf das 5fache des Normalwertes gesteigert. Es wird angenommen, daß diese Erhöhung durch die im Schweiß vorhandenen Aminosäuren bedingt ist, da bei der elektrometr. Titration den Aminosäuren ähnliche oder gleiche Dissoziationskonstanten gefunden werden. Die Dichte des Perspirationsmantels auf der Haut verhält sich etwa umgekehrt proportional zur keratolyt. Wirksamkeit des Schweißes. Zwischen der Säure- bzw. Alkaliresistenz der Haut u. der Lösungstendenz der Perspirationsprodd. in Aq. dest. besteht eine Abhängigkeit. (Arch. Dermatologie Syphilis 187. 383—91. 1948. Dermatolog. Klinik der Univ. München.)

H. SCHMITZ. 4597

J. Watrin, P. Louyot, M. Verain und Mlle Laurent, *Chlorämie in Ekzemen und Erythrodermien*. Bestätigung der Ergebnisse früherer Unterss. durch neuere Resultate: Vergößerung des Verhältnisses Globulivol./Plasmavol. in 95%, globuläres Cl/plasmat. Cl in 94%; Erhöhung des globulären Cl-Geh. in 80%; Senkung des plasmat. Cl-Geh. in 65% u. des gesamten Cl-Geh. im Blut in 50% der Fälle. Diese Veränderungen standen bei den behandelten Patienten nicht in Beziehung zu den gewöhnlich beobachteten cellulären Modifikationen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1032. Aug. 1948. Nancy, Soc. de biol.) SCHULENBURG. 4597

J. Watrin, P. Louyot, M. Verain und Mlle Laurent, *Untersuchung der Chloridausscheidung im Harn bei Ekzemen und Erythrodermien*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus den Harnunterss. an etwa 15 Patienten mit Ekzemen u. Erythrodermien nach rhythm. Verabreichung von Diäten  $\pm$  Cl<sup>-</sup> geht hervor, daß die Störungen des Cl-Gleichgewichts im Blut nicht von einer funktionellen u. vorübergehenden Niereninsuffizienz gegenüber der NaCl-Ausscheidung herrühren. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1033. Aug. 1948. Nancy, Soc. de biol.) SCHULENBURG. 4597

J. Watrin, P. Louyot und Mlle Laurent, *Einfluß einer Chloridsenkung in der Diät bei Ekzematösen*. Salzentzug nach vorheriger Verabreichung bekannter NaCl-Mengen während einer Reihe von Tagen bei Ekzematösen bewirkt gleichzeitig einen Rückgang der Krankheitserscheinungen, eine 24—48std. Chloridausschwemmung mit Rückkehr zur Norm u. Besserung des Chlorgleichgewichts im Blut. Diese Wrkg. des abgesenkten Chloridgeh. der Diät tritt indessen nicht immer ein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1033—34. Aug. 1948. Nancy, Soc. de biol.) SCHULENBURG. 4597

Georges Schapira und Jean-Claude Dreyfus, *Untersuchungen über das Muskeleisen*. 1. Mitt. *Über eine neue Fraktion des nicht hämischen Muskeleisens*. In den Muskeln der weißen Ratte konnte mit Hilfe ausführlich beschriebener Best.-Methoden die Existenz von 2 Fraktionen des nicht im Hämatin gebundenen Fe nachgewiesen werden. Die eine dieser Fraktionen ist durch Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> extrahierbar. Die nicht mit diesem Reagens extrahierbare Fraktion existiert nicht in der Leber, Milz, in den Nieren, Testikeln u. im Blutserum. — Diskussion der Ergebnisse. — 30 Literaturangaben. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 82—92. Jan./Febr. 1948. Hôpital des Enfants malades, Labor. de Recherches de Biochimie Méd.) PATZSCH. 4597

Georges Schapira, Jean-Claude Dreyfus und Fanny Schapira, *Untersuchungen über das Muskeleisen*. 2. Mitt. *Das nichthämische Muskeleisen während der Ermüdung und Atrophie*. (1. vgl. vorst. Ref.) Während der experimentellen Ermüdung bleibt der Geh. an mit Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> extrahierbarem Fe unverändert. Während der Muskelatrophie, hervorgerufen durch Denervation, ist das gesamte, nicht im Hämatin gebundene Fe vermehrt. Der Geh. u. das Verhältnis des nicht durch Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> extrahierbarem Fe wird regelmäßig mit der Zeit vergrößert. Diese Vermehrung ist ein signifikanter biochem. Test, um eine Muskelatrophie (allerdings post mortem) feststellen zu können. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 93—99. Jan./Febr. 1948. Hôpital des Enfants malades, Labor. de Recherches de Biochimie Méd.) PATZSCH. 4597

Jean-Claude Dreyfus, Georges Schapira und Odette Leau, *Untersuchungen über die Biochemie des Muskeleisens*. 3. Mitt. *Veränderungen innerhalb verschiedener Fraktionen des Muskeleisens*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. über die Verteilung des nicht im Hämatin gebundenen Fe innerhalb der beiden Fraktionen beweist seine allg. Existenz, seine relative Konstanz in einem u. demselben Muskel bei einer u. derselben Art, seine beträchtliche Veränderung innerhalb der Fraktionen (Grenzen des nicht im Hämatin gebundenen, durch Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> extrahierbaren Fe liegen zwischen 30 u. 90% des gesamten nicht im Hämatin gebundenen Fe) u. schließlich die empfindlichen parallelen Veränderungen (bei einer Art) des im Hämatin gebundenen Fe u. des durch Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> extrahierbaren Fe. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 99—105. Jan./Febr. 1948. Hôpital des Enfants malades, Labor. de Recherches de Biochimie Méd.) PATZSCH. 4597

A. C. Johnson, A. R. McNabb und R. J. Rossiter, *Lipoide vom Gewebe des Nervensystems*. Vff. bestimmten im Gehirn von Meerschweinchen, Katzen u. Kaninchen nach SCHOENHEIMER u. SPERRY (C. 1935. I. 434) die Konz. von freiem u. Gesamtcholesterin, ferner Cerebroside nach BRAND u. SPERRY (C. 1942. II. 2623) u. den Geh. an Phospholipoiden, Monoaminophosphatiden u. Lecithin nach HACK (C. 1947. 1685). Die graue u. weiße Substanz des Gehirns von Katze, Hund, Biber u. Mensch wurde mit derselben Meth. getrennt untersucht. Nach dem Gewicht (feucht) waren die spezif. Lipide in der weißen Substanz in höherer Konz. nachweisbar als in der grauen. Bezogen auf die spezif. Lipide waren Cerebrosid u. Gesamtcholesterin u. Sphingomyelin in der weißen, Phospholipide in der grauen Substanz stärker vertreten. Entsprechende Unterss. beim peripheren Nerven ergaben eher Übereinstimmung der Werte der Einzelfraktionen mit den Werten der weißen als der grauen Hirnsubstanz, die Konz. von Sphingomyelin war

höher, von *Kephalin* u. Cerebrosid niedriger als im Gehirn. (Biochemie. J. 43. XXII. 1948. London, Canada, Univ. of Western Ontario, Dep. of Biochemistry.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4598

R. D. Keynes, *Die Abnahme von radioaktivem Kalium beim gereizten Nerv*. Carcinus-Nerven wurden mehrere Std. in eine <sup>42</sup>K-haltige RINGER-Lsg. getaucht u. die Strahlung nach dem Herausnehmen mit einem GEIGER-Zählrohr gemessen. Der mittlere Teil des Nerven wurde von n. RINGER-Lsg. umspült. Die Strahlung nahm ohne Reizausübung exponentiell ab mit einer durchschnittlichen Halbwertszeit von 1,4 h für den ganzen Nerv bzw. von 1,9 h für herausgeschnittene 30  $\mu$  starke Fasern. Beim Anlegen einer Wechsellspannung von 17 Hertz stieg die Abnahme von <sup>42</sup>K auf das Dreifache, bei 50 Hertz auf das Zehnfache. <sup>42</sup>K wurde bei der Reizung nicht gegen inaktives K ausgetauscht, was beim Ersatz der RINGER-Lsg. durch K-freie Lsg. wahrscheinlich gemacht wurde. Die Abnahme war hier die gleiche. (J. Physiology 107. 35 P. 36 P. 30/9. 1948. Cambridge, Physiolog. Labor.)

ZOFFE. 4598

Antonio Gallego, *Beeinflussung des Froschnervs durch Äthylalkohol*. 0,1 mol. A führt am Froschnerven zu einer leichten Steigerung des Membranpotentials. 0,5, 1,0 u. 2,0 mol. A. zu einer schnellen Abnahme, die bis zur vollständigen Aufhebung führen kann. Die A.-Wrkg. kann vollständig reversibel sein, es wurde aber auch nach Entfernung des A. weitere Zunahme der Depolarisation beobachtet. A. macht den Nerven unerregbar, sowie das Membranpotential unter die krit. Höhe fällt. Doch kann es sich um keinen spezif. Angriff am Excitationsapp. handeln, da durch anod. Polarisation mittels eines äußeren Stromes die Erregbarkeit wieder hergestellt werden kann. Sowie das Demarkationspotential um mehr als 12,5 mV sinkt, beginnt die A.-Wrkg. irreversibel zu werden, bei einer Senkung um 20 mV läßt sich überhaupt kein Erholungsanzeichen mehr feststellen. (J. cellular comparat. Physiol. 31. 97—106. Febr. 1948. New York, Rockefeller Inst. of Med. Res.)

JUNG. 4598

G. L. Brown und M. Vianna Dias, *Die Rolle von Phosphaten bei der neuromuskulären Reizleistung des Frosches*. An herauspräparierten Gastrocnemius-Muskeln von brasilian. Fröschen mit erhaltener Tibial-Arterie erfolgte durch Injektion von 0,5%ig. oder Durchströmung mit 0,2%ig. NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. Blockierung der Nerv-Muskel-Reizleitung. Die Rk. auf Acetylcholin blieb indessen erhalten. Man kann deshalb annehmen, daß durch Phosphate die Einw. des Acetylcholins auf die Nervenendplatten gehemmt wird. (J. Physiology 107. 46 P. 30/9. 1948. London, National Inst. for Medical Research; Rio de Janeiro, Instituto de Biofisica.)

ZOFFE. 4598

Willy Geets, *Neue Untersuchungen über die elektrische Aktivität des Vorderhirns vom Frosch, ohne und mit Barbitursäure*. Verss. an der freigelegten vorderen Hemisphäre u. am Bulbus olfaktorius beim lebenden Frosch ergaben starke Schwingungen, die ihren Ursprung in den zellenreichen Gebieten des Bulbusendes haben. *Narconumal* in den Lymphsack gespritzt, setzt die Frequenz der Wellen nach 5 Min. auf  $\frac{1}{2}$  herab. (Arch. int. Physiol. 55. 310—13. Febr. 1948. Louvain, Frankreich, Biophys. Labor.)

WELTZIEN. 4598

## E<sub>6</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Jerzy Rutkowski, *Bedeutung des Radiums in der Medizin*. Vf. umreißt die medizin. Anwendung des Ra u. seine Wichtigkeit für die biolog. Forschung. (Wiadomości chem. 2. 151—53. Juli/Aug. 1948.)

FREYTAG. 4601

F. Hermann Rudenberg, Russell F. Cowing und Charles K. Spalding, *Messung der <sup>32</sup>P und <sup>131</sup>J-Strahlungen mit Zahnfilmen*. Zur Messung der Strahlen, denen mit Radioisotopen beschäftigte Personen ausgesetzt sind, tragen diese Personen kleine Filme (Zahnfilme) eine Woche bei sich; die durch die Exposition hervorgerufene Schwärzungsdichte wird photometr. bestimmt. Vf. versuchen die Best. von Absolutwerten der aufgenommenen Strahlung mittels Photozellen-Dichtemesser. Bei den Unterr. mit <sup>32</sup>P wird eine 0,5 Millicurie-Strahlenquelle durch Verdampfung von KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, wobei P radioakt. ist, hergestellt. <sup>32</sup>P sendet nur  $\beta$ -Teilchen mit einer maximalen Energie von 1,7 MeV u. einer mittleren Energie von 0,700 MeV aus. Die D.-Kurve ist daher nahezu linear. Die J-Strahlenquelle von ca. 1 Millicurie wird durch Verdampfen von AgJ hergestellt. <sup>131</sup>J emittiert sowohl  $\beta$ -Teilchen als auch  $\gamma$ -Strahlen, die entsprechende D.-Kurve ist nicht linear. Die  $\beta$ -Teilchen besitzen eine mittlere Energie von 0,205 MeV u. eine maximale Energie von 0,60 MeV, die Energiemaxima der  $\gamma$ -Strahlen liegen bei 0,080 u. 0,367 MeV. Innerhalb eines Fehlers von  $\pm 10\%$  können Expositionsweite durch Vgl. mit den in der vorliegenden Arbeit aufgestellten Eichwerten angegeben werden. (Nucleonics 3. Nr. 6. 52—59. Dez. 1948. Boston, Mass., Harvard Cancer Commission, New England Deaconess Hospital.)

GERHARD SCHMIDT. 4601

Curt Johanson, *Füllungsdefekte im Ventrikel, verursacht durch das angewandte Bariumkontrastmittel.* (Upsala Läkarefören. Förh. 53. 23—28. 30/4. 1948. Uppsala, Univ.-Krankenhaus, Röntgenabtlg.) BRATFISCH. 4601

Howard W. Robinson, Esther M. Greisheimer, Morton J. Oppenheimer und Waldo E. Nelson (unter techn. Mitarbeit von Richard Matthews), *Alkalitherapie der Ammoniumchloridacidose.* Hunde in  $NH_4Cl(I)$ -Acidose von weniger als 24 Std. Dauer erholen sich-unbehandelt ebenso wie die Tiere, die mit 5%  $NaHCO_3$  oder 5% Glucose in NaCl-Lsg. behandelt wurden. Bei länger andauernder I-Acidose bewirkt Behandlung mit 5%  $NaHCO_3$  oder 5% Glucose in NaCl-Lsg. eine Verdopplung der Zahl der Überlebenden unter den Vers.-Bedingungen. Bei Behandlung mit  $NaHCO_3$  tritt eine schnellere Besserung ein als mit Glucose u. NaCl-Lösung. Die Behandlung mit  $NaHCO_3$  ist unter den Vers.-Bedingungen ungefährlich u. schnell wirksam. (Amer. J. Physiol. 154. 480—88. 1/9. 1948. Philadelphia, Pa., Temple Univ., Med. School, Dep. of Physiol.) KUNZMANN. 4606

G. A. Usbekow, *Einfluß von Blei auf den Gehalt an Ascorbinsäure und Sulfhydrylgruppen im Organismus der Tiere.* An Meerschweinchen wird gezeigt, daß bei anhaltenden geringen Pb-Gaben trotz genügender Versorgung mit Ascorbinsäure (I) eine tox. C-Avitaminose entsteht. Im Blut nimmt der I-Geh. allmählich ab. Die I-Abscheidung mit dem Harn hört auf. In den inneren Organen nimmt der I-Geh. stark ab. Der Geh. des Blutes an reduziertem u. oxydiertem Glutathion nimmt ebenso ab wie der Geh. der Eiweißstoffe der Leber, Niere u. des Gehirns an SH-Verbb. u. an S. Bis zum 15.—20. Tag der Pb-Vergiftung unterscheidet sich der allg. Zustand nicht von dem der Kontrolltiere. Nach 50 Tagen beträgt die Gewichtsabnahme 25,2%. Während der ganzen Versuchsdauer werden den Tieren subkutan 16 mg I u. 6 mg Pb als Bleiacetat je 1 kg Körpergewicht täglich zugeführt. Die Pb-Gaben verursachen eine irreversible I-Oxydation. Der S-Verlust durch die Pb-Intoxikation ist weit größer als der S-Geh. der SH-Gruppen. In den Zell- u. Gewebseiweißstoffen wird der Geh. an S-haltigen Aminosäuren herabgesetzt. (Биохимия [Biochimia] 13. 429—33. Sept./Okt. 1948. Stawropol, Staatl. Med. Inst., Labor. für Biochem.) LEBTAG. 4606

Isé Reinhardt, *Homöopathische Arzneimittel in der Kinderheilkunde.* Anwendung u. Dosierung homöopath. Präpp. in der Kinderheilkunde bei *Ernährungsstörungen, Durchfällen, Erkrankungen der Atemwege, Mittelohreiterungen, Tuberkulose, Herzerkrankungen, Hautkrankheiten* u. Erkrankungen des *Urogenitalsystems.* (Hippokratés 19. 287—91. Sept. 1948. Stuttgart, Rob.-Bosch-Krankenh., Inn. Abtlg.) KUNZMANN. 4607

A. Harrestrup Andersen, *Experimentelle Untersuchungen über die Pharmakologie der Aktivkohle.* 3. Mitt. *Adsorption aus dem gastrointestinalen Inhalt.* (2. vgl. Ac a pharmacol. toxicol. [Köbenhavn] 3. [1947.] 199.) In Ggw. von Magensaft wird die Adsorption der *Carbo Medicinalis Merck* (C) für *Strychnin*nitrat um 50% herabgesetzt; der  $p_{H-}$  Wert spielt hierbei nur eine untergeordnete Rolle; die gleichen Ergebnisse werden für *Mercurichlorid* in Ggw. von Magensaft erhalten; während die Adsorption von *Diäthylbarbitursäure* (I) zu 40% herabgesetzt wird. Duodenalsaft senkt die Adsorptionsfähigkeit der C um 50% herab, während Gallenblasenfl. diese nur wenig beeinflusst, erst nach 50%ig. Zusatz wird eine Herabsetzung der Adsorptionsfähigkeit um 30% beobachtet. — Aus den Verss. wird gefolgert, daß 1 g C in vivo maximal 350 mg I u. ca. 700 mg der früher untersuchten I-Derivs. bzw. Alurat adsorbieren können. (Acta pharmacol. toxicol. [Köbenhavn] 4. 275—84. Kopenhagen, Univ., Dep. of Pharmacol.) H. P. FIEDLER. 4607

A. Harrestrup Andersen, *Experimentelle Untersuchungen über die Pharmakologie der Aktivkohle.* 4. Mitt. *Adsorption von Allypropynal (Allyl-isopropylbarbitursäure) in vivo.* (3. vgl. vorst. Ref.) Um die durch *Aktivkohle* (C) herbeiführbare inaktivierende Giftwrkg. in vivo prüfen zu können, wurde *Allypropynal* (I) u./oder C gegeben u. die anästhesierende Wrkg. durch Prüfung des cornealen Reflexes festgelegt. Die Verss. zeigen, daß 1 g C 600 mg I in vivo zu adsorbieren vermag; gleichzeitig wird festgestellt, daß die Adsorptionsfähigkeit der C für *Barbitursäure* in vivo nur die Hälfte der in vitro (1200 mg I) feststellbaren beträgt, Angaben, die jedoch mit Vorbehalt aufgenommen werden müssen, da nur ein biol. Nachw. des I möglich war. (Acta pharmacol. toxicol. [Köbenhavn] 4. 379—88. 1948. Kopenhagen, Univ., Dep. of Pharmacol.) H. P. FIEDLER. 4607

A. Harrestrup Andersen, *Experimentelle Untersuchungen über die Pharmakologie der Aktivkohle.* 5. Mitt. *Adsorption von Sulfanilamid in vivo.* (4. vgl. vorst. Ref.) Um die in dem vorst. Ref. gemachten Angaben über die Adsorptionsfähigkeit der *Aktivkohle* (C) in vitro u. in vivo besser vergleichen zu können, wird eine Substanz gewählt, die im Blut chem. nachweisbar, von C gut adsorbiert wird u. wenig tox. ist. Diese Vor-

aussetzungen werden von *Sulfanilamid* (I) erfüllt, wenn gleich I auch keine toxikolog. Bedeutung besitzt. — Hunde u. Kaninchen erhielten durch Magensonde I in 2,5%ig. Lsg. u./oder verschied. Mengen C. Verschied. Std. nach Verabreichung wurden im Ohrenblut I-Best. durchgeführt. Die Verss. zeigen, daß die für die totale Adsorption von 1 g I erforderliche C-Menge in vivo bei Hunden 4 g u. bei Kaninchen 6 g (längerer Intestinalweg!), also etwa  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{1}{3}$  der in vitro Adsorptionsfähigkeit beträgt. Weiter wird gezeigt, daß C mindestens 1 Std. nach der I-Verabreichung gegeben werden muß, um überhaupt eine I-Adsorption zu erzielen, Ergebnisse, die jedoch nicht vergleichbar sind mit den prakt. unlösl. Barbitursäureprodukten. (*Acta pharmacol. toxicol.* [København] 4. 389—400. 1948. Kopenhagen, Univ., Dep. of Pharmacol.) H. P. FREDLER. 4607

Walter Militzer und James Sallach, *Der Stoffwechsel der Äthersäuren*. Die hohe W.-Löslichkeit der Ca-Salze der Äthersäuren (I) veranlaßte, sie als Ca-therapeut. Substanzen zu versuchen, indem sie oral Kaninchen verabreicht wurden. Von der gegebenen 1 g Probe von *Ca-Äthoxyacetat* wurden ca. 40% im Urin u. nichts in den Fäces wiedergefunden. Von den Ca-Salzen von *Methoxyacetat* u.  $\alpha$ -*Methoxypropionat* wurden 23 u. 35% wiedergefunden. Die Tiere schienen die I ohne Krankwerden zu vertragen. Leberextrakte oxydieren die I langsam. (*Arch. Biochemistry* 19. 436—40. Dez. 1948. Lincoln, Nebr., Univ., The Avery Labor. of Chem.) BENISCHKE. 4607

Gordon K. Moe, Luis R. Capo und Braulio Peralta R, *Wirkung von Tetraäthylammonium auf Chemorezeptoren und Spannungsrezeptoren*. Verss. an Hunden in *Thiopental-Na-Barbitalnarkose*. *Tetraäthylammonium* (I) wurde als Dauerinfusion gegeben. Die Wrkkg. des *Acetylcholin*s (Atembeschleunigung, jedoch nicht Hypotonie), des *Nicotins* u. *Lobelins* über die Chemorezeptoren der Carotidenkörper werden bei Infusion von I gehemmt, die Wrkg. des *KCN* (Atmungswrkg.) u. einer Hypoxie dagegen nicht. Die Wrkg. eines red. Carotisdrucks (Carotisabklemmung oder *Nitroglycerin*gabe) bzw. vermehrten Drucks (*Adrenalin*gabe) wird durch I nicht beeinflußt. I beeinflußt ferner Dehnungsreflexe der Lunge nicht (Nachweis am künstlich beatmeten Hund). Die cardiovasculären Wrkkg. des *Veratridins* werden durch I blockiert, die Apnoe dagegen nicht. Afferente Bahnen dürften somit durch I nicht blockiert werden. (*Amer. J. Physiol.* 153. 601—05. 1/6. 1948. Ann. Arbor, Mich., Univ., Dep. of Pharmacol.) JUNG. 4607

Harry K. Iwamoto, Elaine B. Gaby, Ruth D. Musser und C. Jelleff Carr, *Beitrag zur Pharmakodynamik und Chemie von Glycinanilid*. *Glycinanilid* (I) zeigt auf den Oxyhämoglobingeh. der Ratte eine ausgeprägtere Wrkg. als *Acetanilid* (II). Der analget. Effekt von I ist geringer als von II; I muß sorgfältig gereinigt sein, da Spuren von Verunreinigungen zu Schädigungen führen. Synth. von I erfolgte durch katalyt. Hydrierung nach KARRER u. HÄBLER, (*Helv. chim. Acta* 7. [1924.] 534.) (*J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit.* 37. 212—13. Mai 1948. Baltimore, Univ. of Maryland, School of Med., Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4607

L. Justin-Besançon, S. Lamotte-Barrillon und Cl. Polonovski, *Untersuchung der klinischen Ergebnisse von 40 mit Stickstofflost behandelten Fällen von maligner Haemopathie*. Aus den Unterss. ergibt sich, daß die *Yperitderiv.* nur als palliativ wirksam anzusehen sind. Die Anwendung von *Stickstofflost* erfordert sorgfältige Indikation u. klin. Überwachung. Von bes. Interesse ist die Anwendung bei der HODGKIN-Krankheit. (*Semaine Hôpitaux Paris* 24. 1518—29. 22/6. 1948.) KUNZMANN. 4607

L. Justin-Besançon, S. Lamotte-Barrillon und Cl. Polonovski, *Erste Ergebnisse biologischer Untersuchungen bei therapeutischen Versuchen mit Yperitanalogen*. Aus Tierverss. mit Methyl-bis- $\beta$ -chloräthylamin, u. dem Äthyl- u. Br-Homologen, sowie aus bakteriolog. u. biol. Verss. in vitro ergeben sich die Schwierigkeiten derartiger Verss., trotzdem werden für eine Erweiterung der therapeut. Anwendung des Stickstofflostes die Aussichten günstig angesehen. (*Semaine Hôpitaux Paris* 24. 1529—32. 22/6. 1948.) KUNZMANN. 4607

S. J. Hopkins, *Kampfstoffe des Krieges als Therapeutica*. *Fluorophosphate* üben in 0,1%ig. Lsg. eine gleiche Wrkg. aus wie eine 1%ig. *Eserin*lg. u. werden neuerdings zur Glaukombehandlung eingesetzt; auch bei der Behandlung der Myasthenie konnten gute Erfolge beobachtet werden. Weiter konnten die verschied. *Sensgastypen*, entsprechende dosiert, bei der HODGKINSchen Krankheit u. zur Behandlung der Polyzythämie mit guter Wrkg. eingesetzt werden. (*Manufact. Chemist* 19. 338—40. Aug. 1948.) H. P. FIEDLER. 4607

P. Karrer und H. Heynemann, *Über einige Ester des Phenols und Morphins mit Aminosäuren und Peptiden*. Phenol bzw. Morphin wurden mit Carbobenzoxy(I)-aminosäurechloriden verestert, dann der I-Rest nach der Meth. von BERGMANN mit Pd u. H<sub>2</sub> abgespalten. In einigen Fällen wurden durch erneute Einw. von I-amino-



säurechlorid bzw. I-diglycolacid Di- u. Tripeptide dargestellt: *Glycyl-phenylesterhydrochlorid* (Zers. 206°), *Diglycylphenylesterhydrochlorid* (F. 174—176°), *N-Triglycylphenylesterhydrochlorid* (Zers. unscharf), *Glycyldihydromorphindihydrochlorid* (zerfließt sofort an der Luft), *O-Acetyl-1-tyrosyldihydromorphindihydrochlorid*. Sämtliche Prodd. waren leicht wasserlöslich. Die Basen der beiden letzten Verbb. etwas schwerer. Die *baktericiden Eigg.* der Phenolderivv. u. die *analget.* der Dihydromorphinverbb. wiesen keine Steigerung gegenüber den Grundkörpern auf. (Helv. chim. Acta 31. 398—405. 15/3. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) HANSON. 4607

R. Charonnat, L. Chevillard, H. Giono, M. Harispe und J.-V. Harispe, *Experimental-untersuchungen über die pharmakodynamischen Eigenschaften von Nicotinsternern*. 1. Mitt. *Wirkungen auf die glatte Muskulatur*. Vff. untersuchen die pharmakodynam. Wrkg. verschied. alkoh. u. phenol. *Nicotinester* (Darst. u. Eigg. siehe CHARONNAT u. Mitarbeiter, C. 1947. 1275) in ihrer Wrkg. auf die glatte Muskulatur. Die allg. beobachtete spasmolyt. Aktivität teilt ihnen bes. hohe hautreizende Eigg. zu. Außerdem wurde gezeigt, daß diese Ester synthet. Antihistaminstoffen entgegenwirken, wie z. B. dem sauren äpfelsauren *Dimethylaminoäthyl-N-methoxy-4-benzyl-N-amino-2-pyridin (Neo-Antergan)*. (Ann. pharmac. franç. 6. 489—90. Nov./Dez. 1948.) SCHORMÜLLER. 4607

R. Charonnat, L. Chevillard, H. Giono, M. Harispe und J.-V. Harispe, *Experimental-untersuchungen über die pharmakodynamischen Eigenschaften von Nicotinsternern*. 2. Mitt. *Wirkungen auf das Herz und die gestreiften Muskeln*. (1. vgl. vorst. Ref.) In Fortführung von Unterss., die gezeigt hatten, daß *Nicotinester* vasodilator. Eigg. entwickeln, die von der spasmolyt. Wrkg. auf die glatte Muskulatur herrühren wurde die Wrkg. dieser Ester auf den gestreiften Muskel u. auf das Herz untersucht. Dabei ergab sich, daß die Ester depressive u. dekontrahierende Wrkgg. auf die gestreifte Muskulatur ausüben. (Ann. pharmac. franç. 6. 490—92. Nov./Dez. 1948.) SCHORMÜLLER. 4607

R. Charonnat, L. Chevillard, H. Giono, M. Harispe und J.-V. Harispe, *Experimental-untersuchungen über die pharmakodynamischen Eigenschaften von Nicotinsternern*. 3. Mitt. *Untersuchung von Halogenalkoylaten*. (2. vgl. vorst. Ref.) Ausgehend von der Beobachtung (vgl. vorvorst. Ref.), daß die J-Methylierung von *p-Aminobenzoyldimethylaminoäthanol* eine Umkehrung der vasculären Wrkg. des Hydrochlorids derselben Base (Novocain) nach sich zieht, wurde der Einfl. einer Halogenalkoylierung auf diese neuen vasodilator., spasmolyt. u. dekontrahierenden *Nicotinester* untersucht. Die hautreizenden Eigg. der Halogenbenzylate u. der Ester selbst, wie sie von POLLAK (1895) beim Nicotinsäureäthylester beobachtet wurden, konnten bei den Halogenmethylaten der Ester nicht festgestellt werden, wofür verminderte Fähigkeit, die Haut zu durchdringen, verantwortlich gemacht wird. Injektion in die Haut beim Menschen oder unter die Haut beim Meerschweinchen ruft bei J- u. Br-Methylaten von *Nicotinsternern* eine vasodilator. Wrkg. hervor, die sich in einem lokalen Erythem oder einer intensiven Rötung bemerkbar macht. Die pharmakodynam. Eigg. von Halogenalkoylderivv. der *Nicotinester* sind qualitativ gleich denen der Ester selbst, mit 2 Ausnahmen: 1) Auftreten einer sichtbaren parasympathicomimet. Wrkg. bei den Halogenmethylaten der Methyl- u. Äthylester u. 2) Minderung oder Verschwinden der hautreizenden Fähigkeit. (Ann. pharmac. franç. 6. 493—95. Nov./Dez. 1948.) SCHORMÜLLER. 4607

O. M. de Vaal, *Pharmakologie einiger organischer Phosphorverbindungen*. Mit *Tri-o-kresylphosphat* (I), einer Mischung (II) von *Tri-m-* u. *Tri-p-kresylphosphat*, *Triixylenylphosphat* (III) u. *Hexäthyltetraphosphat* HETP (IV) wurden pharmakolog. Unterss. angestellt. An Ratten wurde I, II, u. III subcutan, stomachal u. durch Einreiben an der enthaarten Haut verabreicht. Nach peroraler Gabe von 1 cm<sup>3</sup> I wurden nach 7—10 Tagen tox. Symptome u. Bewegungsstörungen beobachtet, nach 14—16 Tagen exitus. Bei II war die Wrkg. ähnlich, aber weniger kräftig. Am wenigsten war III tox., u. 1 cm<sup>3</sup> III zeigte peroral keine Wirkung. Subcutan trat die gleiche Wrkg. wie peroral ein. Die kummulierende Wrkg. von I, II u. III ergibt sich daraus, daß 0,1 cm<sup>3</sup> täglich über 10 Tage die gleiche Wrkg. besitzt, wie eine einmalige Dosis von 1 cm<sup>3</sup>. Nach der Einreibung traten die tox. Wrkgg. schneller ein als nach subcutaner Injektion, in allen Fällen war I am wirksamsten. IV wurde schnell von den Schleimhäuten aufgenommen u. nach wenigen Min. trat Tod durch Paralyse der Atmung ein. Die geringste letale Dosis von IV war 1 mg/kg Körpergewicht. Nach 1/2 letaler Dosis erholten sich die Tiere nach 24 Stunden. Stomachal war die Dosis letalis 10mal größer als nach der Injektion. IV bewirkt cholinerg. Effekt, u. eine Hemmung der *Cholinesterase* wird vermutet. Da IV als *Insekticid* verwendet wird, wird auf die Toxizität hingewiesen. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E.A. 16. 47—49. 1948. Amsterdam, Univ., Pharmac. Therap. Labor.) KUNZMANN. 4607

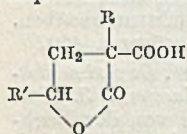
Kiyosige Ogawa, *Über den Einfluß der Leibessubstanzen der Typhusbacillen auf den Gehalt an Leberglykogen*. 1. Mitt. Vf. berichtet über vergleichende Unters. über die Schwankungen des Leberglykogens (III) hervorgerufen durch Fraktionen aus Typhusbacillen. Am stärksten tox. wirkt die Kohlenhydratfraktion (I), dann folgt die Proteinfraktion (II); Injektion von I u. II (Dosis <M.L.D) bewirkt immer Abnahme von III; die III-Verminderung ist proportional der Toxizität jeder Bakterienfraktion; bei derselben Substanz sinkt der III-Geh. beim Erhöhen der Dosis. Regeneration von III dauert nach Verabreichung von entfetteten Bakterienleibern am längsten, dann folgen II u. I; aus I wurden noch isoliert eine Mucoïd- (IV) u. Polysaccharidfraktion (V); IV besitzt starke, III vermindernde Wrkg.; V ist wirkungslos. Unter allen Fraktionen ist bei IV der zeitliche Ablauf der III-Abnahme am kürzesten. (Tohoku J. exp. Med. 49. 365—75. 11/10. 1948. Sendai, Reichsuniv., Bakteriolog. Inst. [Orig.: dtsh.])

GOEBEL. 4609

Kiyosige Ogawa und Kyotaro Kikuti, *Über den Einfluß der Leibessubstanzen der Typhusbacillen auf den Gehalt an Leberglykogen*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten die Wrkg. von Eiweiß u. Phosphatid (I) aus der Kohlenhydratfraktion von Typhusbacillen auf den Leberglykogengehalt. u. stellten Vgl. an mit Phosphatid aus der Fettsubstanz (II) der Bakterien u. mit Lecithin (KAILBAUM). I ist der Hauptbestandteil der Kohlenhydrat- u. der Mucoïdfraktion u. scheint für die Abnahme des Leberglykogens verantwortlich zu sein. II (aus der Lipoidfraktion) oder Lecithin wirken beide fast gleich aber sehr viel schwächer als I. (Tohoku J. exp. Med. 49. 377—84. 11/10. 1948. [Orig.: dtsh.])

GOEBEL. 4609

Chester J. Cavallito, Dorothy McKenica Fruehauf und John Hays Bailey, *Lactone aliphatischer Säuren als antibakterielle Verbindungen*. Die antibakterielle Wrkg. der l-Protolichesterinsäure (I) ist unabhängig von der Doppelbindung u. scheint eine Funktion der Oberflächenspannung zu sein. Zum Beweise wurde eine Anzahl synthet. aliphat. Lactone untersucht mit annähernd der gleichen Mol.-Größe wie Lichesterinsäure, einem ebenfalls wirksamen Isomeren von I. Diese erwiesen sich teilweise gegen säurefeste Bakterien aktiv.



Versuche:  $\gamma$ -Lactone aliphat. Säuren, aus dem Na-Salz des  $\alpha$ -Carbäthoxybutyrolacton, erhalten nach TRAUBE u. LEHMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. 34. [1901.] 1977), Alkylbromid u. absol. A.; 20—45%. — I aus Cetraria islandica durch Extraktion mit  $CH_2Cl_2$   $\alpha_D^{23}$  —15°, F. 105°. — l-Lichesterinsäure aus I durch längeres Erhitzen auf 100° in Toluol bei Ggw. weniger Tropfen Triäthylamin, F. 122°. — Dihydroprotolichesterinsäure aus I durch katalyt. Hydrierung mit einem ADAMS Pt-Katalysator, F. 99 bis 100°. — Cysteinderiv. von I,  $C_{22}H_{39}O_6NS$ , aus I, Cysteinhydrochlorid u. verd.  $NaHCO_3$ -Lsg., F. 185—188° (Zers.) aus Alkohol. — Weiter wurden folgende Abarten nebeneinander Formel hergestellt, teilweise mit dem Homologen des Äthylenoxyds.  $R' = H$ ,  $R = C_{10}H_{21}$ ; F. 75—77°. —  $R' = H$ ,  $R = C_{13}H_{27}$ ; F. 78—79°. —  $R' = H$ ,  $R = C_{15}H_{31}$ ; F. 69—70°. —  $R' = H$ ,  $R = C_{17}H_{35}$ ; F. 82—83°. —  $R' = CH_3$ ,  $R = C_{14}H_{29}$ ; F. 64—67°. —  $R' = H$ ,  $R = C_{16}H_{33}$ ; F. 80—82°. —  $R' = CH_3$ ,  $R = C_{16}H_{33}$ ; F. 60—63°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3724—26. Nov. 1948. N. Y; Rensselaer, Sterling-Winthrop Res. Inst.)

BECKER. 4610

Joseph W. Jailer, Charles G. Zubrod, Morris Rosenfeld und James A. Shannon, *Einfluß von Acidose und Anoxie auf die „Quinacrine“ und „Chloroquine“-Konzentration im Blut*. „Quinacrine“ (I = Atebrin) u. „Chloroquine“ (II = Chlorochin?) wurden mittels Nagenosonde an Hunde verabfolgt. Acidose u. Anoxie wurden mittels der üblichen Tracheal-Meth. ( $CO_2$  u.  $O_2$ -Zufuhr mittels Spirometer über Trachealkanüle) hervorgerufen. — I. u. II-Best., Prinzip vgl. BRODIE u. UDENFRIEND, C. 1945. I. 828. — Durch eine Acidose im Ausmaße einer Blut- $p_{HII}$ -Senkung von 7,4 auf 6,9 wurde die I- u. II-Konz. im Blutplasma u. Erythrocyten verdoppelt, während sie in Geweben u. Leukozyten innerhalb der Fehlergrenzen gleichzeitig unverändert blieb, woraus Vff. schließen, daß eine Acidose die Verteilung von Drogen zwischen Geweben u. Plasma verändert. Bei einer mäßigen Anoxie ließen sich keine Veränderungen nachweisen. Bei schwerer Asphyxie ergab die Kombination von hoher Anoxie u. starker Acidose einen sehr starken Anstieg des I- u. II-Spiegels im Plasma u. Erythrocyten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 92. 345—51. März 1948. New York, Univ., Goldwater Mem.-Hospital, u. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Dep. of Pharmacol. and Exp. Therapy.)

BASFELD. 4610

Franz Koch (unter Mitarbeit von Gerhard Luttermann), *Über allergene Wirkung von Sulfonamiden*. Die früher (C. 1948. I. 729) geäußerte Vermutung, daß durch Sulfonamide (Sa.) sensibilisierte Personen es für lange Zeit bleiben, konnte bestätigt werden; in einem Fall hatte die Überempfindlichkeit über 4 Jahre angehalten. Sensibili-

sierend wirken in erster Linie *Marjanil-B* u. *Marjanil*, etwas schwächer *Sulfanilamid*, wesentlich schwächer *Marbadal*, überhaupt nicht *Badional*. Eine derartige, durch äußere Anwendung der Sa. erworbene Überempfindlichkeit kann auch eine Überempfindlichkeit gegen perorale Gaben zur Folge haben, wobei in diesen Fällen ein Exanthem auch durch ein von dem sensibilisierenden Marfanil verschied. Sa. ausgelöst werden kann. Es gelang, die Überempfindlichkeit durch den PRAUSNITZ-KÜSTNERSCHEN Vers. auf Gesunde passiv zu übertragen. Wurde Serum von Personen mit einem Sa.-Exanthem n. Personen injiziert, so konnte bei diesen durch Injektion von 0,1 cm<sup>3</sup> Prosontil rubrum (1:5000) eine deutliche Haut-Rk. erzeugt werden. (Arch. Dermatologie Syphilis 187. 213—23. 1948. Wuppertal-Elberfeld, Städt. Hautklinik.)

A. HEUSNER. 4610

E. A. Bell, Wesley Cocker und R. A. Q. O'Meara, *Wirkungsweise von Sulfonamid-derivaten*. Vff. haben die Arbeit von O'MEARA u. Mitarbeitern (Nature [London] 154. [1944.] 796 u. Lancet 1947. 747) wiederholt u. die Kondensationsprodd. aus Reducton mit p-Aminobenzoesäure, Sulfanilamid, Sulfathiazol, Sulfapyridin, Sulfamezathin u. p,p'-Diaminodiphenylsulfon näher untersucht u. festgestellt, daß sie monohydratisierte Anile des Typs  $\text{CH}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}\cdot\text{H}_2\text{O}$  sind, u. bestätigen damit die Angabe von ANGLER u. Mitarbeitern (C. 1948. II. 739), soweit sie p-Aminobenzoesäurederiv. betreffen. Das Hydratations-W. wird bei 100° im Exsikkator entfernt u. beim Stehen an der Luft wieder aufgenommen. Im Hinblick auf die Kondensation von Reducton-p-aminobenzoesäure mit 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin durch FORREST u. WALKER (Nature [London] 161. [1948.] 721) teilen Vff. noch mit, daß sie Reducton p-aminobenzoesäure mit Harnstoff kondensierten. (Lancet 254. 924. 12/6. 1948. Dublin, Univ., Chem. Labor. and School of Pathology, Trinity College.)

KRAUSS. 4610

W. Tzschacher, *Kann man Viruserkrankungen durch chemische Mittel wirksam beeinflussen?* Vf. teilt einige Fälle mit, wo Chemotherapeutica eine günstige Beeinflussung von Viruskrankheiten erreichten, wenn es sich auch wohl nicht um eine spezif. Wrkg. handelt. Bei Maul- u. Klauenseuche bewährte sich *Mitisol*, das als wirksames Agenz Terpene u. Campher enthält, bei Staupe *Staupe Tropfen 1948*, die  $\text{CH}_2\text{O}$  im Tierkörper abspalten. (Tierärztl. Umschau 3. 396—98. Dez. 1948.) WIEDEMANN. 4610

Walter Kikuth, *Über die Sulfonamidbehandlung der Virusinfektionen*. Die von ROSENTHAL, WOOLEY u. BAUER (*Choriomeningitis*), CLIMENKO, CROSSLEY u. NORTHEY (*Influenza*), DOCHEZ u. SLANETZ (*Hundestaupe*) u. LEVADITI u. VAISMAN (*Herpes-Infektion*) mit Sulfonamidbehandlung erzielten Erfolge sind nicht reproduzierbar. Experimentell u. klin. einwandfrei belegt ist zur Zeit nur die Heilwrkg. von *Prontalbin*, *Rubiazol*, *Uliron*, *Sulfapyridin* u. a. bei *Lymphogranuloma inguinale* u. die Wrkg. einer Azoverb. aus 2-Acetyl-amino-8-naphthol-3.6-disulfonsäure u. diazotiertem Sulfapyridin (Vers.-Name B 1034), sowie des Sulfapyrimidins auf die durch trachomergerähnliche Viren (GÖNNERT) in Mäusen hervorgerufene *Bronchopneumonie*, deren Beeinflussbarkeit mit der des im Tiervers. nicht reproduzierbaren *Trachoms* übereinzustimmen scheint. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946 43. 273—76. Dez. 1948. Wuppertal-Elberfeld, Bayer-Forschungstätten.)

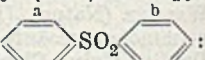
C. O. LAUSCHT. 4610

—, *Sulfonamidkombinationen und allergische Reaktion*. Siehe LEHR, 2443. C. 1948. (Brit. med. J. 1948. 563—64. 13/9. 1948.)

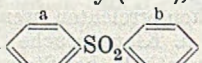
LANGECKER. 4610

E. Hoggarth und A. R. Martin, *Untersuchungen über die Chemotherapie der Tuberkulose*. I. Mitt. *Sulfone*. Geprüft wird die Wachstumshemmung von Kulturen von *Mycobacterium tuberculosis* durch verschied. der Nährfl. zugesetzte Konz. folgender Sulfone. I. *Phenylsulfone*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{R}$ : R = Phenyl (1645), p-Tolyl (2651), 4-Diphenyl (2653),  $\alpha$ -Naphthyl (2692),  $\beta$ -Naphthyl (2693), Cyclopentyl (2763), Cyclohexyl (2671). — *p-Tolylsulfone*  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}$ : R = p-Tolyl (2599), 4-Diphenyl (2601),  $\alpha$ -Naphthyl (2624),  $\beta$ -Naphthyl (2625), Cyclopentyl (2603), Cyclohexyl (2602), 4-Methylcyclohexyl (3113). — *Diphenylsulfone*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}$ : R = 4-Diphenyl (2600),  $\alpha$ -Naphthyl (2626),  $\beta$ -Naphthyl (2620), Cyclopentyl (2627), Cyclohexyl (2617). —  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Naphthylsulfone*  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{R}$ : R = ( $\alpha$ )-Cyclopentyl (2628), ( $\alpha$ )-Cyclohexyl (2618), ( $\beta$ )-Cyclopentyl (2621), ( $\beta$ )-Cyclohexyl (2619). — *Dicycloalkylsulfone*  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{R}$ : R = Cyclopentyl (2747), Cyclohexyl (2723). — II. *Phenylalkylsulfone*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{R}$ : R = Methyl (2892), Äthyl (2891), n-Propyl (2760), Isopropyl (2758), n-Butyl (2845), Isobutyl (2846), 1-Methylpropyl (2842), n-Amyl (2849), Isoamyl (2952), 2-Methylbutyl (2839), n-Hexyl (2843), 4-Methylamyl (2860), n-Heptyl (2672), n-Octyl (2844), n-Dodecyl (2967). — III. *p-Tolylalkylsulfone*  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}$ : R = Methyl (2988), n-Propyl (2759), Isopropyl (2764), n-Amyl (3001), n-Heptyl (2650), n-Dodecyl (2673). — *p-n-Butylphenylalkylsulfone* n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>R: R = Methyl (3403), n-Propyl (3404), n-Amyl (3405), Isoamyl (3817), n-Heptyl (3406). — IV.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Naphthylalkylsulfone*

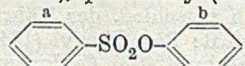
C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>R: R = (α)n-Propyl (2840), (α)n-Heptyl (2654), (β)n-Heptyl (2652). — V. *Diälylsulfone* RSO<sub>2</sub>R': R, R' = Cyclopentyl, n-Heptyl (2858), Cyclohexyl, n-Propyl (2762), Cyclohexyl, n-Heptyl (2722), Cyclohexyl, n-Dodecyl (2761), n-Heptyl (2942). — VI. *p-Aminophenylalkylsulfone* NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>R: R = Methyl (3134), n-Propyl (3373), Isopropyl (5505), n-Amyl (1080), Isoamyl (3808), 2-Methylbutyl (3914), Cyclopentyl (3910), n-Heptyl (3082). — VII. *p-Alkyl-m-aminophenylalkylsulfone* R·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)SO<sub>2</sub>R': R = R' = Methyl (3631), R = Methyl, R' = n-Propyl (3630), R = Methyl, R' = n-Amyl (3622), R = Methyl, R' = n-Heptyl (2972), R = n-Butyl, R' = n-Propyl (3558), R = n-Butyl, R' = n-Amyl (3664), R = n-Butyl, R' = Isoamyl (3889). — VIII. *p-β-Diäthylaminoäthylaminophenylalkylsulfone* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>R: R = Methyl (3160), n-Amyl (3114), n-Heptyl (3110). — IX. *Anisylalkylsulfone* CH<sub>3</sub>O C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>R; o-Methoxyverb.: R = Methyl (3717), n-Propyl (3718), n-Amyl (3721), n-Heptyl (3722); m-Methoxyverb.: R = Methyl (3740), n-Propyl (3739), n-Amyl (3804); p-Methoxyverb.: R = Methyl (3458), n-Propyl (3459), n-Amyl (3479), Isoamyl (3938), n-Heptyl (3209). — X. *p-Alkoxyphenylalkylsulfone* RO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>R': R = n-Propyl, R' = Methyl (3465), R = n-Propyl, R' = n-Propyl (3486), R = n-Propyl, R' = n-Amyl (3520), R = n-Amyl, R' = n-Amyl (3522). — XI. *Oxyphenylalkylsulfone* HO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>R: p-Oxy: R = Methyl (3460), n-Propyl (3478), n-Amyl (3494); o-Oxy: R = n-Amyl (3745); m-Oxy: R = n-Amyl (3805). — XII. *Dimethoxyphenylalkylsulfone* (OCH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>—SO<sub>2</sub>R; 2,4-Dimethoxyverb.: R = Methyl (4031), n-Propyl (4092), n-Amyl (3896); 2,5-Dimethoxyverb.: R = Methyl (4032), n-Propyl

(4093), n-Amyl (3895). — XIII. *4-Aminodiphenylsulfone* NH<sub>2</sub>:

Substituenten im Ring b: keine (2269), p-Methyl (2630), p-Methoxy (3385), p-Chlor (4577), p-Oxy (3521), p-β-Diäthylaminoäthylamino (5405), 2,4-Dimethoxy (3239), 3,5-Dimethoxy (3624), 2,4-Dioxy (4286), 2,5-Dioxy (2790), 2,5-Dioxy (3686), p-Amino

(371). — XIV. *Gemischte Diphenylsulfone* : Substituenten in Ring a

u. b: o-Amino, p-Methoxy (3384), o-Amino, p-Oxy (3535), 3,4-Dimethoxy, keine (4326), p-Methoxy, p-Methoxy (3336), 2,4-Dimethoxy, keine (3236), 2,4-Dimethoxy, p-Methoxy (3491), p-Oxy, p-Oxy (3335), 2,4-Dioxy, keine (3402), 2,4-Dioxy, p-Oxy (3537), 2,4-Dimethoxy, p-Chlor (3441), 2,4-Dioxy, p-Chlor (3551), p-Chlor, p-Chlor (3433). — XV. *Heteroarylphenylsulfone* R—SO<sub>2</sub>R': R = 8-Chinolyl, R' = Phenyl (2719), R = 6-Chinolyl, R' = Phenyl (2745), R = 8-Chinolyl, R' = p-Tolyl (2695), R = 6-Chinolyl, R' = p-Tolyl (2694), R = 5-(2-Aminothiazyl), R' = p-Aminophenyl (4879), R = 5-(2-Aminothiazyl), R' = p-Tolyl (5163), R = 5-(2-Amino-4-methylthiazyl), R' = p-Aminophenyl (5106), R = 5-(2-Amino-4-methylthiazyl), R' = p-Chlorphenyl (5445). — XVI. *Phenylalkansulfonate* R—SO<sub>2</sub>OR': R = Methyl, R' = p-Anisyl (4033); R = Methyl, R' = p-Oxyphenyl (4161); R = n-Amyl, R' = m-Anisyl (3723); R = n-Amyl, R' = p-Anisyl (3744); R = n-Amyl, R' = m-Oxyphenyl (3737); R = n-Amyl, R' = p-Oxyphenyl (3783); R = Isoamyl, R' = p-Oxyphenyl (3983); R = Isoamyl, R' = p-Aminophenyl (4088). — XVII. *p-Aminophenylbenzolsulfonate*: Substituenten am Bz-Ring: keine (3898), o-Amino (3997), m-Amino (4089), p-Amino (3998), p-Methoxy (3616), m-Oxy (4409), p-Oxy (4590), p-Chlor (4587); *R-Phenyl-p-aminobenzolsulfonate*: R = m-Amino (4090), o-Amino (4315), p-Methoxy (4144), p-Chlor (4197). — XVIII.

*Gemischte Phenylbenzolsulfonate* : Substituenten am Ring a,

Substituenten am Ring b: keine, m-Methoxy (4211), keine, o-Oxy (3233), m-Amino, o-Amino (4091), o-Amino, o-Amino (4314), m-Amino, o-Methoxy (3617), m-Amino, m-Methoxy (3899), m-Amino, p-Methoxy (4099), p-Methoxy, o-Amino (4142), p-Methoxy, m-Amino (4143), p-Methoxy, m-Methoxy (3900), p-Chlor, m-Methoxy (3901). — XIX. *N-Alkylbenzolsulfonamide* R—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>N(R'R''): R = Methyl: R' = n-Butyl, R'' = H (2831), R' = Amyl, R'' = H (2985), R' = n-Heptyl, R'' = H (2984), R' = R'' = Äthyl (2829), R' = R'' = Pentamethylen (2827), R' = n-Amyl, R'' = Methyl (2990), R' = n-Butyl, R'' = n-Propyl (2836), R' = n-Heptyl, R'' = Methyl (2992), R' = Diäthylaminoäthyl, R'' = Äthyl (4682), R = Amino: R' = R'' = Äthyl (4735), R' = Amyl, R'' = H (3241), R' = Diäthylaminoäthyl, R'' = Äthyl (4730). — XX. *Phenylbenzolsulfonamide* R—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R': R = Amino, R' = H (2480), R = R' = H (6419), R = Methyl, R' = H (6418), R = H, R' = Methyl (6420), R = Methyl, R' = Methoxy (6417), R = Methyl, R' = Chlor (6416). — Eine hohe in-vitro-Aktivität zeigen die folgenden Verbindungen: 3938 (IX); 371, 4286, 5405 (XIII);

4879, 5106, 5445 (XV); 3983 (XVI); 4197, 4409 (XVII); 3901 (XVIII); 2985 (XIX); 6416 (XX). Von diesen erwiesen sich nur 371 u. 4879 wirksam bei der Prüfung an Mäusen, die mit *Mycobact. tubercul.* intravenös infiziert worden waren, bei oraler Verabreichung 2mal tägl. über 5—14 Tage. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 146—52. Juni 1948. Manchester 9, Imp. Chemic. Ind. Ltd.) ALBERTY. 4610

E. Hoggarth, A. R. Martin und E. H. P. Young, *Untersuchungen über die Chemotherapie der Tuberkulose*. 2. Mitt. *Sulfonamide*. (1. vgl. vorst. Ref.) Mit zunehmender Größe der Alkoxysubstituenten nimmt die invitro Aktivität von einer Reihe von 2-Sulfanilamido-4.6-dialkoxy-pyrimidinen im Vgl. zum 2-Sulfanilamido-4.6-dimethoxy-pyrimidin zu, die Resorbierbarkeit bei peroraler Verabfolgung an der Maus dagegen ab. An der intravenös infizierten Maus (Meth. siehe 1. Mitt.) bewirkt Behandlung mit der *Di-n-propoxy-* u. der *Diisopropoxy-* Verb. signifikante Verlängerung der Überlebenszeit, jedoch nicht mehr, wenn die Behandlung für 24 Std. ausgesetzt wird. Die butylsubstituierten Verb. werden kaum mehr resorbiert u. sind wirkungslos. Die aufgeführten Substanzen haben keine prakt.-therapeut. Bedeutung. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 153—55. Juni 1948.) ALBERTY. 4610

E. Hoggarth und A. R. Martin, *Untersuchungen über die Chemotherapie der Tuberkulose*. 3. Mitt. *Antimalariaverbindungen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Derivv. der 2-Arylamino-4-dialkylaminoalkylamino-6-methylpyrimidin-Gruppe hatten beim Plasmodium gallinaceum-Test an Kücken Anti-Malaria-Wirksamkeit gezeigt. Einige dieser Verb. erwiesen sich in vivo (Meth. s. 1. Mitt.) gleichzeitig antituberkulös wirksam, insbes. das 2-p-Chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylamino-6-methylpyrimidin u. das 2-p-Chloranilino-4-δ-diäthylamino-α-methylbutylamino-6-methylpyrimidin. Die beiden Eigg. sind nicht gleichlaufend. Stark antimalariawirksame Abkömmlinge der verwandten Gruppe des 2-Arylguanidino-4-dialkylamino-6-methylpyrimidins u. N'-Aryl-N<sup>5</sup>-alkylbiquanids beeinflussen die experimentelle Mäusetuberkulose nicht. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 156—59. Juni 1948.) ALBERTY. 4610

E. Hoggarth, A. R. Martin, M. F. C. Palge, M. Scott und E. Young, *Untersuchungen über die Chemotherapie der Tuberkulose*. 4. Mitt. *Diaminomethylpyrimidin und verwandte Verbindungen*. (3. vgl. vorst. Ref.) Das bei der Plasmod. gallinac.-Infektion der Kücken wirksame 2-p-Chloranilino-4-diäthylaminomethylbutylamino-6-methylpyrimidin (I) hatte gleichzeitig eine therapeut. Wirksamkeit bei der exper. Tbc. der weißen Maus gezeigt (3. vgl. vorst. Ref.). Es werden mit gleicher Meth. wie in den vorausgegangenen Mitt. insgesamt 110 verwandte Verb. untersucht. Das Grundskelett von I wurde in folgender Weise abgewandelt: 1) Veränderungen am Arylrest, 2) am aliphat. Rest, 3) Arylrest u. Alkylrest, 4) Substitution in 5-Stellung am Pyrimidinkern, 6) strukturisomere Verb. vom Typ a) 4-Arylamino-6-aminoalkylamino-2-methylpyrimidin, b) 4-Arylamino-2-aminoalkylamino-6-methylpyrimidin, 6) Ersatz der Iminobindung zwischen Aryl- u. Pyrimidylkern durch S oder O. Keine der Verb. zeigte größere Wirksamkeit als I. Für die Anti-Tbc.-Wrkg. an der Maus muß eine Aminogruppe des Diaminomethylpyrimidinkerns substituiert sein durch einen Arylrest vorzugsweise in p-Stellung, die andere Aminogruppe durch einen bas. Alkylrest. Substitution am Pyrimidylkern in 5-Stellung hat einen negativen Effekt, ausgenommen für CH<sub>3</sub>. Die wesentlichsten Strukturerefordernisse für eine Antimalariawirksamkeit sind ähnlich aber nicht identisch. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 160—62. Juni 1948.)

ALBERTY. 4610

George Brownlee, A. F. Green und M. Woodbine, *Sulphetrone: Ein Chemotherapeuticum gegen Tuberkulose: Pharmakologie und Chemotherapie*. *Sulphetrone* (I) [4.4-Bis-(γ-phenyl-n-propyl-amino)-diphenylsulfon-tetranatriumsulfonat] wurde von Vff. nach verschied. Gesichtspunkten untersucht. Eine genaue tödliche Dosis ließ sich nicht feststellen. Das Blutbild zeigt bei längerdauernder Verabreichung bei Kaninchen Veränderungen im Sinne einer hypochromen Anämie, die durch Fe teilweise günstig beeinflußt werden kann. Eine leicht tox. Wrkg. auf die Schilddrüse ist festzustellen. Die Alkalireserve im Plasma wird erhöht. Jedoch stellt sich mit der Zeit ein Gleichgewicht ein. Auf Blutdruck, glatte Muskulatur, Atmung u. Herz zeigt I keinen Einfluß. Die antibakterielle Wrkg. erstreckt sich bes. auf haemolyt. Streptokokken, jedoch nicht auf Pneumokokken. Es ist anzunehmen, daß die Verss. gegen Tuberkelbazillen erfolgreich verlaufen werden. Wegen der geringen Toxizität wird es auch beim Menschen über längere Zeit gegeben werden können. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 15—28. März 1948. Beckenham, Kent, Wellcome Physiological Research Laboratories.)

BERGER. 4610

George Brownlee und C. R. Kennedy, *Die Behandlung der experimentellen Tuberkulose mit Sulphetrone*. Durch Verss. an Meerschweinchen werden die klin. Wrkkg. von *Sulphetrone* (I) erforscht. Die Überlebensdauer tuberkuloseinfizierter Tiere (durch

bovine u. humane Stämme), die mit I behandelt wurden, ist deutlich länger als die der Kontrolltiere. Histolog. zeigten sich einwandfrei abgeheilte Tuberkel. Vff. halten auf Grund dieser Verss. I für ein geeignetes Mittel zur Therapie der Tuberkulose, vor allem der progredienten Formen. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 29—36. März 1948. Beckenham, Kent, Wellcome Physiological Research Laboratories.) BERGER. 4610

F. Kohn und Clara D. Cross, *Behandlung lokaler Infektionen mit Diamidinen*. Bei Freiheit von unangenehmen Reizen u. Giftwrkg. auf den menschlichen Organismus erwiesen sich in 30 Fällen 2,2'-Dibrom-4,4-diamidin- $\alpha,\gamma$ -diphenoxypropan (I) („Dibrompropamidin“, M & B 1270) u. 2-Jod-4,4'-diamidin- $\alpha,\delta$ -diphenoxyhexan (II) („Jodoheexamidin“, M & B 1314) bes. als Wundstreupulver, aber auch in Salbenform oder 1—5%ig. in Carbowachs-, Propylenglykol-W. bei Infektionen mit *Bact. coli*, *Ps. pyrocyanea*, *Staphylococcus aureus*, hämolyt. Streptococcen wirksam, auch in Fällen, wo die Staphylococcen penicillinresistent waren oder Sulfonamide versagten. Wo I versagte war II zuweilen noch wirksam. Die Wunden waren oft nach 48—72 Std. steril. Die vielseitige Wrkg. wird mit der Störung des oxydativen Stoffwechsels gewisser Bacillen durch Diamidine, wie Propamidin, erklärt. I u. II sollen ähnlich wie Sulfonamide u. Penicillin angewandt werden. (Lancet 255. 647—51. 23/10. 1948. Bath, St. Martin's Hosp.)  
DU MONT. 4610

G. Bargellini und E. del Pianto, *Über die Erregung der bakteriostatischen Aktivität des 2-Mercaptobenzothiazols und seiner Derivate durch die Buntischen Salze (Salze des Äthylesters der Thioschwefelsäure). Äthylchiosulfat (I)*, das für sich allein keine Wrkg. auf die Entw. des *Staphylococcus aureus* hat, erregt in beachtlichem Grade die bakteriostat. Aktivität des 2-Mercaptobenzothiazols in etwas geringerem Grade die des 6-Nitro-2-mercaptobenzothiazols u. in unbedeutendem Maße die des 6-Amino-2-mercaptobenzothiazols. Diese Wrkg. erhöhte sich, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, mit der Menge des vorhandenen I. Sie zeigt sich auch gegenüber der bakteriellen Entwicklung. Eine Wrkg. zeigen auch andere BUNTISCHE Salze, wie *Natriumacetothiosulfat*, *Natriumäthylacetothiosulfat* u. *Natriumbenzylthiosulfat*, dagegen nicht *Natriumthiosulfat*. Die Wrkg. der BUNTISCHEN Salze bleibt gegenüber dem Penicillin, Streptomycin u. einigen untersuchten Chinonen (Temochinon u. Phenathrenchinon) aus. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 21—5. Jan. 1948. Rom, Labor. f. organ. Chemie des Chem. Inst. d. Univ.)  
FÖRSTER. 4610

Hans Martin, *Das Salvarsan-Rheumatoid und seine Zugehörigkeit zu den salvarsan-allergischen Frühschäden*. Das Salvarsan-(I)-Rheumatoid ist bisher vorwiegend als HERXHEIMERSCHE Rk., als direkte Toxikose oder als eine durch Medikamentenzerfallsprodd. in der Leber ausgelöste, von der Leber ausgehende Erkrankung angesehen worden. Auf Grund eigener u. zitierter Beobachtungen anderer wird demgegenüber bemerkt: Der eigenartig flüchtige Ablauf der Anfangerscheinungen, der günstige therapeut. Effekt von (allg. anti-allerg. wirksamen) Ca-Injektionen sowie das streng an die I-Injektion gebundene Auftreten der Erscheinungen sprechen dafür, daß diese Frühschäden weniger durch die tox. Komponente des I als durch die allerg. Rk.-Lage des behandelten Organismus hervorgerufen wurden. In der Kette der I-Frühschäden, zu denen in der Mehrzahl der Fälle auch der I-Ikterus u. die I-Dermatitis u. vielleicht auch andere I-bedingte Nebenwrkkg. gehören, ist demnach das I-Rheumatoid nur ein Glied, das sich zwanglos in den Begriff der I-allerg. bedingten Erscheinungen einordnen läßt. Für den allerg. Charakter spricht auch die Tatsache, daß das I-Rheumatoid vor allen Dingen in Zeiten der Nahrungsmittel-(Aminosäuren)-Not auftritt, wobei ja bekannt ist, daß Aminosäurenmangel die Allergiebereitschaft hebt. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 5. 339—45. 15/10. 1948. Pirmasens, Rheinpf.)  
C. O. LAUBSCHAT. 4610

Robert Journoud, *Akute postarsenobenzolische Purpura*. Bericht über einen Fall heftiger akuter Purpura, die innerhalb 6 Std. bei einem Kind von 6 Jahren zum Tod durch Gehirnhauthämorrhogie führte. Die Erkrankung trat nach intramuskulären Injektionen von *Sulfarsenol* in der Gesamtdosis von 1,44 g (in Einzeldosen von 0,02 g bis 0,3 g) ein. (Presse méd. 56. 633. 11/9. 1948. Saumur.)  
KUNZMANN. 4610

Crighton Bramwell, *Subakute bakterielle Endocarditis*. Behandlungsschema: 4 Wochen täglich 500 000 O. E. nicht bes. gereinigtes *Hancelspenicillin* (I) auf 3 Std. intramuskuläre Injektionen verteilt. Dauertropfinfusion ist wegen Schmerzhaftigkeit u. Temp.-Anstieg unzweckmäßig; Unterschreitung obiger Dosis u. Behandlungsdauer stellt den Behandlungserfolg in Frage. — Von 33 Patienten blieben 18 am Leben. Hiervon sind 15 zwei Jahre nach Beendigung der Behandlung beschwerdefrei; 2 erhielten Reinfektionen. In der Mehrzahl der Fälle wurde *Str. viridans* festgestellt. Unter 52 Fällen waren 44 in der 1., 5 in der 2. u. 1 in der 3. Blutkultur positiv. — Rechtzeitige Erfassung u. Behandlung berechtigen zu günstiger Prognose. Liegt der Infekt

länger als 10 Wochen zurück, so ist der Behandlungserfolg in Frage gestellt. Wegen der Schwierigkeit rechtzeitiger Diagnosestellung sollten deshalb in allen suspekten Fällen mit ungeklärter Pyrexie u. assoziierten Herzanomalien Blutkulturen angelegt werden. Entscheidend für den Erfolg sind unverkennbar ein vor der Infektion vorhandener u. während der Behandlung aufrecht zu erhaltender guter Ernährungszustand. Eine feste Beziehung zwischen der in vitro-Empfindlichkeit der Erreger u. der I-Heilungsdosis scheint nicht zu bestehen; das angegebene Behandlungsschema ist daher nach Dosis u. Dauer den jeweiligen Verhältnissen anzupassen. (Lancet 255. 481—84. 25/9. 1948. Manchester, Univ.) C. O. LAUBSCHAT. 4611

M. J. Meynell, *Subakute, bakterielle Endocarditis*. In Erwiderung auf die Arbeit von BRAMWELL (vgl. vorst. Ref.) wird bemerkt: Die eigenartige Beziehungslosigkeit zwischen in vitro Empfindlichkeit der Erreger u. Höhe der Dosierung ist offenbar auf die jeweils verschied. Krankheitsdauer zurückzuführen, d. h. den hierdurch bedingten Umfang der Infektion u. die Menge der gebildeten Phagozyten u. Antikörper. (Lancet 255. 589. 9/10. 1948. Birmingham, England, General Hosp.) C. O. LAUBSCHAT. 4611

I. Arneht, *Qualitative Befunde im Blute und im Gonorrhoeiter bei der Penicillin- und Sulfonamidtherapie*. (Arch. Dermatol. Syphilis 187. 360—63. 1948. Münster i. Westf.) C. O. LAUBSCHAT. 4611

S. Rowlands, D. Rowley und H. C. Stewart, *Absorptions- und Ausscheidungsstudien mit radioaktivem Penicillin*. Berichte über Tiervers. (urethansierte Katzen) mit die radioakt. Isotope <sup>35</sup>S enthaltendem Penicillin (I). Nach intramuskulärer Injektion wird kein I im Körper zurückgehalten, sondern restlos mit dem Harn ausgeschieden. Die Differenz zwischen der eingegebenen u. der durch den Harn ausgeschiedenen, biol. nachweisbaren I-Menge entfällt auf inaktiviertes u. abgebautes I. Nach oraler I-Applikation dagegen wird ein großer Teil (in einem Falle 50%) in den verschied. Abschnitten des Darmes zurückgehalten, wo es nicht resorbiert werden kann. Das nach oraler I-Applikation resorbierte I verhält sich wie das intramuskulär applizierte. (Lancet 255. 493—95. 25/9. 1948. London, St. Mary's Hosp., Med. School.) C. O. LAUBSCHAT. 4611

Th. Redl, *Die Gonoblenorrhöebehandlung bei Neugeborenen an der II. Universitäts-Augenklinik in Wien*. Nach einem kurzen Hinweis auf die bisher üblichen Behandlungsmethoden (Milchinjektion, Sulfonamide u. örtliche Behandlung) berichtet Vf. über die Erfahrungen mit Penicillinlsgg., die in verschied. Konz. u. mit wechselnder Behandlungsdauer in den Bindehautsack eingetropt wurden. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Lsg. von 500 OE./cm<sup>3</sup> erzielt. Bei Lsgg. von 1000 OE./cm<sup>3</sup> wurden starke Reizwrgg. auf die Bindehaut beobachtet. In 32 von 37 Fällen konnte mit dieser Meth. bereits nach 4—10 Std. Keimfreiheit erzielt werden. Bei einigen Patienten, die nach 12std. Behandlung noch Gonococcen aufwiesen, konnte durch subkonjunktivale Injektionen Heilung erreicht werden. (Klin. Monatsbl. Augenheilkunde, augenärztl. Fortbild. 113. 353—62. 1948. Wien, Univ., II. Augenklinik.) HILDEGARD BAGANZ. 4611

—, *Penicillinbehandlung der Diphtherie*. Von 284 untersuchten Stämmen zeigten 127 starke, 62 mittlere u. 95 geringe Penicillin-(I)-Empfindlichkeit. Der vergleichsweise aus Diphtheriebazillen- u. Staphylococccen-I-Empfindlichkeit gebildete Quotient betrug in 120 Fällen 2, in 60 Fällen weniger, in 99 Fällen mehr. Der Grenzwert von 10 wurde in 2 Fällen erreicht. Resistenzerscheinungen nach I-Behandlung konnten in keinem Fall beobachtet werden. Die Behandlung akuter Fälle bestand neben Applikation von Antitoxin in 4tägig., nur tagsüber gegebenen intramuskulären Injektionen von 60 000 OE. I (Tagestotaldosis 240 000 O.E.). Kinder bis zu 4 Jahren erhielten  $\frac{1}{3}$ , solche bis zu 10 Jahren  $\frac{2}{3}$ , Kinder über 10 Jahre volle Erwachsenenendosis. Bei derart durchgeführter 3tägiger Behandlung waren von 37 Fällen 26, bei 6tägiger Behandlung von 28 Fällen 23 vier Tage nach Beendigung der Behandlung erregerfrei. Behandlung von zum Teil nicht akut erkrankten Bazillenträgern, die wenigstens 6 Wochen Bazillenträger waren, zeigten unter 31 Fällen lediglich 13 Erfolge. Offenbar ist es bedeutsam leichter, einen akuten Fall zu kupieren, als einen persistenten auszuheilen. (Lancet 255. 517—19. 2/10. 1948.) C. O. LAUBSCHAT. 4611

J. Watson, *Penicillin, Bienenwachs und Allergie*. Beschreibung von Allergiefällen nach Penicillininjektionen in Wachsölemulsionen. In einem Fall war Penicillinempfindlichkeit vorhanden, im anderen eine solche gegen Bestandteile des Bienenwachses. (Brit. med. J. 1948 I. 601. 27/3.) KUNZMANN. 4611

J. F. L. Walley, *Ernste Reaktion nach Penicillin*. Bericht über einen Fall, bei dem 14 Tage nach der ersten Injektion von 100 000 Einheiten, der in den nächsten Tagen noch mehrere Injektionen von der gleichen Menge folgten, eine stark juckende Urticaria auftrat. Nach Benadrylgaben Fieber. Ephedrin war wirkungslos. Nach 8 Tagen trat Besserung ein. (Brit. med. J. 1948 I. 150. 24/1.) KUNZMANN. 4611

Mark Welsh, Peter H. Langer, Robert L. Burkhart und Charles R. Schroeder, *Penicillin-Blut- und Milchkonzentrationen bei der normalen Kuh nach parentaraler Verabreichung*. Bericht über subcutane Verabreichung von amorphem *Na-Penicillin* (I), insgesamt 16,25 · 10<sup>6</sup> Einheiten, bzw. krist. *Na-I-G*, 17,25 Einheiten an je eine gesunde Kuh. Milch- u. Blutentnahmen über 30 Std. ergaben, daß I vom Blut in die Milch diffundiert, die Höhe des I-Spiegels der Milch hängt von der Höhe der I-Einzeldosis ab, meßbare Werte wurden nur bei anhaltend hoher I-Konz. im Blut gefunden. Die I-Gesamtdosis ist für den I-Milchspiegel von untergeordneter Bedeutung. (Science [New York] 108. 185—87. 20/8. 1948. Pearl River, N. Y., American Cyanamid Co., Lederle Labor. Div.) DOSSMANN. 4611

Henri Isler, *Beitrag zum Ferrisalz des Penicillins (Ferricillin)*. In Labor.-Vers. ergab sich für Ferricillin (I) (Herst. nicht angegeben), dem Ferrisalz des Penicillins, Wirksamkeit *in vitro* u. *in vivo*. Mit I behandelte Tiere, die mit Pneumococcen infiziert wurden, lebten länger als bei der Behandlung mit Penicillin, u. im Blute wurde nach I länger Penicillin gefunden. Beim Menschen wird nach der Injektion von I länger Penicillin im Harn gefunden. 69 Fälle von klin. mit I behandelten Fällen von Blennorrhagie zeigten bei Anwendung einer Dosis mit 100000 U.O. intramuskulär in öligem Lsg. günstige Ergebnisse. Auch bei anderen Penicillinindikationen wurden günstige Wrkgeg. erzielt. I zeigt Depoteigenschaft. (Schweiz. med. Wschr. 78. 1202—08. 11/12. 1948. Genève, Univ., Labor. de la Clin. Dermatol.) KUNZMANN. 4611

R. B. Hunter und W. M. Wilson (unter Mitarbeit von James Dick), *Über die Wirkung von Caronamid auf den Blut-Penicillinspiegel beim Mann*. Die erstmalig von BEYER (Science [New York] 105. [1947.] 94 u. BEYER u. Mitarbeitern, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. [1947.] 272) gemachten Angaben werden bestätigt. Caronamid (I) vermag durch Hemmung des für Penicillin (II) spezif. Ausscheidungsmechanismus der Nieren (vgl. *in vitro*-Hemmung der Tyramin-Desaminierung durch Ephedrin) die Ausscheidung von intramuskulär in Einzeldosen oder kontinuierlich gegebenem II bedeutsam zu verzögern. Sowohl die Spitzen- als auch End-II-Bluttiter liegen bei gleichzeitiger I-Applikation höher als ohne I. Zur Erzielung befriedigender Resultate muß I schon 24 Std. vor II-Applikation in täglichen Totaldosen von etwa 24 g u. dann fortlaufend alle 3 Std. 3 g oral verabreicht werden. Der I-Bluttiter soll etwa 20—30 mg% betragen. Um die umständliche I-Titerprüfung zu umgehen, empfiehlt es sich, von Zeit zu Zeit Phenolsulfonphthalein als Testfarbstoff einzugeben, dessen Ausscheidung in gleicher Weise wie die des II erfolgt u. einen sicheren Anhalt für die I-Dosierung gibt. Der überaus günstige I-Effekt auf die Ausscheidungshemmung von oral gegebenem II läßt vermuten, daß I nicht allein die Nierenausscheidung zu hemmen, sondern darüber hinaus der II-Zerstörung im Verdauungstraktus vorzubeugen vermag. Ungeachtet der offenbar guten I-Verträglichkeit stimmt es bedenklich, daß nach I-Eingabe mit u. ohne II eine FEHLING u. BENEDIKT-Reagens reduzierende Substanz im Harn nachgewiesen werden konnte, vermutlich eine Pentose, deren Bldg. auf den durch I gestörten Zellstoffwechsel zurückgeführt werden muß. Bevor daher die Harmlosigkeit von I nicht völlig erwiesen ist, sollte es nur in dringlichen Fällen angewandt werden. (Lancet 255. 601—04. 16/10. 1948. Edinburgh, Univ. and Clinical Labor.) C. O. LAUBSCHAT. 4611

Albert O. Seeler, Harvey Shields Collins und Maxwell Finland, (unter Mitarbeit von Clare Wilcox und Paul F. Frank). *Über die Wirkung von peroral gegebenem Caronamid auf die nach intramuskulärer Verabreichung hoher Penicillindosen gemessenen Blutspiegel*. Caronamid-(I) ist ein diesbezgl. erstmalig von BEYER (Science [New York] 105. [1947.] 94) geprüftes 4'-Carboxyphenylmethansulfonanilid. Seine protahierende Wrkgeg. ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß bei älteren Personen die Penicillin-(II)-Ausscheidung generell langsamer als bei jüngeren erfolgt, bei Männern über u. unter 60 Jahren merkbar verschieden. In der Zeit 12 Std. vor u. 24 Std. nach intramuskulärer Applikation von 1 Million O. E. II in 4std. Abstand gegebenes I (Männer über 60 Jahre 2 g, Männer unter 60 Jahre 4 g) ergab folgende Ergebnisse: Bei Männern über 60 war der nach 1 Std. gemessene Durchschnittswert (20,60 O. E./cm<sup>3</sup>) 2mal, der nach 6 Std. gemessene Wert (7,46 O. E./cm<sup>3</sup>) 10mal, der nach 12 Std. gemessene Wert (2,5 O. E./cm<sup>3</sup>) 20mal so hoch als der ohne I erreichte. Im Gegensatz zur I-freien Vers.-Serie wurden in der anderen nach 18 u. 24 Std. noch 0,56 u. 0,16 O. E./cm<sup>3</sup> gemessen. Die bei Männern unter 60 gemessenen Werte unterlagen großen Schwankungen. Der nach 1 Std. gemessene Durchschnittsspitzenwert war 3mal, der nach 4 Std. gemessene Wert 15mal so hoch als der ohne I erreichte. Im Gegensatz zur I-freien Vers.-Serie wurde in der anderen noch nach 8 Std. 0,4, nach 12 Std. 0,1 u. in 50% der Fälle nach 18 Std. 0,3 O. E./cm<sup>3</sup> gemessen. Nach Maßgabe von Blut- u. Urinunterss. konnten keine nachteiligen Nebenerscheinungen durch I aufgedeckt werden. In 4 Fällen ver-



gleichweise geprüftes *Na-Benzolat* zeigte eine weitaus schwächere Wrkg. als I. (2 Tab.). (Amer. J. med. Sci. 216. 241—47. Sept. 1948.) C. O. LAUBSCHAT. 4611

Harvey Shields Collins, Albert O. Seeler und Maxwell Finland, *Über die nach peroral mit und ohne Caronamid verabreichtem Penicillin beobachteten Blutspiegel.* (Vgl. vorst. Ref.) In ausreichender Menge gegeben vermag dieses Caronamid-(I) auch die durch peroral gegebene *Penicillin*-(III) erreichten Blutspiegel zu protahieren, doch ist die Wrkg. längst nicht so ausgeprägt u. gleichmäßig wie bei intramuskulär appliziertem II. Auch hier ist die Wrkg. des I bei Personen über 60 Jahren besser als bei Personen unter 60 Jahren. Dazu ist eine gewisse Proportionalität zwischen I- u. II-Blutspiegeln festzustellen: Personen mit lang anhaltendem I-Spiegel haben auch lang anhaltende II-Spiegel, Offenbar ist die bei peroral gegebenem II beobachtete geringe I-Wrkg. tatsächlich nur z. T. als vermindertes I-Effekt anzusprechen, da bei peroraler II-Applikation individuelle Faktoren, Alter, Acidität der Magensäure, allg. Resorptionsverhältnisse u. a. eine wesentliche Rolle spielen. (Amer. J. med. Sci. 216. 248—57. Sept. 1948.)

C. O. LAUBSCHAT. 4611

F. Kronenberger, *Behandlung des perinephritischen Abszesses mit Penicillin.* Ein perinephrit. Abszeß wurde erfolgreich mit insgesamt 1200000 Einheiten *Penicillin* behandelt. Einzeldosen 20000 Einheiten in 3std. Zwischenräumen. (Lancet 254. 462. 20/3. 1948.)

KUNZMANN. 4611

F. Kronenberger, *Behandlung von perinephritischer Inflammation mit Penicillin.* Vf. bleibt bei seinem Standpunkt, daß in seinem Bericht *Penicillin* eine Infektion des perinephrit. Gewebes geheilt hat. (Lancet 254. 926. 12/6. 1948. London.)

KUNZMANN. 4611

Torben Jersild, *Penicillin bei Scharlachfieber.* 2000 Fälle von Scharlach wurden mit *Penicillin* (intramuskuläre Injektionen von 90000—150000 Einheiten 2mal täglich befreiten Nase u. Rachen innerhalb 48 Std. von hämolyt. Streptococci) behandelt. *Sulfonamide* haben bei Scharlach schwache oder gar keine Wirkung. (Brit. med. J. 1948. I. 318. 14/2. 1948. Kopenhagen, Univ.)

KUNZMANN. 4611

Heinz Egon Kleine-Natrop und Ilse Liedeka, *Untersuchungen zur cyclootropen Wirkung von Penicillininjektionen.* Nach *Penicillin*(Pc.)-Injektionen treten bei etwa einem Drittel aller Frauen Genitalblutungen auf, die als verfrühte, verlängerte u. verstärkte Menstruationsblutungen imponieren. Vff. haben in rund 100 Einzelvers. an Meerschweinchen die cyclootrope Wrkg. des Pc. studiert. Die Versuchstechnik ist prinzipiell folgende: Von jeweils drei infantilen Meerschweinchen aus einem Wurf wird einem *Penicillin*, dem zweiten *Ostroglandol* u. dem dritten *Aqua bident.* gespritzt. Sodann wird im Verlaufe von 84 Std. die Scheidenöffnungs- u. die Scheidenepithelrk. mehrmals untersucht. Z. T. wurde statt *Ostroglandol* auch *Cyren B* verwandt. Das Ergebnis der Unters. war nicht eindeutig. Vff. vermuten, daß die publizierten Genitalblutungen nach Pc.-Injektionen auf Verunreinigungen der Pc.-Präp. beruhen u. zwar im Sinne einer *Ergosterin*wrkg., da in einer ganzen Reihe von *Penicillium*-Oberflächen-Kulturen „erhebliche“ Mengen *Ergosterin* nachweisbar seien, dessen chem. Verwandtschaft mit den *Steroidhormonen* hinreichend bekannt ist. (Klin. Wschr. 26. 244—47. 15/4. 1948. Kiel, Univ. Hautklinik.)

WESSEL. 4611

C. Levaditi und A. Vaisman, *Antiendotoxische Eigenschaften von Penicillin und Streptomycin.* I oder 2 für eine Maus (20 g) tödliche Dosen von *Escherichia coli*-Endotoxin (I) wurden mit 25000 E. *Penicillin G* (II) bzw. 2500 E. *Streptomycin* (III) in vitro gemischt u. nach 4 Std. bei 37° intraperitoneal injiziert. Während gereinigtes II prakt. keine neutralisierende Wrkg. auf I ausübt, besitzt III eine deutliche antiendotox. Aktivität gegenüber I. Nach Boor u. Mitarbeiter zeigt jedoch unreines II in vivo antagonist. Wrkg. gegenüber den Endotoxinen von *N. gonorrhoeae* u. von Meningokokken. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1353—54. Nov. 1948. Inst. Alfred Fournier.)

K. MATER. 4611

Peter T. J. C. P. Warner, *Chemotherapie des infizierten Harnes bei Paraplegia.* Von 50 Stämmen milchzuckervergärender coliformer Organismen, die aus dem Harn parapleg. Patienten isoliert wurden, waren 12 *Bact. coli*, 2 irreguläre Typen von *Bact. coli*, 32 *Bact. aerogenes* u. 4 konnten nicht klassifiziert werden. Alle diese waren empfindlich gegen *Streptomycin* u. alle außer 4 waren resistent gegen 50 mg *Sulphathiazol* in 100 ml. *Bact. aerogenes* u. die nichtklassifizierten Stämme waren verhältnismäßig resistent. *Bact. coli* u. seine irregulären Typen waren relativ empfindlich gegen *Penicillin*. Der hohe Anteil an *Bact. aerogenes* u. die zweifellose Resistenz gegen *Penicillin* spricht gegen die Anwendung der Präp. bei der Anwendung für Harninfektionen mit gramnegativen Bazillen. (Brit. med. J. 1948 I. 46—48. 24/1.)

KUNZMANN. 4611

George Brownlee und C. R. Kennedy, *Die chemotherapeutische Wirkung von Streptomycin, Sulphetrone und Promin bei der experimentellen Tuberkulose.* Mit standardi-

sierten Methoden tuberkulös infizierte Meerschweinchen wurden mit *Streptomycin* (I), *Sulphetrone* (II), *Promin* (III) u. mit I u. II gleichzeitig behandelt. Die besten Erfolge zeigte die kombinierte Therapie mit I u. II, dann folgte II u. zuletzt III. Vff. glauben, daß mit I u. II auch beim Menschen Erfolge zu erreichen sein dürften. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 37—48. März 1948. Beckenham, Kent, Wellcome Physiological Research Laboratories.) BERGER. 4611

Ivor R. H. Kramer, *Tödliche Staphylokokken-Enteritis nach peroraler Streptomycintherapie*. Bei peroraler Gabe von *Streptomycin* (I) finden sich extrem hohe Konz. von I im Stuhl (9000 Einheiten/g). Das Wachstum sämtlicher I-empfindlichen Organismen im Darmtrakt wird dadurch verhindert, jedoch können durch die geringen Mengen I, die in den Blutkreislauf gelangen, dort I-resistente pathogene Formen entstehen, die im Darmkanal sich stark vermehren, bes. bei Kindern, deren gastr. Sekretion nur wenig baktericid wirkt. Im vorliegenden Falle eines 6 Wochen alten Kindes hatten sich *Staph. aureus* gebildet, die selbst in I-Medien von 1000 Einheiten/cm<sup>3</sup> lebhaft wachsen konnte. Durch die orale I-Gabe wurden antagonist. wirkende *Coli* Bakterien stark red., so daß die Staphylococci sich lebhaft entwickelten. Das Kind starb. (Lancet 255. 646—47. 23/10. 1948. London, St. Mary's Hosp., Princess Louise Children's Unit.) DU MONT. 4611

Ursula James, Ivor R. H. Kramer und P. Armitage, *Infantile mit Streptomycin peroral behandelte Gastroenteritis*. *Streptomycin* (I) erweist sich peroral in 30 Fällen von Gastroenteritis als brauchbar. 2 g I, in 7 Tagen gegeben, verursachten keine tox. Erscheinungen. Jedoch erübrigt die peronale Verabreichung nicht die parenterale. Auf die Gefahr der Ausscheidung I-resistenter Keime wird hingewiesen. Die parorale Verabreichung macht den Stuhl frei von *Proteus vulgaris* u. verkürzt die Behandlungsdauer. Das Ansprechen aller möglichen Arten von Gastroenteritis unbekannter Ätiologie auf perorales I ist nicht zu erwarten. (Lancet 255. 555—61. 9/10. 1948. London, St. Mary's Hosp.) KUNZMANN. 4611

Hermann Rupprecht, *Das Streptomycin und seine Anwendung*. Als Ergänzung zu einer Zusammenstellung von WIEBECK (C. 1948. I. 838) über das Streptomycin im Vgl. mit Penicillin u. Sulfonamiden werden Literaturstellen angeführt, die zeigen, daß Sulfonamide eine gewisse Wirksamkeit gegen Tetanus- u. Diphtheriebazillen haben u. daß ein p<sub>H</sub> über 7,0 für die Löslichkeit u. damit für die Wrkg. der Sulfonamide wichtig ist. (Ärztl. Forsch. 2. Nr. 9/10. Arbeits- u. Problemler. 44. 25/5. 1948.)

LANGECKER. 4611

Edgar Woody jr. und Roy C. Avery, *Der kombinierte Effekt von Kaliumjodid und Streptomycin auf manifest gewordene Tuberkulose beim Meerschweinchen*. (Vgl. C. 1950. I. 312.) Besprechung der Wrkg. von KJ auf das Virulentwerden ruhender Tuberkelbazillen, Angabe von Verss. zur Feststellung der KJ-Wrkg. in vitro; nach Mischung verschied. *Streptomycin*(I)-Konz. mit KJ in der Nährbrühe Testung der verschied. Mischungen an schnell wachsenden Tuberkelbacillen. Keine Beeinflussung der I-Wrkg. durch KJ. In vivo Unters. von 4 Gruppen von Meerschweinchen nach Infektion mit H37Rv, 1 Kontrollgruppe, 3 Gruppen zu je 10 Tieren erhielten über 4 Wochen KJ 80 mg/kg/Tag allein bzw. I 12,5 µg/kg/Tag allein über 4 Wochen bzw. KJ+I 21 Tage nach der Infektion. Kontrollen u. KJ-behandelte Tiere zeigten schwere tuberkulöse Infektionen, bei 5 Tieren der I-Gruppe Ausbreitung auf die Organe, während in der I+KJ-Gruppe alle Organe völlig frei von Infektionen waren. Die Mortalität für Kontrollen — I allein — I+KJ betrug: 100—46,1—14,3%. (Science [New York] 108. 501—02. 5/11. 1948. Vanderbilt Univ. School of Med., Dep. of Pathol.) DOSSMANN. 4611

R. Chaussinand, C. Paris und O. Crougue, *Behandlungsversuche der durch den Stefansky-Bacillus hervorgerufenen Infektion von Ratten und Mäusen mit Streptomycin*. *Streptomycin* zeigte in Dosen von 200—16000 E./cm<sup>3</sup> gegenüber dem STEFANSKY-Bacillus, der mit dem Tuberkelbakterium nahe verwandt ist, in vitro (Bakterienemulsion) u. in vivo (190 Ratten, 40 Mäuse) keine antibiot. Wirksamkeit. (Ann. Inst. Pasteur 75. 92—94. Juli 1948. Inst. Pasteur, Service de la Lèpre.)

K. MAIER. 4611

P. M. Smythe, *Mit Streptomycin behandelte Haemophilus-Influenzae-Meningitis*. Erfolgsbericht über eine *Streptomycin*-(I)-Behandlung von zwölf 6—33 Monate alten Kindern beiderlei Geschlechts. Dosierung: Täglich 20 mg/lb Körpergew. auf 6 intramuskuläre Injektionen verteilt; dazu 1mal täglich 25—100 mg I intralumbal, bis die Cerebrospinalfl. (CSF) mindestens 1 Woche lang steril verbleibt. Die nach intramuskulären Applikation von 80 mg I gemessenen Bluttiter betragen in 2 geprüften Fällen 8—16 Einheiten (E.) eine Std. u. 2—4 E. vier Std. nach Injektion. Die CSF-Titer betragen 24 Std. nach intralumbaler Injektion von 25—50 mg etwa 8—16 E., nach Injektion von 100 mg etwa 32—64 Einheiten. In resistenten u. bedenklichen Fällen

wurde zusätzlich u. gleichzeitig *Sulfadiazin*, *Penicillin* u. *Antiserum* gegeben. Resultate: Von 8 mit I allein behandelten Patienten überlebten 6. Von 3 kombiniert behandelten Patienten überlebten 2. Die Mißerfolge sind offenbar auf die nach Dosis u. Behandlungsdauer unzureichende Behandlung zurückzuführen, die in einem Falle zu fataler Resistenz, im anderen Falle nach Rückfall zu tödlichen Komplikationen führte. Die nach Behandlungsbeginn angelegte CSF-Kultur war in 7 Fällen nach 1 Tag, in den anderen Fällen nach 3—6 Tagen negativ. Die Best. der Erregerempfindlichkeit wurde durch Vgl. der Hemmhöfe vorgenommen, die nach der Agar-Cup-Meth. durch Einw. von 2 Tropfen einer 100 mg/1 cm<sup>3</sup> enthaltenden Lsg. auf die jeweilige Kultur ausgebildet wurden. 12 detaillierte Krankengeschichten. (Lancet 255. 485—91. 25/9. 1948. The London Hospital, Children's Dep.)

C. O. LAUBSCHAT. 4611

K. Zinnemann, *Mit Streptomycin behandelte Haemophilus Influencae-Meningitis*. Krit. Bemerkungen zur Arbeit von SMYTHE (vgl. vorst. Ref.). (Lancet 255. 585. 9/10. 1948. England, Leeds, School of Med.)

C. O. LAUBSCHAT. 4611

J. M. Robson und J. A. Nissim, *Neue Fortschritte in der Pharmakologie*. Kurze Übersicht u. Literaturzusammenstellung über die Antihistamin-Präp. 229f, 1571f, *Antergan*, *Neoantergan*, *Benadryl*, *Pyribenzamin*, *Antistin*, 3015, 3277 RP, *Chlorothen* u. *Thephorin Nu 1504* in Aufbau u. pharmakol. Wirkung. In ähnlicher Weise wird *BAL* besprochen. (Chem. Products chem. News 11. 163—67. Sept. 1948.)

KUNZMANN. 4625

J.-J. Reuse, *Histamin, synthetische Antihistamine und das Kreislaufsystem des Kaninchens*. *Histamin(I)*-bichlorid bewirkt bei Kaninchen in Mengen von 0,3 mg/kg intravenös eine Hypertension der Carotis, gefolgt von einer Hypotension bis zum n. Zustand. Die geprüften synthet. Antihistamine (*Antergan*, *Neoantergan(III)*, 32 77 R. P. (II) (Herst. nicht angegeben) *Benadryl*, *Antistin* sind in Dosen von 2—3 mg/kg intravenös hypotensiv wirksam u. transformieren die subcutane Histaminrk. 10—40 mg/kg, wie auch die intramusculäre schon einige Min. nach der Injektion ohne unter diesen Bedingungen den Blutdruck zu ändern. Eine letale Dosis von Histamin (3,5 mg/kg intravenös) führt nach der hypertensiven Rk. zum Tod. Nach subcutaner Injektion adäquater Mengen der Antihistamine führt eine Menge von 10 mg/kg I nicht zum Tode, doch zur Hypotension, sowohl bei Tieren mit Chloralose als auch bei solchen mit Urethananästhesie. Zur Invertierung der I Hypertension ist die Anwendung großer Antihistamindosen nicht notwendig. 0,2 mg II intravenös invertiert die Wrkg. von 50—300 µg I/kg. Schwache Dosen der Antihistamine 10—20 µg halten die Zirkulation des kleinen Kreislaufes hemmen. Die Wirkungsweise wird diskutiert. (J. de Physiol. 40. 289—91. 1948. Bruxelles, Univ., Labor. de Pharmacodynamie.)

KUNZMANN. 4625

M. Rocha e Silva und Wilson T. Beraldo, *Die Dynamik der Erholung und Messung des Antagonismus von Arzneimitteln. Hemmung des glatten Muskels durch Lysocithin- und Antihistaminsubstanzen*. Es wird eine Meth. zur Darst. von *Lysocithin (I)* beschrieben u. seine hemmende Wrkg. auf den Effekt von *Histamin (II)*, *Acetylcholin (III)* u. *KCl* am Meerschweinchendarm untersucht. Zur quantitativen Best. von I wurde eine einfache Meth. ausgearbeitet, welche auf der Geschwindigkeit der Erholung des Darms von der I-Hemmung nach einer best. Einwirkungszeit (1 Minute) basiert. Darst. von I:  $\frac{1}{3}$  mit Salzlg. verd. Eigelb wurde bei 38° 12—14 Std. mit einer Lsg. von Cobra-Gift (*Naia naia*) inkubiert. Die Mischung wurde in heißen A. gebracht u. heiß filtriert. Im Vacuum wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Aceton aufgenommen, Aceton abfiltriert, durch Abgabe frischen Acetons getrocknet u. in Salzlg. aufgenommen. — An synth. Antihistaminsubstanzen wurden *Neoantergan*, *Pyribenzamin*, *Antistin*, *Trasentin* u. *Benadryl* untersucht. — Der Darm wurde in einem Apparat nach DALE untersucht. Vor Beginn des eigentlichen Vers. wurde durch 0,2—0,4 cm<sup>3</sup> des 1:2000000 verd. II regelmäßige Kontraktionen erzeugt. Dann wurde der Darm für genau 1 Min. mit dem Inhibitor in Kontakt gebracht, 3mal mit frischer Tyrode-Lsg. ausgewaschen u. 1 Min. nach Entfernung des Inhibitors die erste Gabe von II, III oder KCl zugegeben. Im Abstand von  $1\frac{1}{2}$  Min. wurde so die Erholung des Muskels getestet u. kurvenmäßig aufgenommen. — Vff. stellten fest, daß der Index  $R_{50}$  (Zeit in Sek. bis zur 50%ig. Erholung des Muskels nach Auswaschen des Inhibitors) als Maß des Antagonismus verwendet werden kann u. mit der Dosis des Inhibitors in Beziehung steht. Ferner definierten sie bei der Unters. der Kinetik der Erholung des Muskels von der Hemmung eine neue Konstante  $k'$  als das Verhältnis  $k/P \cdot 100$ , wobei  $k$  die „Konstante“ einer Rk. erster Ordnung,  $P$  die prozentuale Kontraktion zu beliebiger Zeit u. die initiale Wrkg. als 100% genommen wurde. Es wurde festgestellt, daß  $R_{50}$

theoret. u. im Experiment in Beziehung zum Mittel 50 von k' für jede Konz. des Inhibitors steht. Der reziproke Wert von k' ist zahlenmäßig äquivalent der Zeit in Min. für 85% Erholung. Endlich wird die Wirkungsweise der untersuchten Substanzen im Muskel diskutiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 457—69. Aug. 1948. Sao Paulo, Brazil, Inst. Biologico.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4625

D. Kopel und F. Raubitschek, *Hemmung von intrakutanen, pharmakodynamischen Hautreaktionen durch intrakutane Verabreichung eines Antihistamins*. Durch das Präp. *Antistin* (I) (Ciba) wird nicht nur die durch *Histamin* erzeugte Hautrk. modifiziert, sondern auch ähnliche durch *Adrenalin*, *Acetylcholin*, *Pilocarpin* u. *Atropin* erzeugte. I wirkt mehr auf die Hautrk. als das Pharmakon ein, u. zeigt anästhetisierende Wirkung. Ob Anästhetisierung u. Rk.-Hemmung 2 verschied. Vorgänge sind, kann noch nicht entschieden werden. (Dermatologica [Basel] 97. 319—23. 1948. Jerusalem, Rothschild Hadassah Univ., Hosp., Dermat. Dep.)

KUNZMANN. 4625

Pasteur Vallery-Radot, Jean Hamburger und Bernard Halpern, *Die therapeutische Wirkung von Thiodiphenylderivaten auf allergische Zustände*. N-Dimethylamino-2-propyl-2-thiodimethylamin besitzt im Vgl. zu den anderen Antihistaminsubstanzen bes. starke Wirkungen. Klin. sind gute Resultate bei *Urticaria*, *Quinckeödem*, *Juckreiz*, sowie *Affektionen der Luftwege* in Form von *Heuschnupfen* u. *Asthma* zu erzielen, die die bisherigen Ergebnisse zu übertreffen scheinen. Trotzdem versagt das Mittel bei einem Teil der Fälle, so daß die Hautveränderungen bzw. die Asthmaanfalle bei diesen Patienten unbeeinflusst bleiben. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 655—56. 18/3. 1948.)

HANS HAAS. 4625

Thomas C. Butler, *Bromalhydrat und Chloralhydrat: ein pharmakologischer Kontrast und seine chemische Grundlage*. Method. Angaben über Best. von *Tribromäthanol* (I), *Tribromessigsäure* (II) u. *Bromalhydrat* (III) in biolog. Medien. Hunde erhielten 24—120 mg/kg III intramuskulär. Nach Eintritt des Tods (ca. 1/2 Std.) ließ sich in den Körperfl. weder I noch II u. III nachweisen. I bewirkt an Hunden bei einem Plasmaspiegel über 50 mg je Liter eben narkot. Effekte. Merkliche Plasmakonz. von I konnte noch durch eine Dosis von 14 mg/kg erreicht werden. II läßt sich im Plasma nach Gaben um 2 mg/kg intravenös eben wieder finden. Dosen um 10 mg/kg sind noch ohne physiolog. Wirkung. Serumalbumin vermag bei 37° u. pH 7,4 prakt. sofort ca. 1 Mol. III je 2—2,7 Mol Protein zu binden. Es folgt eine langsame, in ihrer Geschwindigkeit u. Umsatzgröße von der III-Konz. abhängige weitere Bindung. Die Rk. ist irreversibel, da das III hierbei zerstört wird. Entsprechend schnell setzt sich III mit Cystein (IV) um (1 Mol III je 2—3 Mol IV). Das gebildete *Cystin* ließ sich bestimmen. III reagiert nicht mit *Glycin*. *Chloralhydrat* zeigt ähnliche Umsetzungen nicht. — Die fehlende narkot. Wrkg. des III wie die erhebliche Toxizität dürfte somit ihre Ursache in der größeren chem. Reaktivität des III (spez. C—Br-Bindung) haben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 401—11. Dez. 1948. Baltimore, The Johns Hopkins Univ., Dep. of Pharmacology and Exp. Therap.)

JUNG. 4627

George Frederick Humphrey, *Die Wirkung von Narkotica auf die endogene Respiration und Succinat-Oxydation im Austernmuskel*. Durch Verss. wurde festgestellt, daß *Phenylurethan*, *Chloralhydrat*, *Salicylsäure*, *Morphin*, *Coffein*, *Barbitursäureverbb.*, *Benzoesäure*, *Salicylamid* u. *Benzamid* in Konz. von 0,001—0,05 M den endogenen Sauerstoffverbrauch von Adduktormuskel-Homogenaten von *Saxostrea commerciales* vermindern u. die Oxydation von Bernsteinsäure teilweise hemmen. (J. Marine biol. Assoc. United Kingdom 27. 504—12. April 1948. Sydney, Australien, Univ., Dep. of Biochem.)

B. KRAFT. 4627

Kurt Weidner, *Schlaftherapie innerer Krankheiten*. Die Ganglienzelle steuert vom subcorticalen Zentrum aus alle Lebensvorgänge u. besitzt das Primat über die vegetativen Organe. Im Gegensatz zu der ergotropen Wrkg. des sympath. Syst. bewirken die histiotropen Vagusimpulse des Schlafes das Absinken der Morgentemp. u. Nachlassen der Krankheitserscheinungen. Auch Ausschaltung des Schmerzes fördert die Heilung. Für die Schlaftherapie eignen sich alle akut-entzündlichen Erkrankungen bis zum 8. Tage nach Beginn. Es wird 1,1 cm<sup>3</sup> *Pantopon-Scopolamin* injiziert bis zu 4 Injektionen mit 8 Std. Abstand. Der Erfolg tritt fast immer schon nach der 1., spätestens nach der 2. Injektion ein. Vf. behandelte so *Polyarthritits*, *Pleuritis*, *Nephritis*, *Cystitis*, *Cholecystitis*, *Otitis*, *Parotitis*, *Influenza*, *Bronchitis*, *Rhinitis*, *Pharyngitis*, *Tonsillitis* mit überraschendem Heilerfolg bei 200 Kranken. (Klin. Wschr. 26. 441—42. 15/7. 1948. Passau.)

LEMKE. 4627

Stella Instone, *Thrombocytopenische Purpura, verursacht durch Empfindlichkeit gegen Sedormid*. Beschreibung eines ersten Falles von thrombocytopen. Purpura, der auf *Sedormid* zurückgeführt wird. Hinweis auf 4 ähnliche Fälle in den vergangenen 14 Jahren. (Lancet 254. 869. 5/6. 1948. Brighton, New Sussex Hosp.)

KUNZMANN. 4627

K. Ullrich, *Studien über die Allgemeinnarkose des Hundes*. Vf. schließt aus eigenen Verss. u. dem Schrifttum, daß die Narkose mit Barbituraten (Pernocton, Eunarcoo u. Evipan-Natrium) noch nicht praxisreif ist. — Vf. empfiehlt zur Vervollständigung der Barbitursäurebasisnarkose eine Beigabe von Bulbocapnin. Letzteres wirkt auch günstig zur Beseitigung der unangenehmen Nebenerscheinungen des Morphins u. unterstützt dessen schlafmachende Wirkung. (Mh. Veterinärmed. 3. 201—05. Nov. 224 bis 230. Dez. 1948. Berlin, Univ., Klinik u. Poliklinik für kleine Haustiere.)

GRIMME. 4627

F. Neon Reynolds, *Trilen als ein Analgeticum*. Gute Erfahrungen mit *Trilen*-inhalationen zur Schmerzlinderung während der Geburt veranlaßten den Vf. zur Ansicht, man könne *Trilen* in Apparaten mit einer bestimmten minimalen Menge u. dem entsprechenden Instrumentarium auch Hebammen überlassen. (Brit. med. J. 1948 II. 620. 25/9. 1948. London, W1.)

LANGECKER. 4627

Hilda Roberts, *Pethidin und Scopolamin während der Geburtswehen*. Der analget. Effekt von *Pethidin* (100—500 mg) u. *Scopolamin* (1/150 g 2mal) ist während der Geburt zur Schmerzlinderung sehr geeignet. Beobachtungen von 500 Fällen ergaben in 82,2% gute Schmerzlinderung, in 13,8% ausreichende, nur annehmbare in 3,6%. Die Mortalität von Kind u. Mutter u. das Auftreten postpartaler Haemorrhagien zeigte keinen Anstieg. (Brit. med. J. 1948 II. 590—93. 25/9. 1948. London.)

LANGECKER. 4627

J. N. T. Hutton, *Myanesin als Entspannungsmittel bei Kindern*. Nach Vf. bedeuten die Verss. von DAVISON (C. 1948. II. 506) keinen Fortschritt. Bei der RAMSTEDT-Operation genügt Lokalanästhesie mit 10 cm<sup>3</sup> einer 0,5%ig. *Procaïn*lösung. (Brit. med. J. 1948 I. 757. 17/4. London.)

KUNZMANN. 4627

Leslie L. Bennett und Carl W. Fisher, *Die Wirkung von Äther auf das Myokard beim Hund*. Wie in älteren Unterss. gezeigt wurde, bewirkt *Ä.* im Tierexperiment Dilatation des Herzens durch direkte Einw. auf den Herzmuskel, u. zwar innerhalb der gewöhnlich zur Anästhesie gebrauchten Dosen. Vff. wiederholten diese Unterss. am Herz-Lungen-Präp. vom Hund u. untersuchten den Zusammenhang der Herzwirkg. mit der Tiefe der Anästhesie u. dem Ätherspiegel im Blut. Der Ätherspiegel im Blut wurde nach SHAFFER u. RONZONI (J. biol. Chemistry 57. [1923.] 741) bestimmt. Vff. fanden in ihrer Vers.-Anordnung, daß *Ä.* in allen anästhet. Stadien eine Ventrikeldilatation verursacht, beginnend mit einem Blutspiegel, welcher der zweiten Anästhesiestufe entspricht, u. bei allen höheren Konzentrationen sprechen die dynam. Veränderungen für ein Versagen des Herzens. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 482—85. Aug. 1948. Div. of Physiology, The Inst. of Experimental Biology, and the Subdivision of Anesthesiology, Univ. of California, Berkeley and San Francisco.) WOLFGANG ALBRECHT. 4627

A. van Harreveld, *Wirkung von Äther und Pentobarbital auf den Polarisationszustand von Elementen des Zentralnervensystems*. Bereits in älteren Arbeiten wird mitgeteilt, daß die u. verletzten Nerven auftretenden elektr. Potentiale unter Einw. von narkot. Mitteln erniedrigt werden (vgl. WRIGHT, Amer. J. Physiol. 148. [1947.] 1). Bei den hier beschriebenen Verss. kamen Katzen zur Verwendung, bei denen zur Erzeugung einer Asphyxie im Rückenmark unter *Ä.*-Narkose die Aorta zwischen Zwerchfell u. Baucharterie abgeklemmt wurde. Der Blutzfluß durch die Spinalarterien wurde durch Durchtrennen des Rückenmarks zwischen Th 11 oder 12 aufgehoben. Die aktive Elektrode (—Pol) wurde in die graue Masse des Rückenmarks auf der Höhe L 5 oder S 1 eingesenkt, die indifferente Elektrode lag an der entgegengesetzten Wurzel eines dieser Segmente. Zur Messung diente ein Drehspulinstrument mit Vorverstärker. Um Bewegungsströme zu vermeiden, wurde Curare (0,5 cm<sup>3</sup>/kg Intocostrin) gegeben. Weitere durch Absinken des Blutdrucks drohende Fehlerquellen wurden durch Adrenalin bei gleichzeitiger Blutdruckmessung ausgeschaltet. So war es möglich die für die Narkose verwendete Menge Pentobarbital bis zum 5fachen der Norm (40—50 mg/kg) zu erhöhen. Das Pentobarbital, zum Teil schon mit Adrenalin gemischt, wurde in die Halsschlagader eingespritzt. Die *Ä.*-Narkose erfolgte durch Anreicherung der im Atemgerät geförderten Luft mit *Ä.* Ergebnisse: Das nach 1,5—2 Min. den Wert von 20 Millivolt erreichende Verletzungspotential wurde auch durch große Dosen Pentobarbital kaum beeinflusst. Dagegen wurden die bei kurzer Blutzflußunterbindung auftretenden Potentiale durch Pentobarbital bis zu 30% erniedrigt. Der Grund für die bei längerer Asphyxie geschwundene Beeinflussung der Potentiale durch Narkotika mag in der vollständigen Depolarisation des Neurons zu suchen sein, wodurch die Wirkg. des Pentobarbitals ausgeschaltet wird. Auch durch wiederholte Gaben an Pentobarbital tritt Depolarisation des Neurons ein, so daß auch dann ein stärkeres Absinken des Potentials nicht mehr zu beobachten ist. Ähnliches Verhalten mit geringerer Potentialerniedrigung ist bei *Ä.*-Narkose zu beobachten, sofern das starke Absinken des Blutdrucks durch

Adrenalingaben kompensiert wird. Weitere Verss. an der Hirnrinde mit AgCl-Elektroden u. Abklemmen der Arteria anonyma u. rechten Arteria subclavia ergaben weniger leicht deutbare Ergebnisse, wobei nicht einmal die Stromrichtung konstant war. Die Abnahmestelle scheint dabei sehr wesentlich zu sein. Immerhin ist auch hier auf Pentobarbitalgabe Potentialabfall zu beobachten. Der Patellar- u. Beugungsreflex an vorbereiteten Verss.-Tieren wurde, wie erwartet, von Pentobarbital beeinflusst. Der Beugereflex verschwindet dabei viel früher. Gleiches ist mit Ae. zu beobachten. In theoret. Betrachtungen wird zum Schluß angenommen, daß die Asphyxie die Membrandurchlässigkeit erhöht, das Narkotikum dagegen dieselbe erniedrigt. Die Potentialschwankungen wären durch die hiermit verbundenen Verschiebungen in den Ionen-gleichgewichten zu erklären. (Amer. J. Physiol. 150. 541—50. Okt. 1947. W. G. Kerechhoff Labor. of Biol. Sci., California Institute of Technology, Pasadena.)

ZOFFF. 4627

Henry K. Beecher, Madeleine F. Warren und Anna Murphy, *Vergleich zwischen Cyclopropan- und Ätheranästhesie bei der Lymphproduktion*. Da die Cyclopropananästhesie mit unangenehmen Nebenerscheinungen verbunden ist, schien es wichtig, die physiolog. Auswirkungen des Narkosemittels im einzelnen zu untersuchen. Hier gilt der Lymphprod. die Aufmerksamkeit. Als Versuchstiere dienten Hunde, die bereits 18 Std. vor den Verss. außer W. keine Nahrung mehr erhielten. Während der Experimente wurde Blutdruck u. Temp., Puls u. Atemfrequenz gemessen. Zur Narkose diente ein Gemisch von 25% Cyclopropan u. 75% Sauerstoff. Nach genügender Vornarkose wurde eine Kanüle in die Luftröhre eingebracht u. die Atmung an ein geschlossenes Atmungsgerät angeschlossen; das Narkosemittel war damit leicht durch zeitweiligen Zusatz zu dosieren. Die Lymphe wurde am Halslymphgang nach MCCARRELL (vgl. Amer. J. Physiol. 126. [1939.] 20) abgenommen. In der Lymphfl. wurde das Protein auf refraktometr. Wege bestimmt. Am venösen Blut wurden Messungen mit dem Hämatokrit vorgenommen. Die einzelnen Verss. erstreckten sich über ca. 45 Min. Ergebnisse: Lymphprod. zeigt sich bei den einzelnen Tieren sehr verschieden. Dabei ist die Abgabe unter Einfl. von Cyclopropan viel geringer als unter dem von Äther. An Protein u. am Hämatokrit waren keine Unterschiede bemerkbar. Als Grund für das abweichende Verhalten bei Wechsel des Narkosemittels kann die Verminderung der Kapillardurchlässigkeit angesehen werden, die mit Cyclopropan größer als mit Ae. ist. Indessen steht der beobachtete unveränderte Proteingeh. hiermit nicht im Einklang. Weiterhin könnte die Zirkulation in den Kapillaren unter Einfl. der Narkotika herabgesetzt sein. Tatsächlich ist das venöse Blut unter Cyclopropannarkose durch den direkten Übergang von den Arterien zu den Venen auffallend stark oxydiert. Der verminderte Lymphfluß wäre damit die Folge einer schlechten Versorgung der Gewebe mit Sauerstoff. Zum Schluß wird auf einige Beobachtungen am Menschen hingewiesen, bei denen unter Äc.-Narkose die Filtration in die Glomeruli der Nieren um 21% vermindert wird gegen 32% bei Cyclopropan. (Amer. J. Physiol. 154. 475—79. 1/9. 1948. Harvard Medical School, Massachusetts General Hospital, Boston, Massachusetts.)

ZOFFF. 4627

Marie-Louise Flinker und Jane D. McCarrell, *Die Wirkung der Äther- und Pentobarbitalanästhesie auf den Halslymphfluß und dessen Gehalt an Protein bei der Katze*. Die Verss. dienten zur Erweiterung der früher an Hunden erhaltenen Resultate (vgl. POLDERMAN, MCCARRELL u. BEECHER, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. [1943.] 400). Dabei wurden die Tiere in vier Gruppen unterteilt. 1.) Unters. des Lymphflusses in Äc.-Narkose nach vorheriger Verabreichung des Na-Salzes von Pentobarbital. 2.) Zuerst Anästhesie mit Äc., dann Gabe des Pentobarbitals. 3.) u. 4.) Verabreichung der beiden Narkosemittel allein. Anfangsdosis an Pentobarbital 40 mg/kg. Zuführung des Äc.-Dampfes durch eine Kanüle. Konstanthaltung des Wasserhaushaltes durch intravenös gegebene physiolog. Kochsalzlösung. Abnahme der Lymphe mit Kanülen unter Verwendung von Heparin. Vers.-Dauer ca. 1 Stunde. Best. des Proteingeh. der Lymphe durch das Refraktometer. Ergebnisse: Gruppe 1 u. 2 lieferten gleiche Lymphmengen, jedoch war bei 2 der Proteingeh. etwas erhöht. Die mit dem Hämatokrit erhaltenen Werte waren bei Gruppe 2 etwas erniedrigt; infolge starker Schwankungen darf den Werten jedoch keine allzugroße Bedeutung zugemessen werden. Abschließend kann gesagt werden, daß die Unterschiede im Lymphfluß bei Verwendung der beiden Narkosemittel zu gering sind, um eine spez. Wrkg. des Pentobarbitals auf den Lymphfluß bei Katzen exakt nachweisen zu können. (Amer. J. Physiol. 155. 50—55. 1/10. 1948. Dep. of Physiology, Vassar College, Poughkeepsie, New York.)

ZOFFF. 4627

John C. Krantz jr., C. Jelleff Carr und James F. Viteha (unter techn. Mitarbeit von Mary Jane Sauerwald), *Anästhesie*. 31. Mitt. *Untersuchungen über selbsttätige Cardio-gramm-Aufzeichnung bei cyclischen und nicht cyclischen Kohlenwasserstoffen*. (28. vgl.

J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. [1947.] 88.) Es wurde die Änderung des *Epinephrin*-Cardiogramms von Hundeherzen bei Verabreichung von cycl. u. nicht cycl. KW-stoffen beobachtet. 0,01 mg *Epinephrin-Hydrochlorid* pro kg Körpergewicht wurden in der Verdünnung 1:100000 mit NaHSO<sub>3</sub> intravenös injiziert. Die KW-stoffe wurden der Atemluft (10—90%) beigemischt. Verwandt wurden *Athan*, *Äthylen*, *Propan*, *Propylen*, *n-Butan*, *iso-Butan*, *Buten-2*, *Cyclobuten*, *Cyclobutan*, *Cyclopentan*, *iso-Pentan* u. *2,2-Dimethylbutan*. Unter KW-stoff-Anästhesie trat multifocale ventriculäre Tachycardie auf, teilweise ventriculäre Fibrillation u. Tod. *Äthylen* zeigte diese Erscheinungen als einzige Verb. nicht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 315—18. Nov. 1948. Baltimore, Md., Univ. of Maryland, Dept. of Pharmacol.) ZOPFF. 4627

Albert Wollenberger und Otto Krayer, *Experimentelles Herzversagen durch zentralnervös lähmende Stoffe und Lokalanästhetica*. Verss. am Herzlungenpräp. des Hundes. Der Herzstatus wurde mittels der Größe (Zunahme des Zuflußvol. — Zunahme des rechten Vorhofdrucks — Zunahme des Zuflußvol.) beurteilt. Geprüft wurden *Paraldehyd* (I), *Chlorbutanol* (II), *Pentobarbital-Na* (III), *Propazon* (5,5-Di-n-propyloxazolidindion-2,4 (IV)), *Trimethadion* (3,5,5-Trimethyloxazolidindion-2,4, V), *Diphenylhydantoin* (VI), *Kokain* (VII), *Procain* (VIII) u. *Tetracain* (IX). Am stärksten negativ inotrop wirken IX u. VII (erhebliche Red. des „Herzstatus“ von 0,9 auf 0,2 bereits durch 0,14 millimol/kg Präp.). Es folgten VI u. III, dann VIII, II u. schließlich IV, V u. I, welche kaum mehr die Leistung reduzieren. Alle Verbb. bewirkten eine Frequenzverlangsamung, welche im allg. parallel der negativ inotropen Wrkg. geht. Allein V führt zu Frequenzzunahme. Abnahme der Koronardurchblutung bewirkt VII, Zunahme IV, IX, V u. VIII, jedoch unsicher; deutlich steigend wirken III, VI, I, II, Der Pulmonardruck ist vermehrt bei Herzversagen durch VII, VIII, IX u. II, dagegen nicht durch die übrigen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 439—43. Dez. 1948. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Pharmacology.) JUNG. 4627

Albert Wollenberger, *Wirkung von Narkotica und Lokalanästhetica auf die Atmung des Herzmuskels*. (Vgl. vorst. Ref.) Verss. in vitro mit Schnitten aus der Muskulatur des rechten Ventrikels von Meerschweinchen u. Hunden. Geprüft wurden *Pentobarbital-Na* (I), *Chlorbutanol* (II), *Paraldehyd* (III), *Propazon* (IV), *Kokain* (V), *Procain* (VI) u. *Tetracain* (VII) durch direkte Zugabe. Die stärkste Hemmwrg. auf die Atmung besitzt I (ab 0,5 millimolar), es folgen II u. VII, dann IV, schließlich V (ab 10 millimolar) u. VI wie III. Der respirator. Quotient wird nicht geändert. Die Empfindlichkeit der Herzatmung entspricht etwa der des Gehirns. Weder *Glucose*, noch *Acetat*, *Pyruvat* oder *l-Malat* vermögen die Hemmwrg. des I aufzuheben. Auch die substrat-spezif. respirator. Quotienten werden nicht modifiziert. *Succinat* vermag auch in Ggw. einer höheren I-Konz. die O<sub>2</sub>-Aufnahme erheblich zu steigern, wobei der respirator. Quotient von 0,6 auf 18 ansteigt. In Kontrollen vermehrt sich dieser von 4,5 auf 19,7. Die *Bernsteinsäure-Fumarsäure*-Oxydation ist somit die einzige in Ggw. von I stattfindende Möglichkeit zur O<sub>2</sub>-Verwertung. Dasselbe ergab sich für die Hemmung durch II. Weiterhin zeigte sich, daß die O<sub>2</sub>-Aufnahme bei Verwendung von *Pyruvat* als Substrat durch erheblich geringere I-Konz. gehemmt wurde als die der anderen Substrate. Die anaerobe Glykolyse wird durch Konz. der Stoffe I, II u. IV nicht gehemmt, welche die Atmung zu 80% verhindern. III, VI u. VII hemmen, V stimuliert etwas. Während bei den Narkotica I—IV diejenigen Konz., welche die Herzleistung reduzieren, bereits die Atmung hemmen, sind bei den Lokalanästhetica die leistungsmindernden Konz. noch unwirksam gegenüber der Atmung. Die Abhängigkeit von der I-Konz. ist für die Atmung eine völlig andere wie für die Herzleistung, da bei geringen Konz. die Atmung zunächst schnell abfällt, die Leistung jedoch wenig abnimmt u. bei höheren Konz. die Atmung langsamer fällt, die Leistung jedoch plötzlich zusammenbricht. Aus diesem Grund wird auch die paradoxe Steigerung des Wirkungsgrads der Herzarbeit bei geringen I-Konz. verständlich. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 94. 444—54. Dez. 1948.) JUNG. 4627

G. P. M. Horsten, *Ist es erlaubt, bei der Elektroencephalographie Myostatin zu verwenden*. Anfangsdosen von 0,3 bis 3 mg *Myostatin* (d-Tubocurarinchlorid) pro kg Körpergewicht beeinflussen das Elektroencephalogramm (I) von Katzen nicht. Dosen > 0,3 mg/kg bewirkten Respirationstillstand, so daß künstliche Atmung erforderlich war. Ab 6 mg/kg wurde das I beeinflusst: Die Amplitude war vermindert, u. die α-Wellen waren weniger ausgeprägt. Größere Mengen (12 mg/kg) beeinflussen das I stark: Kleine Amplitude u. Absinken der α-Wellen, sodaß die β-Wellen mehr hervortreten. — Die Verwendung des Myostatins in der experimentellen Elektroencephalographie ist zulässig, falls die Dosis nicht zu hoch genommen wird. 0,3 mg/kg geben die besten Ergebnisse; sie bewirken eine saubere Verminderung des Tonus, ohne die Atmung oder die

Rindenfunktionen zu beeinflussen. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 82—83. 1947/1948. Amsterdam, Univ., Physiol. Labor.)

MARSSON. 4628

René Hazard, Elisabeth Corteggiani und Simone-Hélène Renard, *Über einige pharmakologische Wirkungen der Jodmethylate des N-Diäthyl-β-phenyläthylamins, seiner niederen und höheren Homologen und ihrer Morpholine*. Untersucht wird die Wrkg. der Jodmethylate von Alkyl-diäthylamin u. N-Alkylmorpholin (Phenylmethyl-, Phenyläthyl-, u. Phenylpropyl-) auf den arteriellen Blutdruck u. auf die durch Adrenalin u. Nikotin hervorgerufene Hypertension (vgl. C. 1949. I. 321). Durch die Jodmethylierung wird die physiolog. Wrkg. der Amine in verschied. Weise beeinflusst (Einzelheiten vgl. Original). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1180—82. 29/11. 1948.)

L. LORENZ. 4630

Fr. Joly und J.-R. Sicot, *m-Methylaminoäthanolphenol (M. M. P.) bei der Behandlung des vaskulären Kollaps im Verlaufe ausgedehnter Sympathektomien. m-Methylaminoäthanolphenol (M.M.P.)* (I) ist in allen jenen Fällen geeignet, wo der arterielle Druck rasch auf die psychol. Höhe gebracht werden soll. Die Wrkg. von I ist milder u. andauernder als die von ähnlichen Substanzen u. wird gut toleriert. In Verss. wurde die Wrkg. von I auf den Tensionsabfall bei ausgedehnter Sympathektomie nach SMITTWIGK bei intramuskulärer (2—10 mg) u. intravenöser (1,25—5 mg) Injektion geprüft. Intramuskulär ist die Wrkg. langsamer. (Semaine Hôpitaux Paris 24. 2686—89. 6/11. 1948.)

KUNZMANN. 4630

W. Jahnke, *Wirkt Zincum sulfuricum als Adstringens am Auge?* ZnSO<sub>4</sub> ist nach Vf. kein vasokonstriktor. Adstringens, sondern erzeugt Hyperämie, Exsudation u. Sekretion. Die Heilerfolge bei Conjunctivitis chronica beruhen auf Reizsetzung am reaktionsträgen Gewebe. (Graefes Arch. Ophthalmol. verein. Arch. Augenheilkunde 148. 775—79. 1948. Greifswald, Univ.-Augenklinik.)

U. JAHN. 4630

Max Holzmann, *Erkennung und Behandlung des drohenden Herzinfarktes*. An Hand von verschied. Krankheitsberichten wird bewiesen, daß das Syndrom der *Angina pectoris gravis acuta* zu einem Herzinfarkt bzw. zu einer Koronarthrombose führen kann. Zur Prophylaxe dieser Erscheinungen wird eine kombinierte Behandlung mit Heparin intravenös u. Dicumarol per os vorgeschlagen. Außerdem wird die Anwendung gefäßerweiternder Mittel, wie *Corphyllamin* intravenös oder rektal, empfohlen. In Fällen, bei denen ein Infekt vorliegt, erscheint eine gleichzeitige Penicillinbehandlung angebracht. (Cardiologia [Basel] 13. 177—92. 1948. Zürich.)

HILDEGARD BAGANZ. 4630

Wolfram Wendenburg, *Praktische Erfahrungen mit Diathen. Ein Beitrag zur Diurese mit Alkalisalzen*. Bei 80% von 36 Fällen mit renalen, cardialen u. Hungerödemen erwies sich *Diathen* (I) (SEPDELEN-Werke) erfolgreich für eine Dauerdiurese. Auf die Kombinationsmöglichkeit mit *Digitalis*, *Strophantin* u. den intravenös gegebenen *Quecksilberdiuretica* (*Salyrgan*) wird bes. hingewiesen. Dosierung täglich 15 g I. (Dtsh. med. Wschr. 73. 606—07. 3/12. 1948. Bochum-Linden, Ev. Krankenhaus, Inn. Abt.)

KUNZMANN. 4634

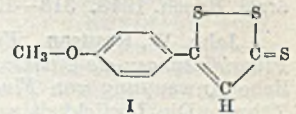
Hans Kosidowski, *Über seltene Anwendungsgebiete der Gallensäuren*. Die allseits bestätigte diuret. Wrkg. der Gallensäure, vorwiegend des *Decholins* (I) (*dehydrocholsaures Na*), wird auf ein in der Leber gebildetes diuret. Hormon zurückgeführt. Sie findet therapeut. Nutzung zur Ausschwemmung cardialer, renaler u. portaler Ödeme, sowie lokaler Hirnödeme (Migräne). Behandlung des melanchol. Systemkomplexes mit I ist nur bei Vorhandensein eines typ. Lebersyndroms erfolgversprechend. Soweit Hautrkk. als Funktionsanomalien der Leber diagnostiziert werden können, sprechen sie auf I vorzüglich an. Das Gleiche gilt für alle durch Harnsäureabscheidung bedingten Krankheitserscheinungen, die durch die harnsäurelösende Wrkg. des I beseitigt werden. Behandlungserfolge bei Diabetes mellitus sind in erster Linie wohl auf die Behebung prim. vorliegender Gallenleiden zurückzuführen, die sek. zur Stauung u. Infektion des Pankreas führten. Ein blutdrucksenkender Antagonismus von I gegenüber dem *Adrenalin* ist nicht sicher erwiesen u. konnte auch nicht für die blutdrucksenkende Wrkg. des I nachgewiesen werden, vermutlich weil das vegetative Nervensyst. auf Gallensäuregaben mit unerwarteten, nicht differenzierbaren Gegenrkk. antwortet. Die baktericide Wrkg. der Gallensäuren mit ihrem Anwendungsbereich in der Behandlung der Pneumokokken- sowie gynäkolog. Streptokokkeninfektionen ist noch nicht gedeutet u. durch die *Sulfonamid-* u. *Penicillintherapie* in den Hintergrund gedrängt worden. Beachtung verdient die Behandlung der Fettembolie mit extrem hohen I-Dosen (täglich bis zu 300 cm<sup>3</sup> der 20%ig. Lsg. als Dauertropfinfusion) in Verb. mit *Eupaverin* u. Kreislaufmitteln. Daß Gallensäuren cancerogene Eigg. besitzen, scheint nach neuesten Forschungen zweifelhaft. Hiergegen spricht sehr deutlich die Beobachtung, daß prim.



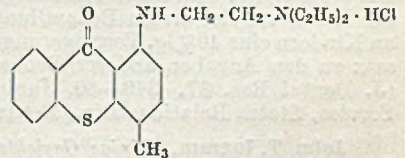
Leberkrebs außerordentlich selten ist. Prophylakt. Bedeutung kommt dem I als Adjuvan der *Salvarsan*- u. *Goldtherapie* zu. Die diagnost. Anwendung des I zur Best. der Blutumlaufzeit, zur Leberfunktionsprüfung u. zur röntgenolog. Darst. der Gallenblase hat z. Zt. nur wissenschaftlichen Wert. (Pharmazie 3. 498—503. Nov. 1948. Berlin-Charlottenburg.)  
C. O. LAUBSCHAT. 4634

B. N. Halpern und O. Gaudin, *Beeinflussung der Gallenzusammensetzung beim Hund mit permanenter Gallen fistel unter dem Einfluß verschiedener Choloretica*. Unter 2 mg/kg *Trithio-p-methoxyphenylpropen* kommt es beim Hund nach intrastomachaler Gabe zu einer ca. 7 Std. dauernden Cholere, bei welcher die Steigerung der *Cholesterinkonz.* um mehrere 100% bes. auffällt. Gallensalze u. Trockenextrakt sind nur mäßig vermehrt, die Farbstoffkonz. sinkt ab. 40 mg/kg Natriumeholat verändert die Ausscheidung von Gallensalzen u. Pigmenten in ähnlicher Weise, ohne die Cholesterinkonz. so erheblich zu steigern. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 779—83. Juni 1948.)  
JUNG. 4640

Raoul Kourilsky, Bernard Halpern und Jean Martin, *Experimentelle und klinische Untersuchung zur choloretischen Wirkung einer neuen synthetischen Schwefelverbindung*. Untersuchung der physiol. u. therapeut. Eigg. von 3-[*p*-Methoxyphenyl]-1,2-dithiolthion-(5) (I) F. 108, 5°, orange Nadeln, S-Geh. 40%, wirkt auf die Sekretion der Galle u. auf den Katabolismus der N-Verbb. dieses Körpers, ist kaum tox. u. wirkt beim Menschen schon in peroralen Dosen von 0,0375—0,075 in drei Verabreichungen innerhalb 24 Stunden. Die Anwendung wird diskutiert. (Presse méd. 56. 457—58. 26. Juni 1948. Paris.)  
KUNZMANN. 4640



Walter Kikuth, Rudolf Gönnert und Hans Mauss, *Miracil, ein neues Chemotherapeuticum gegen die Darmbilharziose*. (Vgl. C. 1949. E. 1083.) *Miracil D* = 1-Diäthylaminoäthylamino-4-methylthioxanthon-HCl (nebenst. Formel). Als Base in organ. Lösungsmitteln lösl., gelbe Kristalle; F. 64—65°; F. des HCl-Salzes 195—196°. Darst. durch Rk. von 1-Chlor-4-methylthioxanthon mit *asymm. Diäthyläthylendiamin*. Die Möglichkeit der für Massenbehandlung wichtigen peroralen Applikation macht es den nur parenteral zu verabreichenden, mit Nebenwrkkg. behafteten *Antimonpräpp.*, *Brechweinstein* u. *Fuadin* bei weitem überlegen. Mit einer einmaligen Applikation von 20 mg/kg oder 2mal 10 mg/kg in 3tägigem Abstand konnten erkrankte Affen mit Sicherheit geheilt werden. Klin. Prüfung des *Miracils* war bisher nicht durchführbar. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946 43. 289—90. Dez. 1948. Wuppertal-Elberfeld, Bayer-Forschungsstätten.)  
C. O. LAUBSCHAT. 4645



L. R. Krasno, M. Grossman und A. C. Ivy, *Die Inhalation von Norisodrinesulfat-Staub*. Durch Inhalation von jeweils 3—5 mg *Norisodrinesulfat* (I; *Aleudrin*, 1-[3'-4'-Dioxyphenyl]-2-*isopropylaminoäthanol*) konnten in 16 von 34 Fällen von bronchit. u. allerg. Bronchialasthma die Anfälle beherrscht werden. In den restlichen Fällen mußten zusätzlich *Aminophyllin* u. *Jodide* u./oder ein *Antihistaminicum* gegeben werden. An Nebenerscheinungen traten bei 4 Patienten schnell vorübergehend Schwindel, Herzklopfen u. Pulsbeschleunigungen auf. (Science [New York] 108. 476—78. 29/10. 1948. Univ. of Illinois, Coll. of Med., Dep. of Clin. Sci.; Illinois Masonic Hosp.)  
KRUSEN. 4650

V. Rittermann und D. Tomić, *Die Beziehung der Zahncaries zum Fluorgehalt im Trinkwasser von Lipik, Pakrac und Daruvar*. Im Trinkw. von 3 kroat. Orten wurde folgender Geh. an F gefunden: Lipik 0,290—0,482, Pakrac 0,185—0,290, Daruvar 0,186—0,198 mg F/Liter. — Die Häufigkeit von Zahncaries bei Kindern nahm zu mit fallendem F-Geh. im Trinkwasser. (Liječnički Vjesnik 70. 409—12. 1948. Sep. Zagreb, Klinik f. Zahn-, Mund- u. Kieferkrankheiten u. Pharmakol. Inst.)  
BECKMANN. 4655

J. M. Ingendaay, *Fluor und Zähne*. Überblick über die F-Wrkkg., Toxikologie, Anwendung von F-Präpp. u. die Beziehung des F zur Caries. Hinweis auf die Beurteilung der Therapie mit F-Präpp. durch den „Council on Dental Therapeutics“. Äußerliche Anwendung: 3mal im Jahre alle 3 Jahre mit 0,05—2%ig. Lsg. von CaF<sub>2</sub> mit Tupfern (4—5 Min.). Innerlich so, daß einschleimlich Trink-W. die tägliche F-Menge 1 mg nicht übersteigt. F-Präpp. *Enziflur* (CaF<sub>2</sub> mit Vitamin C u. D) in Tablettenform. (Dtsch. zahnärztl. Z. 3. 599—601. Aug. 1948. Bonn.)  
KUNZMANN. 4655

Drum, *Cariesprophylaxe durch Fluorverbindungen*. In den V.St.A. durchgeführte Unters. lassen vermuten, daß niedriger F-Geh. des Trinkwassers das Auftreten der Caries begünstigt u. umgekehrt verhindert. Der der F-Wrkg. zugrundeliegende Prozeß der Überführung des *Hydroxylapatits* des Zahnschmelzes in F-*Apatit* kann prakt. nicht nur durch eine mäßige Fluorierung des Trinkwassers, sondern nach neueren Unters. auch derart erreicht werden, daß man die Zähne in 3 aufeinander folgenden Jahren mit einer (nicht näher bezeichneten) F-Lsg. imprägniert. (Zahnärztl. Rdsch. 1948. 246. 20/8.)

C. O. LAUBSCHAT. 4655

Richard Schönwald, *Zur Cariesprophylaxe durch Fluorverbindungen*. Unter Bezug auf die Mitt. von DRUM (vgl. vorst. Ref.) wird bemerkt: Benetzen der Zähne mit F-*Apatit* führte zu ungünstigen Resultaten u. muß als prophylakt. Maßnahme als unzureichend betrachtet werden. Wichtig erscheint die vorbeugende Behandlung von Mutter u. Kleinkind mit (Ca, Mg)-F-Verbb. zugleich, die zweckmäßigerweise homöopath. in Form von *phosphorsaurem Kalk u. Fluorcalcium* in den Verdünnungen D 6 bis D 12 verabreicht werden. Größere Mengen zusätzlich zugeführter F-Verbb. (0,4 g täglich) vermögen Dichtigkeit u. Festigkeit der Knochen stark zu beeinträchtigen. (Zahn-ärztl. Rdsch. 1948. 318—19. 20/10. Berlin.)

C. O. LAUBSCHAT. 4655

John W. Knutson, *Eine Beurteilung der Wirksamkeit von örtlich angewandten Fluoridlösungen als Cariesvorbeugungsmittel*. Zusammenfassender Vortrag über die örtliche Anwendung von *Fluoridlsgg.* als Vorbeugungsmittel gegen den Cariesbefall der Zähne. Die Löslichkeit von Zahnschmelz wird durch Behandlung mit Fluoridlsgg. erniedrigt. Zahnschmelz vermag ebenso wie Knochen, Dentin u. Oxyapatit F zu adsorbieren. Die Adsorption ist umso stärker, je niedriger der  $p_H$ -Wert der Lsg. ist; das Optimum soll nach Angaben anderer Vf. bei  $p_H$  2,6 liegen. Vf. bezweifelt jedoch, daß diese Acidität ohne schädigenden Einfl. ist. NaF, KF u. NH<sub>4</sub>F haben die gleiche Wrkg., CaF<sub>2</sub> ist wirkungslos. In welcher Form die F-Ablagerung erfolgt, ist noch unbekannt. Die Ergebnisse von klin. Unters. über die Wirksamkeit der NaF-Behandlung an Menschenzähnen durch verschied. Beobachter sind in Tabellen zusammengestellt. Die beste Wrkg. wird durch viermalige Behandlung mit 2%ig. NaF-Lsg. nach Reinigung der Zähne vor der ersten Behandlung erzielt. Auf diese Weise wurde bei klin. Verss. an Kindern eine 40%ig. Verringerung des Auftretens von Caries festgestellt. Im Gegensatz zu den Angaben anderer Beobachter fand Vf., daß PbF<sub>2</sub> nicht so wirksam ist. (J. Dental Res. 27. 340—50. Juni 1948. Washington, D. C., U. S. Public Health Service, States Relations Div., Dental Sect.)

FORCHE. 4655

John T. Ingram, *Einige Gesichtspunkte in der Behandlung von Hautkrankheiten*. Es werden die allg. Prinzipien der Behandlung von Hautkrankheiten organ. oder funktioneller Genese unter bes. Beachtung der Sulfonamid-Penicillin- u. Strahlentherapie besprochen. (Brit. med. J. 1948 II. 187—91. 24./7. 1948. Univ. of Leeds.)

LANGECKER. 4661

Josef Warkany und Donald M. Hubbard, *Quecksilber im Harn von Kindern mit Akrodynie*. In Fällen von Akrodynie bei Kindern wurde Hg im Harn festgestellt. Der Hg-Geh. wird durch Kalomelgaben u. Präcipitatsalben bei gleichzeitiger Idiosynkrasie bedingt. Es können auch andere Ursachen für Akrodynie, z. B. Arsenvergiftung, vorhanden sein. (Lancet 254. 829—30. 29/5. 1948. Cincinnati, Univ., Children Hosp.)

KUNZMANN. 4661

H. Kuske, *Untersuchungen über die Abortivwirkung von BAL (2,3-Dithiopropanol) bei Lewisit-(Chlorvinylarsin)-Schäden der Haut*. Vf. berichtet über seine Unters. mit 5%ig. BAL (2,3-Dithiopropanol)-(I)-Vaseline. Diese erzeugt auf der menschlichen Haut durch Einreiben während einiger Min. schmerzhaft, brennende Schwielen, während auf der Haut von Ferkeln daneben ein Erythem entsteht. I könnte daher als Nesseltstoff bezeichnet werden. In Vgl.-Verss. wurde die Wrkg. von I-Salbe, CCl<sub>4</sub> u. Vaseline auf die mit techn. Lewisit geschädigte Haut ermittelt. Dadurch konnte die überlegene Abortivwrkg. von I nachgewiesen werden. Ebenso war ihm die bisher angewandte 5%ig. Chloraminsalbe unterlegen. Jedoch hängt es auch hier vom rechtzeitigen Beginn der Behandlung ab, ob die Lewisitschäden vollkommen aufgehoben oder nur abgeschwächt werden. Die gleichen Ergebnisse wurden auch in Tierverss. erhalten. (Dermatologica [Basel] 97. 57—70. 1948. Bern.)

HILDEGARD BAGANZ. 4661

Hugh R. Jolly, *Verhütung des „ringworm“ in den Tropen*. Bei Erkrankungen des Körpers wurde Lassarpaste mit 1% Chrysarobin, bei Gesichterkrankungen Whitfieldsalbe u. bei Erkrankungen zwischen den Zehen Brillantgrün 1 in 500 cm<sup>3</sup> Sprit mit 3% Salicylsäure angewandt. Die Behandlungsweise erwies sich als erfolgreich. (Brit. med. J. 1948 I. 726—28. 17/4.)

KUNZMANN. 4661

H. v. Keyserlingk, *Die Övergiftungen (Tri-o-kresylphosphat)*. Übersichtsbericht über Krankheitsbild u. Behandlung von *Tri-kresylphosphat*-vergiftungen. Zahlreiche Literaturangaben. (Med. Mschr. 2. 65—68. März 1948. Jena, Univ.-Klinik.)

KUNZMANN. 4675

Brian Russell, Bernard Green und L. G. R. Wand, *Durch BAL (2.3-Dimercapto-*propanol*) verursachte latente Tetanie*. Bericht über einen Fall, bei dem während der intramuskulären Verabreichung von BAL (I) sich *latente Tetanie* entwickelte. An 13 Personen wurde dann die Wrkg. des I in Dosen von 0,75—6,11 mg/kg Körpergewicht ausgetestet, dabei blieb eine ganz frei von tox. Erscheinungen. Serumunterss. lassen einen Zusammenhang zwischen den auftretenden Tetanieerscheinungen u. niederen Ca- u. Mg-Typen vermuten. Unterss. des Ca u. Mg-Stoffwechsels sind notwendig um Störungen durch I auszuschalten. Eine Dosis von täglich 3,14 mg I/kg Körpergewicht über vier Tage ist für As-, Au- u. Hg-Vergiftungen erfolgversprechend bei gleichzeitiger hoher Ca-Diät, MgSO<sub>4</sub>- u. Vitamin D-Gaben. Bei 5 Kontrollen wurde 10%ig. Benzylbenzoatlsgg. in äquivalentem Vol. zu 1,31—4,52 mg-I/kg. Körpergewicht injiziert, dabei traten keine Symptome von latenter Tetanie, jedoch ein zweifelhaft positives Chlosteck-Zeichen 1½ Std. nach der Injektion auf. (Lancet 255. 169—74. 31/7. 1948. London, St. Bartholomew's Hosp.)

KUNZMANN. 4675

Eduardo del Ponte, *Versuche über die Toxizität des DDT auf die Larven der Anopheles pseudopunctipennis*. Das DDT ist hochtox. auf die Larven der *Anopheles pseudopunctipennis*, selbst noch in einer Verdünnung von 1 g in 100 m<sup>3</sup> Wasser. Die verschied. Arten der Anwendungsmöglichkeiten werden aufgeführt u. die erzielten Ergebnisse in vielen Tabellen u. graph. Darstellungen demonstriert. (Rev. Inst. bacteriol. Malbrán 13. 95—121. 1945/48.)

CORDS. 4675

D. Vincert, R. Truhaut und A. Abadie, *Beitrag zur Untersuchung des Vorganges der toxischen Wirkung des Insektenvertilgungsmittels DDT*. — DDT und die Cholinesterase-systeme bei höheren Tieren und Insekten. Gehirngewebe von Hammeln, Erythrocyten u. Blutsrum von Pferden (vgl. C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. [1947.] 65) zerriebene Stubenfliegen- u. Kartoffelkäferleichen in RINGERSCHER Lsg. werden mit DDT-Pulver oder alkoh. DDT-Lsg., lebende Fliegen mit wss. Gelatinelsg. behandelt. Nach Zugabe von Acetylcholinchlorid wird die Cholinesterasewrkg. des Serums durch die entstehende Essigsäure bzw. das aus RINGERSCHER Lsg. frei gemachte CO<sub>2</sub> gemessen. In keinem Fall ist eine Anticholinesterasewrkg. des DDT erkennbar. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1500—02. Dez. 1948. Paris, Fac. de pharmacie, Labor. de toxicologie u. Toulouse, Fac. de médecine et de pharmacie, Labor. de matière médicale.)

WESLEY. 4675

Leonard Karel (unter techn. Mitarbeit von J. L. Harrisor), *Die Nagetiotoxizität von Fluoroacetphenylhydrazid („Fanylin“)*, dessen orale Toxizität für verschiedene Spezies mit einer Anmerkung über die Toxizität von 64 anderen vermuteten Nagetiergiften. Die orale LD 50 für *Fluoroacetphenylhydrazid* (I) („Fanylin“) ist in mg/kg: 9,1 für Ratten (WISTAR-Stamm), 45 für Mäuse (CARWORTH-FARMS-Stamm), 7,2 für Schweine, < 1,3 für Kaninchen, zwischen 0,65 u. 1,3 für Meerschweinchen, zwischen 0,25 u. 0,5 für Katzen, zwischen 0,1 u. 0,25 für Hunde. Die tox. Wrkg. scheint in 1. Linie auf die F-Komponente zurückzuführen zu sein. I war aus einer Reihe von 65 verschied. möglicherweise für Nagetiere tox. Verb. als wirksamste Verb. nach orientierenden Prüfungen ausgewählt worden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 287—93. Juli 1948. Maryland, Army Med. Center, Med. Div., Toxicol. Sect.)

ALBERTY. 4675

M. J. Dallemagne, E. Philippot und J.-M. Gernay, *Untersuchungen über den Mechanismus der zentralen Wirkung von Hexachlorcyclohexan und Dibenzylmethylamin bei höheren Tieren*. Intravenöse Injektionen kleiner Dosen von  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan (I) rufen sowohl beim mit Chloralose narkotisierten Hund als auch beim unbetäubten Kaninchen Krämpfe hervor, während die  $\alpha$ .  $\beta$  u.  $\delta$ -Isomeren keine Wrkg. haben. I scheint die Aktivität der Cholinesterase zu beeinträchtigen. Ähnliche Ergebnisse wurden mit *Dibenzylmethylamin* (II) erhalten, das auch Krämpfe hervorruft. II hemmt die Pseudocholinesteraseaktivität in vitro, wozu I nicht in der Lage ist. (Experientia [Basel] 4. 155. 15/4. 1948. Lüttich, Biochem. Labor. und Labor. für Pharmacodyn. der Univ.)

SCHÜMANN. 4675

R. G. Horton, L. Kabel und L. E. Chadwick, *Toxizität von  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan in der Kleidung*. Auftreten von 2 gewerblichen Vergiftungen durch  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan (I) bei Arbeitern, die mit der I-Imprägnierung von Stoffen beschäftigt waren, veranlaßte Verss. an geschorenen Labor-Tieren mit I-impregnierter Kleidung bzw. Einreibung von I-Lösungen. Die Toxizitätsbest. erfolgte mit reiner 40% I-Lsg. in Aceton bzw. 83% I-haltigen Hexachlorcyclohexanmischungen nach direktem Aufbringen auf geschorene Hautstellen des Rückens u. der Seite. Zur Ausschaltung von Inhalation wurden die Tiere während der ersten 72 Std. unter eine gut ventilierte Kappe

gesetzt oder im Falle der Ziege im Freien angebunden. Gebleichter Fischgrätenzwillich wurde durch Besprühen oder Eintauchen in eine 10%ig. I-Acetonlsg. imprägniert, so daß eine Konz. von 2 g I/Quadratfuß resultierte. Den Tieren wurden Kleidungsstücke aus dem lufttrockenen Stoff angepaßt. Die bedeckten Stellen entsprachen für den Menschen 0,28 Quadratfuß/kg oder etwa 500 mg I in dem Stoff/kg Körpergewicht. Die Erscheinungen nach direkter Anwendung u. Tragen imprägnierter Kleidung waren dieselben, wie nach parenteraler Zufuhr: Schwäche, schlaffe Lähmungen, Krämpfe. Kaninchen sind bes. empfindlich, Meerschweinchen weniger. Die Best. des Gesamtverlustes an Hexachlorcyclohexan in der Kleidung betrug beim Kaninchen 17% nach 1mal Tragen, 23% nach 2mal u. 36% nach 3 Waschungen ohne Tragen. Lecken konnte als Aufnahmeweg ausgeschaltet werden. Die Inhalationsmöglichkeit in dem Ausmaß als sie beim Tragen der Kleidung gegeben ist, führte in 10 Tagen zu keiner Erkrankung. Bewegung der Tiere ermöglichte eine erhöhte Aufnahme offenbar durch Abschuppen kleinerer Kristalle von den Fasern u. Scheuern der Kleidung u. dadurch Einreibung in die Haut. Ein I Toxizitätsvgl. für das Kaninchen bei verschied. Verabreichung ergab: LD 50 intravenös akut 4 mg/kg. Bei täglicher Einreibung einer I-Acetonlsg. zu 20 mg/kg über 3 Wochen führte zu Erscheinungen; desgleichen traten beim Tragen imprägnierter Kleidung nach 2,4—8 g/Quadratfuß Erscheinungen auf. Es scheint I für gewisse Tiere bei percutaner Aufnahme gefährlicher zu sein als für den Menschen. (Science [New York] 107. 246—47. 5/3. 1948. Maryland, Army chemical Center.)

LANGECKER. 4675

J. M. Andrews und S. W. Simmons, *Über die Anwendung neuerer organischer Insekticide in der Hygiene*. Vff. berichten ausführlich über DDT, DDD, Chlordan, HCH, Toxaphene u. bes. über die Toxizität der genannten Verb. auf Warmblüter. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 38. 619—31. 1948. Atlanta, Ga., Techn. Dev. Div., Comm. Dis. Center, U. S. Publ. Health Serv.)

RIEMSCHEIDER. 4675

M. Van Arsdell, *Gesundheitsgefährdung durch gewöhnliche Laboratoriumsreagenzien*. Die meisten Chemikalien, mit denen der Chemiker für gewöhnlich zu tun hat, stellen eine ernsthafte Gefahr für sein Leben u. seine Gesundheit dar. Infolge des täglichen Umgangs mit diesen Stoffen ist eine Abstumpfung gegen diese Gefahr eingetreten. Durch geeignete Erziehungsmaßnahmen soll von Beginn der Ausbildg. an dagegen eingewirkt werden: Vorhütung der Einatmung, der Hauteinw., des Verschluckens der Chemikalien u. der Erkennung einer beginnenden Erkrankung. Die Chemikalien werden hinsichtlich ihrer Wrkg. in korrodierende (I), belästigende (II) u. nerven- u. blutvergiftende (III) eingeteilt. Z. B. I: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, KOH, NaOH; II: Sb, As, Hg, Hg-Halogenide; III: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>. Im einzelnen wird dann angeführt, welche Folgen die Einw. der Säuren, Alkalien, Kationen, Anionen, Cyanide, Halogene u. Halogenide auf den menschlichen Körper hat u. erörtert, welche Maßnahmen nach einer Schädigung zu treffen sind. Abschließend werden einige chem. Eigg. der besprochenen Verb. aufgezählt. Dem Bericht sind zwei Tabellen beigelegt, in denen die physiol. Rkk. u. die Erste-Hilfe-Maßnahmen zusammengestellt sind. (Chem. Engng. News 26. 304—09. 2/2. 1948. Chicago, Benson & Associates.)

BRÄUKMANN. 4681

Karl Humperdinck, *Zur Kritik der Bleischrumpfniere*. Nach Ansicht des Vf. kommt durch chron. Pb-Einw. selten eine Schrumpfniere zustande. Er lehnt daher bei Pb-Arbeitern die generelle Anerkennung einer Schrumpfniere als Berufskrankheit ab. (Ärztl. Forsch. 2. Arbeits- u. Problemlberichte 119—21. 25/10. 1948. Stuttgart, Arbeitsmedizin. Inst.)

BRÄUKMANN. 4681

E. Hailer und K. Heicken, *Untersuchungen zur Bekämpfung des gewerblichen Milzbrandes*. 3. Mitt. Die keimtötende Wirkung von Caporit, Chloramin, Chlorimid und Formaldehyd gegenüber Milzbrandsporen bei 20, 12 und 4°. (1. vgl. C. 1946. I. 757.) Das Keimtötungsvermögen von Caporit (Chlorkalk) (I), Chloramin(p-Toluolsulfonchloramid-Na) (II) u. Chlorimid (chlorimidodisulfosaures Na) (III) sowie von wss. (IV) u. seifenhaltiger (V) HCHO-Lsgg. mit Hilfe der Granaten-Meth. von PAUL u. KÖNIG gegenüber Milzbrandsporen wird bestimmt. Die Prüfung dieser Stoffe erfolgte bei 20°, 12° u. 4°. In bezug auf äquivalenten Geh. an akt. Cl war die sporicide Wrkg. einer I-Lsg. am stärksten. Bei 12° u. 4° geht die sporicide Wrkg. der I-, II- u. III-Lsg. zurück; bei II u. III jedoch stärker als bei I. Die keimtötende Wrkg. von I- u. Na-Hypochlorit-Lsgg. ist fast gleichwertig u. unabhängig vom Geh. der Lsgg. an akt. Cl. Bis zu einem Geh. von 4% waren die IV- u. V-Lsgg. in bezug auf ihre Sporicide Konz.-abhängig. Temp.-Erniedrigung vermindert das Keimtötungsvermögen. Die Wrkg. der V-Lsg. war bei niedriger Temp. günstiger als die der IV-Lösung. 24 Std. alte IV- u. V-Lsgg. waren wirksamer als frisch bereitete. Desinfektionsverss. unter prakt. Verhältnissen mit vorst. Desinfektionsmitteln waren erfolgreich. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 87—103. 1948. Berlin, Chem. Abt., Robert Koch Inst.)

BRÄUKMANN. 4681

E. Hailer und K. Heicken, *Untersuchungen zur Bekämpfung des gewerblichen Milzbrandes*. 4. Mitt. *Weitere Versuche zur Sanierung der tierhaar- und borstenverarbeitenden Industrie. Die keimtötende Wirkung von wäßrigen und seifenhaltigen Formaldehydlösungen bei höheren Temperaturen*. (3. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Es wird die keimtötende Wrkg. von wss. u. seifenhaltigen Formalin-Lsgg. bei Temp. von 30—80° gegenüber Sporen einer größeren Anzahl von Milzbrandstämmen ermittelt. Eine 6std. Behandlung mit einer 0,25%ig. Formalin-Lsg. bei 60° führte zu einer einwandfreien Desinfektion bei äußerster Schonung des zu desinfizierenden Materials (empfindliche Tierhaare u. Borsten). (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 109—24. 1948. Berlin, Robert Koch-Inst., Chem. Abt.) BRAUKMANN. 4681

## G. Analyse. Laboratorium.

G. Charlot, *Die derzeitige Aufgabe des Ingenieur-Analytikers*. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 425—31. Dez. 1948. Paris, Frankreich, Ecole de Physique et Chimie Industrielles.) WERNER ALBRECHT. 5000

E. Sartori, *Präzisions-Mikrobürette ohne Hahn*. Beschreibung u. Abb. einer Mikrobürette mit 0,5 mm<sup>3</sup>-Einteilung, Schraubspindel u. Hg-Kapillare in U-Form mit Hilfsteilung. (Experientia [Basel] 4. 199. 15/5. 1948. Pavia, Univ.)

L. LORENZ. 5014

G. Hettner, *Die Leistungsgrenze thermischer Strahlungsmeißinstrumente*. 2. Mitt. (1. vgl. DAHLKE u. HETTNER, C. 1941. I. 2688.) Das abweichende Ergebnis über die optimale Leistungsfähigkeit therm. Strahlungsmeißinstrumente von KAPPLER (C. 1948. I. 139) beruht auf einer anderen Definition der Leistungsfähigkeit. Diese Definition muß als unzweckmäßig angesehen werden, weil sie im Gegensatz zu derjenigen von DAHLKE u. HETTNER kein Maß für die mit einem Strahlungsmeißinstrument in einer vorgegebenen Zeit erreichbare Genauigkeit darstellt. (Z. Physik 124. 309—14. 1948. Frankfurt a./M., Univ.) HENTSCHEL. 5016

Erik Zeuthen, *Eine cartesische Eintauchwaage zur Bestimmung reduzierter Gewichte miteinander Genauigkeit von  $\pm 0,01 \%$* . Im Anschluß an die in derselben Zeitschrift veröffentlichten Arbeiten von LINDERSTRÖM-LANG (1937—43) über ein cartes. Eintauch-Mikrorespirometer sowie die Theorie u. Technik des Eintauchers (Schwimmers) wird vorliegend eine Eintauchwaage zur Wägung kleiner biol. Objekte beschrieben, die aus einem Schwimmer besteht, der eine Luftblase enthält u. an dem die Waagschale befestigt ist. Um zu verhindern, daß der Schwimmer untertaucht, statt zu schweben, wird der äußere Luftdruck entsprechend verändert. Die Arbeit enthält die Beschreibung der Anfertigung der Waage, der Glasblasetechnik u. der App. zur Messung u. Regulierung des Luftdruckes. Ferner wird das Befechten des Schwimmers u. sein Versetzen in den Schwebезustand, die Konstanz des Gleichgewichtsdruckes, das Wägeverf. u. die Genauigkeit beschrieben. Die Herst. einer Waage aus Glas allein, die früher angewandt wurde, wird verlassen u. das Waageschälchen aus Polystyrol angefertigt; auch die Goldgewichte werden durch solche aus Polystyrol ersetzt, das sehr geeignet ist da seine D. 1,05 beträgt. Es ist daher im W. fast ohne Gewicht. Die Druckdifferenzen vor u. nach Beladung betragen selten über 2—3 mm H<sub>2</sub>O. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. 26. 243—65. 1948.) v. WILPERT. 5022

S. Golden, *Bemerkungen zu „Eine osmotische Diffusionspumpe“*. Berichtigung einer Formel aus einer Arbeit von FRANCK u. MAYER (Arch. Biochemistry 14. [1947.] 297) u. Erörterung der daraus entstehenden Folgerungen. (Arch. Biochemistry 17. 139—40. April 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt chem. Labor.)

GERHARD GÜNTHER. 5026

Wilhelm Hoffmann, *Universalwandstativ nach Griesel*. Beschreibung eines an der Wand zu befestigenden schwenkbaren Stativs mit Zubehörteilen der Fa. GREYER u. BEHRENS, Hamburg-Stellingen. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 489. 31/12. 1948.)

LECKE. 5032

H. A. Bewick, J. E. Currah und F. E. Beamish, *Eine rasche Prüfung der Extraktionsverfahren mit Lösungsmitteln*. Es wird ein einfacher, mit Rührer versehener Extraktionsapp. für fl. Systeme beschrieben, der sich sowohl für die Verfolgung des Extraktionsvorganges als auch zur laufenden Analyse bei der Extraktion mit leichteren oder schwereren Fl. als die zu extrahierende eignet. Zum Vgl. der Wirksamkeit bei kontinuierlicher Extraktion wird als zweckmäßiger Kennwert das „Halbextraktionsvolumen“ V eingeführt, das ist diejenige Menge Lösungsm. B, die erforderlich ist, um die Konz. der gelösten Substanz C im ursprünglichen Lösungsm. A auf die Hälfte herabzusetzen. V kann auf graph. Wege leicht ermittelt werden u. steht mit dem Verteilungsfaktor k u. dem Vol. W der ursprünglichen Lsg. in der Beziehung  $k = 0,693 \cdot W/V$ . Die be-

schriebene App. gestattet die Besonderheiten des betreffenden Extraktionsverf. analyt. zu verfolgen. Zur Erläuterung werden als Beispiele die Extraktion einer Lsg. von Borsäure in Isoamylalkohol durch W., einer wss. Lsg. von  $\text{FeCl}_3$  durch Isopropyläther u. einer wss. J-Lsg. durch  $\text{CCl}_4$  mit Angabe der V- u. K-Werte beschrieben. (Analytic. Chem. 20. 740—43. Aug. 1948. Toronto, Kanada.) HENTSCHEL. 5034

Antoine Pierre Pellet, *Rektifikation durch Erhitzen der flüssigen Phase und Abkühlen der dampfförmigen Phase*. Es wird eine Rektifizierkolonne beschrieben, deren Wrkg. an Bzl.-Toluol u. Bzl.- $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2$ -Gemischen studiert wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 588—89. 20/9. 1948.) VIERK. 5038

J. Verheus, *Analytische Anwendungen der Rektifikation*. Vf. bespricht die Möglichkeiten u. Grenzen der Rektifikationsmethodik für analyt. Zwecke. Für genaue analyt. Best. sind normierte Geräte u. Arbeitsvorschriften unerlässlich. Vf. empfiehlt, bes. der neuartigen Rotationskolonne Beachtung zu schenken, da sich mit ihr gerade für analyt. Trennungen gute Ergebnisse erzielen lassen [bei 1 mm Spielraum zwischen stat. u. rotierendem (7,5 cm Durchmesser) Zylinder u. 4000 Umdrehungen/Min., 62 theoret. Böden per m Länge; Kolonnenverlust 17,5  $\text{cm}^3$ , Druckgefälle 2 mm Hg]. — Der Wirksamkeitsfaktor nach PODBIELNIAK,  $A = (\text{Trennschärfe} \times \text{Durchsatz})$ : Verlust, wird für verschied. Füllkörper in Füllkörperkolonnen mit 500—3000, für Rotationskolonnen mit 4—10000 pro Std. angegeben. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 681—86. Dez. 1948. Amsterdam, N. V. De Bataafsche Petroleum Mij.) KLOCKMANN. 5038

R. T. Fowler, *Die Entwicklung des Gleichgewichtsdestillierapparats. Eine Übersicht über Methoden zur Erlangung von Flüssigkeits- und Dampfgleichgewichtsproben*. 1. u. 2. Mitt. Vf. beschreibt Vorr. u. Verff. zur Feststellung der Zus. von Fl. u. Dampf von Gemischen in Abhängigkeit von Temp. oder Druck in zunehmender Vervollkommnung. Die App. u. ihre Fehler, wie Überhitzung, Dephlegmierung, Mitreißen von Fl. usw. werden krit. beurteilt. (Ind. Chemist 24. 717—21. Nov.; 824—30. Dez. 1948.)

BLUMRICH. 5038

Marcel Aribat und Jacques Pouradier, *Bestimmung des Molekulargewichts von makromolekularen Substanzen mit Hilfe des Tensiometers mit mattierten Plättchen*. Es wird die Oberflächenspannung von Filmen aus Gelatine u. aus Acetylcellulose auf W. mit dem von ARIBAT u. DOGNAN, (C. 1939. II. 4448) beschriebenen Tensiometer mit mattiertem Pt-Plättchen bestimmt. Die hieraus berechneten Mol.-Gewichte stimmen mit dem osmot. bestimmten annähernd überein. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1101—03. 22/11. 1948.)

LANTZSCH. 5044

M. Picon, *Dynamische und statische Messung der Oberflächenspannung. Ein absolut messendes und registrierendes Tensiometer*. Die dynam. Oberflächenspannung wird mittels einer Blasendruckmeth. gemessen. Für Messung der stat. Spannung wird statt des DU NOÛYschen Rings eine 0,1 mm dicke Pt-Lamelle verwandt, die vollständig benetzt werden muß. Registriert wird durch Umbau einer Torsionswaage bzw. des DU NOÛYschen Tensiometers mittels einer automat. Reiterverschiebung auf einem Waagebalken, welche durch ein durch den anderen Waagebalken betätigtes elektromagnet. Relais ausgelöst wird. Der Sitz des Reiters wird auf einem Kymograph markiert. (Ann. pharmac. franç. 6. 84—93. Febr. 1948.)

JUNG. 5048

V. N. Ipatieff, G. S. Monroe und L. E. Fischer, *Laboratoriumsapparatur für Strömungsversuche unter hohem Druck*. Es wird eine Labor.-App. für Hochdruckvers. beschrieben, die ein ähnliches Arbeiten gestattet wie unter den in großtechn. Anlagen herrschenden Bedingungen. Die wesentlichsten Teile dieser Vers.-App. sind aus 6 Hochdruckzylindern bestehendes Gasspeichersyst., Gasmischpumpe, Speisevorr. für Fl., mit Cu ausgekleidetes Hochdruckreaktionsrohr, Vorr. zur Druckkontrolle u. wassergekühlte Druckvorlage mit Gasabstreifer. Die Vers.-Anordnung erlaubt die therm. oder katalyt. Rk. von fl. u. gasförmig. n Stoffen bzw. von Mischungen beider (z. B.  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Synth. aus  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2$  oder Umwandlung von Bzl. u. Bzl.- $\text{CH}_4$  in Toluol) bei Drucken bis zu 13000 lbs/sq. in. (915 at) u. Temp. bis zu 565°. (Ind. Engng. Chem. 40. 2059 bis 2062. Nov. 1948. Riverside, Ill., Universal Oil Products Co.)

KLASSKE. 5048

Erich Tschirch, *Rationelle Arbeitsverfahren in der Gravimetrie*. Vf. berichtet über eigene Erfahrungen mit einer Abwandlung der klass. Analysenmeth., bei der die Fällungsform des gesuchten Ions nicht mehr bei erhöhter Temp. stundenlang getrocknet wird, sondern nach 3maligem Auswaschen mit jeweils 3  $\text{cm}^3$  trockenem Aceton u. 15—30 Min. dauerndem Stehen im leeren Vakuumexsiccator bei 20—30 mm Hg-Säule schon zur Wägung bereit ist. An den Beispielen von  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  u.  $\text{Cu}_2\text{O}$  wird durch Gegenüberstellung der Werte gezeigt, daß die nach der neuen schneller arbeitenden Meth. erhaltenen Resultate den nach der klass. Arbeitsweise gefundenen durchaus gleichwertig sind. An Stelle des vom DAB VI als Ursubstanz geforderten  $\text{K}_2\text{HCO}_3$  empfiehlt Vf. zur Einstellung der n. HCl die

gravimetr. Fällung von  $\text{AgCl}$  mit anschließender Trocknung u. Wägung nach der referierten Meth.,  $n\text{-H}_2\text{SO}_4$  könnte als  $\text{BaSO}_4$  gefällt u. gewogen, die  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. durch Fällung des Ag. als  $\text{AgCl}$  bestimmt werden, wobei jeweils die Trocknung nach der neuen Meth. zu erfolgen hatte. (Pharmazie 3. 532—35. Dez. 1948. Falkensee-Finkenkrug.)

H. KAUFFMANN. 5050

J. H. Beaucourt, *Bombenmethoden in der Mikrochemie*. 2. Mitt. *Methoden zur Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Arsen*. Vf. beschreibt verschied. Bombenrohr-Aufschlußmethoden, die einander sehr ähnlich sind u. auf kurzzeitiger Erhitzung der Analysesubstanz mit 2 u. mehr O-Überträgern wie  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$ , Zucker u.  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , Br-W oder Perhydrol im zugeschmolzenen Rohr beruhen. S wird fast stets gravimetr. als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt; man kann  $\text{SO}_4^{--}$  jedoch auch mit Standard- $\text{BaCl}_2$ -Lsg. u. Tetraoxychinon als Indicator titrieren. P wird als Ammonphosphormolybdat gewogen, oder es wird das Komplexsalz in  $n/10$  NaOH gelöst u. mit Säure gegen Phenolphthalein zurücktitriert. As wird zu  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  oxydiert u. in stark salzsaurem Lsg. jodometr. bestimmt. (Metallurgia [Manchester] 39. 115—16. Dez. 1948.)

WEITBRECHT. 5050

—, *Messung des spezifischen Widerstandes mit einer amerikanischen vereinfachten Leitfähigkeitszelle*. Beschreibung einer einfachen Anordnung aus zwei graduierten Glaszylindern mit Gummistopfen, die durch ein enges axiales Glasrohr in Verb. stehen u. in die die axialen Elektroden aus paraffinierten Graphitstäben eintauchen, die zur Messung des Widerstandes viscoser Fll., z. B. des Elektrolyten von Trockenbatterien, dienen sollen. (Chem. Age 59. 127. 24/7. 1948.)

LECKE. 5054

M. J. Bernaerts, *Über die letzten Fortschritte in der chromatographischen Analyse* Übersicht über die chromatograph. Analyse. Rückblick auf ihre Entw.; Angaben über den derzeitigen Stand u. die verschied. Verff., über Adsorptions- u. Lösungsmittel (Entwickler- u. Elutionsfll.). Die Verteilungschromatographie auf der Säule u. auf Filterpapier sowie die Ionenchromatographie (bei stark dissoziierten anorgan. Stoffen) werden näher besprochen. (Meded. vlaamse chem. Veren. 10. 215—23. Okt. 1948.)

WINGCHEN. 5062

L. Zechmeister, *Chromatographie und Spektroskopie in der organischen und Stereochemie*. Überblick über die Anwendungsbereiche der Chromatographie u. Spektroskopie, auch im Hinblick auf Grenzgebiete, wie Genetik u. Biologie; es werden einige der modernsten Arbeiten auf diesen Gebieten krit. besprochen u. ausgewertet. (Amer. Scientist 1948. 505—16. Okt. California Inst. of Technol.)

ZIMMER. 5062

Walter A. Roth und Arthur L. LeRosen, *Charakterisierung von Calciumhydroxyd-Celit-Gemischen für die Chromatographie*. In Fortsetzung einer früheren Unters. über das chromatograph. Verh. von Silicagel-Celit-Gemischen bei der Adsorption von Lycopin wird bei dem Gemisch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Celit das Verh. durch Bestimmung der Kenngrößen S,  $T_{50}V_c$  u.  $R(0,1—0,3)$  verfolgt. Im Gegensatz zu  $\text{SiO}_2$  findet man hier eine lineare Beziehung zwischen  $T_{50}$  u.  $1/V_c$ ; bis zu einem hohen Anteil an Celit im Gemisch bleibt S prakt. konstant. (Analytic. Chem. 20. 1092—93. Nov. 1948. Baton Rouge, La., State Univ.)

HENTSCHEL. 5062

Joseph Tabone, Daisy Robert und Jacqueline Troestler, *Anwendung der Papierchromatographie zur Analyse der biologischen Arylamine*. Meth. zur papierchromatograph. Trennung u. Nachw. von p- u. o-Aminobenzoesäure (I) in Mengen von  $1\gamma$  u. Cynurenin (II) in Mengen von  $5\gamma$ . In Bierhefe konnte I bestimmt werden, wobei 3 weitere Flecken unbekannter Herkunft auftraten. Aus erhitzten alkal. Tryptophanlsgg. konnte eine diazotierbare Substanz isoliert werden, deren  $R_f$ -Wert mit demjenigen des durch Alkalieinw. auf II entstehenden o-Aminoacetophenons ident. ist. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 547—52. Sept./Okt. 1948. Paris, Inst. Pasteur.)

KRUSEN. 5062

P. E. Jellyman und A. J. Milne, *Ein Kompensator mit großem Gesichtsfeld zur Messung der Doppelbrechung*. Die beim BABINET-Kompensator durch zwei Quarzkeile hervorgerufene einheitliche Variation der Doppelbrechung im Gesichtsfeld wird hier durch gleichmäßiges Biegen von Kunstharzstreifen CR 39 der Größe  $14 \times 2$  (Zoll)<sup>2</sup> verschied. Dicke in der zur Beobachtungsrichtung senkrechten Ebene hervorgerufen. Die Kombination mit Analysator u. Polarisator liefert eine Vorr. zur direkten Unters. von Spannungsdoppelbrechung in einem großen Gesichtsfeld. (Nature [London] 161. 477. 27/3. 1948. St. Helens, Lancs., Pilkington Broth., Ltd.)

LINDBERG. 5063

C. G. J. Altmann, *Eine Durchströmkuvette für die Serienmessung von Flüssigkeiten mit dem Abbé-Refraktometer*. Vf. beschreibt ein ABBÉsches Refraktometer mit einer Einrichtung zum Durchspülen der Küvette mit Flüssigkeiten. Dieses Instrument hat sich für Serienmessungen in der Zuckerindustrie sehr gut bewährt; bes. wird gegenüber den üblichen Instrumenten die zeitraubende Reinigung der Küvetten erspart. Die Spül-einrichtung kann am n. ZEISS-ABBÉ sowie am speziellen ZEISS-SCHÖNROCK-

Zuckerrefraktometer angebracht werden. (Chem. Weckbl. 44. 708—09. 4/12. 1948. Pasoeroean, Java, Prüfstation der Zuckerindustrie.) GERHARD GÜNTHER. 5063

A. Lee Smith und V. A. Fassel, *Kombinierte Verschluss- und Projektionsvorrichtung zur Einstellung der Elektroden bei der Spektralanalyse*. Die näher beschriebene Vorr. beruht darauf, daß ein in ein Solenoid gebrachter Eisenstab beim Stromdurchfluß durch die Spule sich automat. zentriert. Mit diesem Eisenstab ist der Spiegel der Projektionslampe beweglich verbunden. (Analytic. Chem. 20. 782. Aug. 1948. Ames, Jo., State Coll.) HENTSCHEL. 5063

A. Argyle und W. John Price, *Eine neue Methode der photographischen Wertbestimmung in der spektrophotographischen Analyse*. Unter der Voraussetzung, daß die photograph. Schwärzungen in dem linearen Teil der charakterist. Schwärzungskurve liegen, geben Vff. eine einfache nomograph. Meth. zur Geh.-Best. kleinerer Bestandteile an, die unabhängig von einer Änderung des  $\gamma$ -Wertes ist. Das Verf. benutzt eine Linie des Elementes mit zwei benachbarten Standardlinien, deren photometr. Ausschläge gemessen werden. Der Nomograph kann aus einer logarithm. Konz.-Skala u. 2 dazu senkrechten logarithm. Skalen für das Verhältnis der Ausschläge  $V_1$  u.  $V_2$  der Linienkombinationen, die die Konz.-Gerade im Indexwert schneiden, gezeichnet werden. An der Best. von Si in verschied. Stahlproben wird die Meth. für die Linienpaare Si 2881/Fe 2876 u. Si 2881/Fe 2880 mit den Indexwerten 1,33 bzw. 4,80 % Si gezeigt. Man verbindet durch eine Gerade die gefundenen Werte von  $\log V_1$  u.  $\log V_2$ , deren Schnitt mit der Konz.-Skala den gesuchten Wert ergibt. Die Geraden verlaufen stets zu einander parallel. Der Vorteil der Meth. liegt in der automat. Korrektur für Verschiedenheiten der  $\gamma$ -Werte zwischen verschied. Platten, innerhalb einer Platte u. infolge der Wrkg. der Wellenlängenunterschiede in jedem Spektrum. Das Verf. kann auch bei einer Elementlinie in Verb. mit einer inneren Standardlinie u. einem neutralen Stufenfilter benutzt werden. (J. Soc. chem. Ind. 67. 187—90. Mai 1948. Birmingham, Alvechurch, Brit. Cast Iron Res. Assoc.) WEITBRECHT. 5063

Per-Olof Kinell und Philippe Traynard, *Gebrauch von Vervielfacherphotozellen in der Ramanspektrographie*. 1. Mitt. Beschreibung eines RAMAN-Prismenspektrographen, bei dem die Auswertung der Linien nicht mittels photograph. Platte, sondern einer Photozelle mit Röhrenverstärkung erfolgt. Grundsätzliches Erfordernis ist ein auf mindestens  $10^{10}$  konstanter Hilfsstrom für die Zelle. — Nähere Angaben über techn. Aufbau u. Dimensionierung des Geräts; das konstruktive Hauptgewicht ist nicht auf starke Dispersion, sondern darauf gelegt, den gesamten Spektralbereich mittels einer einzigen Zelle zu erfassen. An Hand einiger Diagramme von  $CCl_4$  werden die gute Reproduzierbarkeit u. Genauigkeit der photoelektr. Auswertungstechnik (mindestens 2%) dargelegt. (Acta chem. scand. 2. 193—203. 1948. Upsala, Univ., Inst. f. physikal. Chem.) KLOCKMANN. 5063

Bent Buchmann-Olsen, *Beschreibung einer neuen Methode zur Eichung objektiver Tricolorimeter*. Zur Transformation der mit einem Tricolorimeter erhaltenen Ablesungen in die dem 1931 C. I. E.-Standard-Beobachter entsprechenden Reizwerte wird eine Meth. beschrieben, die nur wenige spektrophotometr. Messungen erfordert u. somit die Ausführung derartiger Verff. wesentlich erleichtert. (Trans. Dan. Acad. Techn. Sci. 1948. Nr. 6. 3—11. Kopenhagen, Dän. Inst. f. textil. Unters.) SCHÖTTLER. 5065

K. Richter und Bent Barfod, *Ein neuer „Tageslichtvorschlag“ für Titrationen*. Vff. beschreiben eine die üblichen Glühlampen übertreffende Tageslichtquelle, bes. zur Erkennung feiner Farbunterschiede bei Mikrotitrationen, bestehend aus einer fluoreszierenden Hochvolt-Leuchtröhre, die mit 25 mA eine Helligkeit von ca. 100 Lumen erzeugt. (Abb.). (Acta chem. scand. 2. 291—92. 1948. Kopenhagen, Philips Ltd., Neon-factory u. Medicinalco Ltd., Chem.-biol. Labor.) KLOCKMANN. 5066

Michael Taras, *Neuer pH-Indikator zur Natriumcarbonat-Titration*. Dinatrium-4,4'-bis-(2-amino-1-naphthylazo)-2,2'-stilbendisulfonat. Den Farbstoff stellt man durch Tetrazotierung von 9,5 g (0,025 Mol) 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure (EASTMAN KODAK T 4614) u. Kupplung mit 8,0 g (0,06 Mol)  $\beta$ -Naphthylamin (EASTMAN KODAK 174) her. Das Amin wird zuerst in 50 ml Eisessig gelöst, worauf unter Rühren auf 100 ml ergänzt wird. In dieser Lsg. wird zu Ende gekuppelt. Das Di-Na-Salz gewinnt man durch Verreiben des Prod. mit der berechneten Menge 0,05 n NaOH mit dem Farbstoff u. Verdünnung bis zur gewünschten Konzentration. 0,5 u. 0,1%ig. Lsgg. besitzen tiefrote Farbe. Zu je 50 ml der zu titrierenden Lsg. gibt man 3 Tropfen der 0,5%ig., 10 Tropfen der 0,1%ig. Lösung. Die Benutzung der ersteren ist durch ihre sirupartige Konsistenz erschwert. Man gebraucht zweckmäßig die verd. Lösung. Der 1. Umschlag erfolgt bei  $pH$  4,0 nach schwach malvenfarbig. Bei  $pH$  3,8 tritt ein deutlich scharfer



Umschlag nach Purpur auf. Dies ist der Endpunkt der Titration. Der letzte Umschlag findet bei  $p_{\text{H}}$  3,0 nach Bläulich-Purpur statt. Die Verss. ergaben die Brauchbarkeit des Indicators für gewöhnliche Titrationsen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (auch in fester Form) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Tages- u. Kunstlicht. (Analytic. Chem. 20. 680—81. Juli 1948. Detroit, Mich., Dep. of Water Supply.) FREYTAG. 5068

Paul E. Wenger, *Die Bedeutung der organischen Reagenzien für die moderne Entwicklung der analytischen Chemie*. Zusammenfassender Vortrag über Ausbreitung u. Anwendung der organ. Reagenzien in der qualitativen u. quantitativen Analyse, Mikrochemie u. Colorimetrie. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 721—25. Juli/Aug. 1948. Genève, Univ., Faculté des Sciences.) WEITBRECHT. 5072

Paul F. Kerr und J. L. Kulp, *Mehrfache thermische Differentialanalyse*. Es wird eine App. beschrieben, mit der es möglich ist, gleichzeitig sechs therm. Differentialanalysen durchzuführen. (Amer. Mineralogist 33. 199—200. März/April 1948. New York, N. Y., Columbia Univ.) GOTTFRIED. 5084

Louis Weil, *Ein Calorimeter zur Messung der Benetzungswärmen*. Genaue Beschreibung des Calorimeters. Mit dem App. wurde die Benetzungswärme von Bentonit durch trocknes Bzl. untersucht. In drei unabhängigen Verss. wurden 5,70, 5,75 u. 5,85 cal/g erhalten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2130—32. 28/6. 1948.) GOTTFRIED. 5084

Howard F. Brubach und Norman H. Smith, *Hydraulische Anordnung zum Heben und Senken des Quecksilbers in Gasanalyseapparaturen*. Es wird eine einfache Vorrr. beschrieben, die das mühsame Heben u. Senken von Hg-Niveaufäßen in Gasanalyseapp. erübrigt. Sie besteht im wesentlichen aus einem Dreiweghahn, der mit seinem einen Schenkel druckdicht auf die obere Öffnung der tief gestellten Nivcaubirne aufgesetzt wird, während der 2. Schenkel mit der Wasserleitung verbunden wird u. der 3. zum Abfluß führt. Durch geeignete Manipulation des Dreiweghahns läßt sich die Hg-Säule in der angeschlossenen Bürette leicht heben oder senken. Einzelheiten der Konstruktion werden beschrieben. (Science [New York] 108. 388—89. 8/10. 1948. Bethesda, Md., National Inst. of Health, Labor. of Physical Biology.) WEIGEL. 5086

P. Beckmann, *Eine kontinuierliche Anzeigemethode zur Bestimmung von Sauerstoff in Industriegasen*. Um  $\text{O}_2$  in Hochofenabgasen kontinuierlich bestimmen zu können, untersucht Vf. die Möglichkeit der polarograph. Ausführung. Gemessen wird bei ruhendem oder strömendem Gas in 0,1 n. KCl, gesätt. an  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , nach Einstellung des Lsg.-Gleichgewichtes. Störende Verunreinigungen wie  $\text{H}_2\text{S}$  u.  $\text{NH}_3$  werden vorher durch Auswaschen entfernt. Nach Eliminieren des Reststroms ist der Ausschlag des Galvanometers direkt proportional dem  $\text{O}_2$ -Geh. der Gase im Gleichgewicht mit der Meßlösung. Störungen durch KW-stoffe wie  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  u.  $\text{C}_4\text{H}_8$  werden gemessen u. diskutiert, ebenso ein kleiner positiver Temp.-Gradient u. sein Einfl. auf die Genauigkeit der Anzeige. Schließlich wird die ganze entwickelte App., bestehend aus Gasreinigung, polarograph. Meßzelle u. elektr. Zubehör einschließlich Eichung eingehend beschrieben. (Chem. and Ind. 1948. 791—94. 11/12. Glen Davis, N. S. W., Australia, National Oil Pty., Ltd.) WEITBRECHT. 5086

### a) Elemente u. anorganische Verbindungen.

Gerhart Jander, Christa Gensch und Horstmar Hecht, *Konduktometrische Bestimmung des Ammoniaks und der Phosphorsäure in Ammoniumsalzen*. Die konduktometr. Best. von  $\text{NH}_3$  in Salzen wurde untersucht u. gefunden, daß dies Verf. zur Best. auch sehr geringer Mengen  $\text{NH}_3$  (0,17 mg in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., 1,7 mg in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw. Phosphatlg.) geeignet ist. Ferner wird die Möglichkeit der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Best. neben  $\text{NH}_3$  in einer Titration aufgezeigt. Diese Best. dauerte 30 Min. während die einfache  $\text{NH}_3$ -Titration etwa 15 Min. in Anspruch nahm (Schaltbild). (Z. analyt. Chem. 128. 468—77. 1948. Greifswald, Univ., Chem. Inst.) BRAASCH. G 243

Heinrich Pfeiffer, *o-Aminobenzalphenylhydrazon, ein spezifisches Reagens auf salpetrige Säure und deren Salze (Nitrite)*. o-Aminobenzalphenylhydrazon zeichnet sich aus durch große Empfindlichkeit als Reagens auf Nitrit u. durch Unempfindlichkeit gegen oxydierende Substanzen, Fe, Mn, Chloride, Sulfate usw. Darst.: 5,0 g o-Nitrobenzaldehyd, in 90° heißer Lsg. von 140,0 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in 240  $\text{cm}^3$  W. suspendiert, mit 25  $\text{cm}^3$  wss.  $\text{NH}_3$  (D. 0,91) unter Umschütteln allmählich versetzen u. bei 90° unter Umschwenken bis zum Farbumschlag nach gelb halten. 3malige Zugabe von je 10  $\text{cm}^3$   $\text{NH}_3$  unter gleichen Bedingungen, dann soviel  $\text{NH}_3$ , bis Lackmuspapier gebläut wird. Anschließend W.-Dampf-Dest., Auffangen des milchigen Destillats in eisgekühlter Vorlage, Abscheidung des o-Aminobenzaldehyds (I), F. 39°, weiße Blättchen. Lsg. von I in A. u. Zugabe der berechneten Menge Phenylhydrazin u. einigen Tropfen Eisessig. Nach kurzem Stehen Ausfallen von o-Aminobenzalphenylhydrazon (II), F. 220°, in gelb-

weißen Blättchen, Abnutschen, Trocknen u. Aufbewahren in brauner Flasche. — *Nachw. u. Best. von Nitrit*: 50 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Fl. werden mit 30 cm<sup>3</sup> 25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 20 cm<sup>3</sup> A. im Schüttelzylinder gemischt u. mit 1 cm<sup>3</sup> einer Lsg. von II (2 g II + 2 cm<sup>3</sup> 10%ig. HCl in 100 cm<sup>3</sup> 96%ig. A.) versetzt. Bei Überschichtung mit der II-Lsg. zeigt sich bei Anwesenheit von Nitrit violetter Ring, beim Durchschütteln geht die Farbe nach wenigen Min. in Dunkelgelb über. A.-Zusatz ist zur Ausschaltung von Trübungen erforderlich. Colorimetr. Vgl. mit eingestellter Nitritlösung. Wichtig ist das Auftreten der Doppelr. violett-gelb (Bldg. von *Antidiazoniumhydroxyd* im Sinne von HANTZSCH). Rk. ist geeignet für stark gefärbte Huminwässer u. durch Fe(OH)<sub>3</sub> gefärbte W., für Milchseren, Fleisch- u. Wurstwaren u. für das A.-Serum des Blutes. Vf. schlägt für das Reagens den Namen „Nitrin“ vor. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 88. 287—90. Juni 1948. Nürnberg, Chem. Untersuchungsanst.)

GRAU. G 243

*Sydney Abbey, Bestimmung von Spuren-Verunreinigungen in hochgereinigtem Magnesium und Calcium.* Best. von Mn: Lösen in verd. HNO<sub>3</sub>, oxydieren mit K-Perjodat zu Permanganat u. photometrieren bei 530 m $\mu$ . Ähnlich Mn-Best. in Ca-Metall. — Best. von Fe, Ni u. Cu: Lösen in verd. HCl, oxydieren mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (15%ig.), überführen des Fe''' in das Rhodanid, photometrieren bei 480 m $\mu$ . Ni wird in das Dimethylglyoxim-salz übergeführt. Zur Best. von Cu wird die salzsaure Lsg. mit Citrat-Lsg., dann tropfenweise mit Br-W. bis gerade zur Gelbfärbung, nach Zugabe von NH<sub>3</sub> (D. 0,90) mit wss. Na-Diäthylthiocarbamatlg. u. CCl<sub>4</sub> versetzt. Nach kräftigem Schütteln während 2 Min. läßt man die Schichten sich trennen. Die CCl<sub>4</sub>-Schicht zieht man durch ein trocknes Filter in die Meßküvette ab u. photometriert bei 435 m $\mu$ . 0,1 des Ni-Geh. zieht man zur Korrektur vom erhaltenen Cu-Geh. ab. Das Mg wird mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst. Man fügt Molybdatslg. (80 g NH<sub>4</sub>-Molybdat in 1 Liter, filtriert) zu u. läßt 10—15 Min. stehen. Nach Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4) läßt man weitere 2—3 Min. stehen. Dann versetzt man mit SnCl<sub>2</sub> (1%ig., 1 g in 2 ml HCl gelöst u. auf 100 ml verd.) photometriert bei 650 m $\mu$ . Zur Best. in Ca löst man die Probe in verd. NaOH, macht mit HCl (1:1), sauer gegen Lackmus u. fügt Molybdatslg. zu, läßt 10—15 Min. stehen, versetzt mit HCl (D. 1,18) u. läßt 2—3 Min. stehen. Nach Zusatz von SnCl<sub>2</sub>-Lsg. photometriert man nach 10—15 Min. bei 650 m $\mu$ . (Analytic. Chem. 20. 630—34. Juli 1948. Ontario, Kanada, Dominion Magnesium Ltd., Haley.)

FREYTAG. G 280

*J. Tokarski, Vereinfachte Methode zur Bestimmung von Alkalimetallen in Silicaten.* 1. Mitt. *Trennung des Chlorcalciums von Alkalichloriden mittels Alkohol.* Es wird eine vereinfachte Meth. zur Trennung des CaCl<sub>2</sub> von den Alkalichloriden mittels mit NaCl u. KCl gesätt. 95%ig. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH erläutert. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A 1947. 107—12. April/Juni ausgeg. 1948. Krakau, Univ., Mineralog. u. Petrograph. Inst.)

PSTOR. G 283

*Kenjiro Kimura und Nagao Ikeda, Über die Farbreaktion zwischen Jod und den basischen Acetaten einiger Seltenerdelemente.* Die Farbrk. zwischen J u. den bas. Acetaten der Lanthaniden Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd u. Er wird untersucht u. gezeigt, daß die mit La auftretende Blaufärbung nicht spezif. für dieses Element ist. Vielmehr treten beim Stehen bei n. Temp. folgende Färbungen auf: Indigoblau: La, Blau: Pr, Blauviolett: Nd, gelb: Sm. Farblos bleiben Y, Gd u. Er. Im sd. W.-Bad färben sich Indigoblau: La, Pr, Nd u. Sm; Y, Gd u. Er bleiben farblos. Die Absorptionsspektren der Farbrk. werden aufgenommen, die Abhängigkeit von Einw.-Zeit, Fremdionenkonz. (Konz. an SO<sub>4</sub>'', OH', NH<sub>4</sub>', NO<sub>3</sub>) u. J<sub>2</sub>-Konz. wird untersucht. (Bull. chem. Soc. Japan [Orig.: engl.] 21. 19—24. Juli 1948. Tokyo, Univ., Chemical Inst., Faculty of Science.)

WEIGEL. G 303

*H. Holness, Zirkoniumsalze in der qualitativen Analyse.* Vf. gibt ein Verf. an, auf einfache Weise aus billigem Zirkonsand oder techn. ZrO<sub>2</sub> analysenreines ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O zu gewinnen. Das Oxyd wird mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgeschlossen, verd. u. filtriert. Aus dem Filtrat fällt man zur Entfernung des SO<sub>4</sub> das Zr mehrfach mit NH<sub>4</sub>Cl in ammoniakal. Lsg., schließlich wird das ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O aus konz. HCl umkristallisiert. Zirkonsand muß erst vorher mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aufgeschlossen werden u. kann dann weiter nach obigem Verf. behandelt werden. (Metallurgia [Manchester] 39. 117. Dez. 1948.)

WEITBRECHT. G 322

*Rolling G. Myers, Analyse und Zusammensetzung von Bleidioxyd.* Vf. ber. cztet über Gesamtanalysen an 4 Mustern Bleidioxyd (I) einschließlich des Gesamt-W. u. über Parallelvers. nach der Meth. von DIEHL-TOPF (U. S. Bur. Standards, Circ. 90., May 25, 1922). Die Meth. von KINCH [1886.] wird bevorzugt. — Der korr. %-Geh. an I nach gravimetr. Verf. (empir. Faktor 1,1500): (1) 99,06, (2) 98,57, (3) 97,77 u. (4) 96,68%. Nach DIEHL-TOPF, unkorrr.: (1) 96,46, (2) 95,19, (3) 94,65 u. (4) 90,33%. Der korr. %-Geh. an akt. O<sub>2</sub> betrug (empir. O<sub>2</sub>-Äquivalent 0,78 g/Liter): (1) 6,30,

(2) 6,25, (3) 6,27 u. (4) 5,29. — Freies PbO wurde nur in Muster (4) mit 1,82% gefunden. Der Gesamt-W.-Geh. wurde nach einer Adsorptions-Meth. bestimmt, indem 2 g Einwage der Muster 20 Min. in einem Strom trockener Luft bei  $500 \pm 8^\circ$  erhitzt wurden, deren Ergebnisse mit denen der PENFIELD-Meth. (vgl. HILLEBRAND, „Analysis of Silicate and Carbonate Rock“ U. S. Geol. Survey, Bull. 305. [1907.]; HILLEBRAND u. LUNDELL, „Applied Inorganic Analysis“, 8. Aufl., New York [1944.] 181) übereinstimmen: (1) 0,38, (2) 0,76, (3) 0,86 u. (4) 0,67%. Das Rest-W. betrug bei 225° für (1), (2), (3) im Mittel 0,22%. Nicht-Pb-Substanzen: (1) 0,73, (2) 0,83, (3) 1,26 u. (4) 0,57%. Aus den Analysen ergeben sich die empir. Formeln: (1)  $\text{PbO}_{1,95}$ , (2)  $\text{PbO}_{1,92}$ , (3)  $\text{PbO}_{1,96}$  u. (4)  $\text{PbO}_{1,95}$ . (Analytic. Chem. 20. 654—57. Juli 1948. Cavite, Philippines, U. S. Navy Yard.) FREYTAG. G 328

Clarence E. Sims und George A. Moore, *Vorrichtung für die Heißextraktionsanalyse von Wasserstoff im Stahl*. App.-Beschreibung. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2369. 1—10. Juni 1948. Battelle Memorial Inst.) HOCHSTEIN. G 354

G. Derge, W. Peifer und J. H. Richards, *Die Probenahme und Analyse des Stahles zur Wasserstoffbestimmung*. Das Vakuumschmelzverf. wird zur  $\text{H}_2$ -Best. im Schienenstahl angewendet. Es werden Angaben über die Vorr., Tiegelentgasung, Einführung der Probe, Blindbest.,  $\text{H}_2$ -Best. durch Überführung des extrahierten  $\text{H}_2$  in W.-Dampf, Ausfrieren zur Trennung von den Begleitgasen u. Ermittlung des W.-Dampfdruckes bei n. Temp. gemacht. Eine völlige  $\text{H}_2$ -Extraktion ist erst bei vollständiger geschmolzener Probe innerhalb von 30 Min. erreichbar. Es wird der Einfl. von Größe u. Form der Probe auf den  $\text{H}_2$ -Verlust der festen Proben bestimmt. Der ermittelte  $\text{H}_2$ -Geh. von gewalzten Schienen liegt bei 0,0003%. Der nach 30 Tagen auf einen bleibenden Wert von 0,00003% absinkt. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2362. 1—28. Juni 1948. Carnegie-Illinois Steel Corp.) HOCHSTEIN. G 354

P. J. C. Pretorius, *Die spektrochemische Bestimmung von Bor in Stahl*. Da der B-Geh. im Stahl unter 0,1%, meist zwischen 0,001 u. 0,005% liegt, sind chem. Methoden zu ungenau. Die spektrochem. Best. von B wird dadurch erschwert, daß die B-Linie 2497,73 durch Fe 2497,82 gestört wird. Die zweite B-Linie 2496,78 liegt zwischen Fe 2496,53 u. Fe 2496,99. Man muß also einen Spektrographen mit hoher Dispersion benutzen, um photometrieren zu können. Mit einem großen LITROW-Spektrographen wurde das Linienpaar B 2496,78/Fe 2496,99 quantitativ bestimmbar. Im Gebiet zwischen 0,005—0,02% B wurde im Gleichstrombogen von 6 Amp. bei einer Bogenlänge von 3 mm gearbeitet; 5 Sek. Vorbrenn-, 15 Sek. Belichtungszeit. Die beste Reproduzierbarkeit gibt das Linienpaar B 2496,78/Fe 2496,53. Im Gebiet 0,0006 bis 0,005% B kann durch Verkleinern des Spektrographenschlitzes die Linie B 2497,73 befriedigend von der benachbarten Fe-Linie getrennt werden. Photometrieren ist jedoch nicht möglich. (J. South African chem. Inst. 1. 81—84. Dez. 1948.) GRAUE. G 354

T. J. Wilken Jorden, *Korrekturtafeln für die volumetrische Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl*. Korrekturtafeln für die volumetr. Best. von C in Stahl für 590—770 mm u. 10—40°. (South African ind. Chemist. 2. 205—10. Nov. 1948. Pretoria, Iron & Steel Industrial Corp.) GOTTFRIED. G 354

J. Winning, *Kohlenstoff und Schwefel. Verbrennungstechnik im Laboratorium*. Es wird das gebräuchliche Verbrennungsverf. zur Best. von C u. S in der *Stahlanalyse* einer krit. Betrachtung unterzogen u. die Quellen u. Ursachen von Fehlergebnissen erörtert. Der zur Verbrennung verwendete  $\text{O}_2$  ist meist mit organ. Gasen verunreinigt, die vor der Verbrennung durch Hindurchleiten durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beseitigt werden müssen. Etwa vorhandene oder hierbei entstehende  $\text{CO}_2$  ist vor dem Eintritt der Gase in das Verbrennungsrohr durch Absorption an Soda-Asbest zu entfernen. Auch Gummistopfen u. -schläuche können organ. Gase abgeben, die bei der Verbrennung zu hohe C-Gehalte vortäuschen. Die Verbrennungsröhre sollen eine lichte Weite von 28—32 mm u. eine genügende Länge haben, damit die mit Stopfen verschlossenen Enden kalt bleiben. Quarzrohre als Verbrennungsröhre können Vorteile haben, doch neigen sie zur Entglasung u. zu verborgenen Längsrissen, die zu Verlusten führen können. In der Asbestwolle, die das Verbrennungsrohr nach der Gasaustrittsseite abschließt, läßt sich nach längerem Betriebe  $\text{SO}_3$  nachweisen, ein Zeichen dafür, daß die Verbrennung des S nicht beim  $\text{SO}_2$  stehen bleibt. Zur Absorption des bei der Verbrennung entstandenen  $\text{SO}_2$  ist am Ausgang des Verbrennungsrohres zunächst ein Rohr geschaltet, welches  $\text{PbCrO}_4$  auf Asbestwolle enthält. Anschließend folgt ein Blaugelbröhrchen zur ersten Absorption der Hauptfeuchtigkeitsmenge, an welches sich ein Röhrchen mit  $\text{MgClO}_4$  zur Absorption der letzten Feuchtigkeitsspuren anschließt.  $\text{CaCl}_2$  als Trocknungsmittel ist weniger geeignet, da es gelegentlich alkal. reagiert u. dann  $\text{CO}_2$  absorbieren würde.

Nunmehr folgt das eigentliche  $\text{CO}_2$ -Absorptionsgefäß, welches Soda-Asbest als Absorptionsmittel enthält. Es muß dafür gesorgt werden, daß die sehr trocken in das  $\text{CO}_2$ -Absorptionsröhrchen eintretenden Verbrennungsgase nicht Feuchtigkeit aus diesem fortführen u. so zu scheinbaren Gewichtsverminderungen führen. Daher ist am Ausgang des Soda-Asbeströhrchens noch eine Schicht  $\text{MgClO}_4$  anzubringen zur Absorption dieser Feuchtigkeitspuren. An das  $\text{CO}_2$ -Absorptionsgefäß wird ein U-Röhr mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angeschlossen, welches als Blasenähler dient u. das Eindringen von  $\text{CO}_2$  aus der Luft in das  $\text{CO}_2$ -Absorptionsgefäß verhindern soll. In der Arbeit werden noch einige Angaben über die Konstruktion der Verbrennungsofen unter Verwendung von Cr-Ni-Drahtspiralen u. die zweckmäßigste Art der Temp.-Messung gemacht. (Iron and Steel 21. 615—17. Dez. 1948.)

WERNER. G 354

Ford R. Bryan und George A. Nahstoll, *Industrielle Anwendung des Geiger-Müller-Zählrohres auf die Analyse von Phosphor im Stahl*. Es wird über die spektrograph. Best. von P in Stählen unter Verwendung eines LITROW-Quarz-Spektrographen u. eines GEIGER-MÜLLER-Photoelektronen-Zählrohres berichtet. Die Schwierigkeiten der P-Best. in Stählen auf spektrograph. Wege bestanden bisher darin, daß nur wenige P-Linien ausreichende Empfindlichkeit bis herab zu Konz. von 0,005% P haben u. daß die Mehrzahl der P-Linien durch benachbarte Fe-Linien gestört wird. In der vorliegenden Arbeit wird mit der Linienkombination Fe 2219,9/P 2136,2 Å gearbeitet. Da die Empfindlichkeit der n. photograph. Platten in diesem Gebiet zu gering ist, wird mit einem GEIGER-MÜLLER-Photoelektronen-Zählrohr als Strahlungsempfänger gearbeitet. Die Zählrohre bestehen aus Quarzröhren mit Ni-Kathoden u. W.-Anoden. Die Röhren sind mit  $\text{H}_2$ -Gas von 10 cm Druck gefüllt u. haben ihr Empfindlichkeitsmaximum im Bereich von 2600—1850 Å. Die Röhrenspannung liegt bei 800 V. Der verwendete LITROW-Quarz-Spektrograph ist in einen Thermostat eingeschlossen, um eine dauernde Fokussierung der Analysenlinien auf dem einmal eingestellten Zählrohr zu gewährleisten. Zur Lichtanregung dient ein Hochspannungslichtbogen, welcher im Bereich von 2200—4400 V bei 1,7—3,4 Ampere arbeitet. Die bei dem herrschenden  $\text{H}_2$ -Druck nicht selbst löschenden Zählrohre sind mit einer äußeren Löschvorr. versehen u. gestatten die Zählung von 3600 Impulsen pro Minute. Die zur Unters. verwendeten Elektroden werden aus Gußproben herausgearbeitet. Die kon. Elektrodenenden sollen unter einem Winkel von  $45^\circ$  zugeschliffen sein. Es wurden Stäbe von 3—6 mm  $\varnothing$  u. nicht unter 15 mm Länge verwendet. Abweichungen von den angegebenen Maßen bewirken Streuungen im Verhältnis der Fe/P-Intensitäten. Ebenso soll die Eingangsspannung zum Hochspannungsbogen auf 3 V konstant gehalten werden. Der Elektrodenabstand betrug etwa 1,5 mm. Schwankungen um 0,1 mm bewirken analyt. Fehler im Betrage von etwa 5% des P-Gehaltes. Der Eintrittspalt hatte eine Breite von 0,03 mm u. 7 mm Höhe; der Austrittspalt vor dem Zählrohr hatte eine Breite von 0,2 mm bei einer Höhe von 6,3 mm. Der Elektrodenabstand vom Spalt betrug 35 cm. Bes. Abb.-Linsen wurden nicht verwendet. Bei höheren Cu-Gehh. wird die verwendete P-Linie 2136,2 Å durch eine benachbarte Cu-Linie 2135,79 gestört. In diesem Falle kann der Austrittspalt auf 0,05 mm verengert werden. Die genaue Zentrierung des Austrittspalts auf die zu messende Linie wird alle 8 Std. kontrolliert. Die Expositionszeit beträgt im allg. 1 Min. ( $\approx 100$  Fe-Impulse). Die Zahl der Leer-ausschläge steht in einer mathemat. definierten Beziehung zur Gesamtzahl der gezählten Impulse. Der wahrscheinliche prozentuale Fehler ändert sich mit der Quadratwurzel aus der Gesamtzahl der gezählten Impulse. Die maximalen u. mittleren Streuungen des neuen Verf. sind geringer als die entsprechenden Werte bei der chem. Analyse. Die verwendeten Eichproben sollen hinsichtlich ihrer Zus. möglichst weitgehend mit den zu bestimmenden Proben übereinstimmen. Stähle mit niedrigem C-Geh. von 0,1—0,5% können nicht mit Stählen mit 1,3—1,55% C verglichen werden. Die Hauptschwierigkeit des Verf. besteht in der Notwendigkeit einer genauen Zentrierung des Austrittspaltes auf die P-Linie bei Cu-Geh. von  $> 0,01\%$  Cu. Entscheidend ist hier die Zuverlässigkeit der thermostat. Einrichtung. Bei voller Berücksichtigung aller Störmöglichkeiten wird die Arbeitgeschwindigkeit des neuen Verf. durch kein anderes Verf. übertroffen. (J. opt. Soc. America 38. 510—17. Juni 1948. Dearborn, Mich., Ford Motor Co., Chem. and Metallurgical Engng. Res. and Chem. Engng. Dep.)

WERNER. G 354

G. Frederick Smith und J. S. Fritz, *Volumetrische Mikrobestimmung von Arsen und Eisen*. Beschrieben wird die Mikrotitration von Ferro-, Arsenik- u. Oxalationen in perchlorsaurem Lsg. mit einer 0,001nCe(IV)-Lsg. in Perchlorsäure u. Nitroferroin als Indicator. Die Titrierfl. wurde dargestellt durch Verdünnen einer n.  $\text{H}_2\text{Ce}(\text{ClO}_4)_6$  in  $6n\text{HClO}_4$  mit Leitfähigkeitswasser u. Perchlorsäure, bis eine 0,001nCe(IV)-Lsg. in

Perchlorsäure erhalten worden war. (Analytic. Chem. 20. 874—76. Sept. 1948. Urbana, Ill., Univ.)  
GOTTFRIED. G 354

C. Sanders, *Korrektion für  $\gamma$ -Änderungen infolge der Abweichungen von Belichtung und Entwicklung, bezogen auf die spektrographische Analyse (Zweilinienspaarmethode)*. Ausgehend von der Tatsache, daß die Anregungsart keine Änderung im Intensitätsverhältnis eines Linienpaares bewirkt, beschreibt Vf. ein Verf. zur spektralanalyt. Best. der Zus. einer Legierung, das ohne Intensitätszeichnung arbeitet, u. zeigt es an der Mn-Best. in Stahl mit den Linienpaaren Mn 2933/Fe 2937 u. Mn 2933/Fe 2931. Dabei wählt man als Eichkurve das logarithm. Verhältnis V der Photometerausschläge der Linienpaare in Abhängigkeit vom %-Gehalt. Zur Best. benutzt man jeweils ein Linienpaar auf der positiven u. negativen Seite von  $\log V = 0,009$ , legt eine Gerade durch die Meßpunkte von  $\log V$  u. kann die betreffende Zus. an dem Schnitt der Geraden mit der Nulllinie ablesen. Man erhält so recht gute Werte, ohne daß die Entw. oder Belichtung krit. wäre. Ferner kann man bei niedrigen Gehh. eine Kurve aus dem Schwärzungsuntergrund zusammen mit der Kurve des kleinsten V-Wertes benutzen. Man kann so  $< 0,02\%$  in dem gleichen Spektrogramm neben  $> 1\%$  eines anderen Elementes bestimmen. Eine Änderung des  $\gamma$ -Wertes zeigt sich in einer Abweichung der Geraden von der Senkrechten zur Nullachse. Es werden gute Analyseergebnisse u. die entsprechenden Linienkombinationen von hochlegierten Stählen für Si, Mn, Cr, Ni, Mo, V, W u. Ti mitgeteilt. (J. Soc. chem. Ind. 67. 185—87. Mai 1948.)  
WEITBRECHT. G 354

J. E. Wells und D. P. Hunter, *Amylacetat: ein Lösungsmittel für die Trennung von Eisen in metallurgischen Analysen*. Es wird eine Meth. beschrieben, Fe durch Extraktion mit Amylacetat (I) in konz. salzsaurer u. schwefelsaurer Lsg. quantitativ von den Spurenelementen des Stahls zu trennen.  $H_3PO_4$  verringert die Genauigkeit. Der Trennfaktor von I für Fe, Al, Mn, Cu, Mo, Ti, Co, Ni, Cr, Ca, Mg, Sn u. V wird verglichen mit dem von Ä., Dichlordiäthyläther u. Isopropyläther. Danach ist die Extraktionswrkg. bei Fe die beste u. erlaubt dessen einwandfreie Trennung von Ca, Mg, Cr, Ni, Co, Ti, Cu, Mn u. Al. Der Vorteil von I gegenüber den andern Lösungsm. ist seine schwere Brennbarkeit. Die Trennwrkg. ist ausgezeichnet u. die Säurekonz. sind nicht kritisch. (Analyst 73. 671—73. Dez. 1948. Newport, Mon., Steel Co. of Wales.)  
WEITBRECHT. G 354

I. M. Kolthoff, T. S. Lee und D. L. Leussing, *Gleichgewichts- und kinetische Untersuchungen über die Bildung und Dissoziation von Ferro- und Ferri-Komplexen*. Die Rk. des o-Phenanthrolins (I) mit Ferroionen unter Komplexbldg. ist wegen der colorimetr. Best. des Fe von Bedeutung, bes. in Ggw. anderer Metallionen, die ebenfalls Komplexverbb. mit I bilden. Die Gleichungen der Gleichgewichtskonstanten für diese Rk. werden aufgestellt u. die daraus errechneten Bldg.- u. Dissoziationsgeschwindigkeiten diskutiert. (Analytic. Chem. 20. 985. Okt. 1948. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota, School of Chem.)  
JÄGER. G 354

A. Claassen und W. Westerveld, *Die photometrische Bestimmung von Kobalt mit Nitroso-R-Salz*. Es wird die geeignetste Wellenlänge bei der photometr. Best. von Co mit Nitroso-R-Salz (1-Nitroso-2-oxy-3,6-naphthalindinatriumsulfonat) bestimmt. Als beste Wellenlänge erwies sich  $550 m\mu$  bei Verwendung von Absorptionszellen von 2—5 cm Länge. Ggw. von 100 mg Cu unterdrückt in dem Wellenlängen von 480 bis  $550 m\mu$  die Co-Farbe vollständig; bei kleineren Cu-Mengen entwickelt sich die Farbe des Co nur teilweise. Durch Verwendung der doppelten Menge Reagens kann die Störung durch Cu bis zu einem gewissen Maße vermindert werden. Je größer die vorhandene Co-Menge ist, um so stärker macht sich die Störung durch Cu bemerkbar. Auch Ggw. von Ni stört die Co-Bestimmung. Dagegen konnten 80  $\mu g$  Co ohne Fehler in Ggw. von 20 mg der folgenden Elemente bestimmt werden: Ag, W, Mo, Pb, Cd u. Ba. In Ggw. von 20 mg Bi oder Sn störte die Bldg. von unlösl. bas. Verb., bei Verdopplung der  $HNO_3$ -Menge blieben die Lsgg. klar u. die genaue Menge Co könnte nachgewiesen werden. Nicht störend wirkten ferner 200 mg F' oder 1 g NaCl +  $NaNO_3$ . In Übereinstimmung mit anderen Forschern wurde festgestellt, daß Ggw. von 125 mg  $Fe^{+++}$ -Ion nicht stören. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 720—24. Nov. 1948. Eindhoven, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Res. Labor.)  
GOTTFRIED. G 355

Roger C. Voter, Charles V. Banks und Harvey Diehl, *1,2-Cyclohexandiondioxim, ein Reagens auf Palladium*. Das wasserlösl. 1,2-Cyclohexandiondioxim, (=Nioxim) (I), liefert mit Pd<sup>++</sup> einen gelben Nd.,  $Pd(C_6H_8O_2N_2)_2$ , der zum Nachw. u. zur Best. verwendet werden kann. Gegenüber dem Dimethylglyoxim (II) bietet er Vorteile. Pd-I wird aus verd. mineralaurer Lsg. gefällt. Die 5—20 mg Pd enthaltende Lsg. von 200 ml wird auf ein  $p_H$  1—5 gebracht, auf 60° erwärmt u. langsam mit 0,43 ml einer 0,8%ig. I-Lsg. je mg Pd versetzt. Man beläßt unter gelegentlichem Umrühren 30 Min. bei dieser Temp., filtriert durch Filtertiegel, wäscht 5mal mit heißem W. u.

trocknet dann 1 Std. bei 110°. Faktor: 0,2743. Die Pd-Best. ist durchführbar in Ggw. von  $\text{UO}_2$ , Be, Ru, Al, La, Zn, Cd, Alkali- u. Erdalkalien. I gibt mit Au I bei 60° auch einen Nd., der mit metall. Au verunreinigt ist. Ggw. von Pt stört nicht. Die Filtrate mit Pt u. überschüssigem I geben nur nach mehr als 24std. Stehen einen blauen Nd., während der Pd-II-Nd. stets mit Pt verunreinigt ist. Anionen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{Cl}^-$ ) stören nicht. Qualitativ sind mit I 5 Teile Pd in 10<sup>7</sup> Teilen Lsg. feststellbar. (Analytic. Chem. 20. 652—54. Juli 1948. Ames, Io., Inst. for Atomic Res. and Dep. of Chem., Iowa State Coll.)

FREYTAG. G 365

W. T. Edwards, *Bestimmung von Aluminium in Aluminiumbronze*. Analyse von Cu-Al-Legierungen mit rund 10% Al u. Beimengungen von Fe, Ni u. Mn. Vf. wählt die Fällung mit 8-Oxychinolin (Oxin) in ammoniakal. Lsg. nach vorheriger Entfernung der störenden Elemente. Es werden 0,5 g vom Muster eingewogen, in  $\text{HNO}_3$  gelöst u. das Cu elektrolyt. abgeschieden. Dann werden 5 g Weinsäure, einige Tropfen einer 10%ig.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg., 10 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{NH}_3$  bis zur alkal. Rk. zugegeben. Weiter werden 10 g KCN u. 0,5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zugefügt u. kurz gekocht. Etwaige Ndd. von Zn- u. Mn-Ferrocyanid filtriert man ab, wäscht gut mit 10%ig.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. aus, macht ammoniakal. u. gibt in der Hitze 75 ml einer 2%ig. Oxinlsg. zu. Für die gravimetr. Best. wird im Glasfiltriertiegel abfiltriert u. gewogen. Al-Oxinat  $\times 0,0587 = \text{Al}$ . Für die volumetr. Best. wird der Nd. in  $\text{HCl}$  1:1 gelöst u. mit einer n/2,248 Bromat-Bromidlsg. (12,34 g  $\text{KBrO}_3 + 50$  g  $\text{KBr}$ ), Methylrotindicator u. 0,5 g  $\text{KJ}$  versetzt u. mit n/4,5 Thiosulfatlsg. (= 55,16 g/l) titriert. Ein ml der Bromat-Bromidlsg. ist gleich 1 mg Al. Die Meth. erfordert 2—3 Std.; die Resultate sind genau. (Analyst 73. 556—57. Okt. 1948. Birmingham, Post Office Engng. Dep.)

FRIEDEMANN. 5282

S. Ss. Muchina, *Die Bestimmung von Blei in Zinnbronzen*. Bei der polarograph. Best. von Pb in Sn-Bronzen wurde gefunden, daß  $\text{Sn}^{2+}$  in Ggw. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  keine Welle ergibt. Pb dagegen bildet unter diesen Bedingungen gut ausgeprägte Wellen. Auf diese Weise kann Pb in Ggw. einer größeren Sn-Menge bestimmt werden. Die Abhängigkeit der Wellenhöhe des Pb von seiner Konz. in der Lsg. wird durch eine Gerade ausgedrückt. Das Verf. der Pb-Best. unter Anwendung einer 15%ig.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lsg. als Vergleichsfarbe ist für Sn-Bronzen mit 0,5% u. mehr Pb geeignet. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1388. Nov. 1948. Allunions-Inst. für Flugzeugwerkstoffe.)

HOCHSTEIN. 5282

L. C. Bannister und R. W. Price, *Über den Einfluß der Schmelzbedingungen auf die spektrographische Bestimmung von Kupfer in Blei-Legierungen*. Die Arbeit wurde durchgeführt, um eine Meth. zu entwickeln, die auf bequeme Weise eine genaue spektrograph. Analyse von Cu in Pb ermöglicht. Die Vff. fanden, daß Pb-Legierungen für spektrograph. Analysen auf 600—700° erhitzt werden müssen, um gute Cu-Linien zu erhalten. Zur Erhitzung eignet sich eine Leuchtgas-Luft-Flamme, die möglichst direkt auf die Metalloberfläche gerichtet wird. Bei 600—700° bildet sich eine spiegelähnliche Oberfläche. Die Vorbereitung einer Anzahl von Pb-Sn-Cu-Legierungen u. Pb-Sn-Sb-Cu-Legierungen u. deren spektrograph. Unters. werden beschrieben. Die erhaltenen Konz.-Eichkurven, aus denen auch der Einfl. geringer Zusatzmengen von Sb auf die Cu-Best. hervorgeht, sind dargestellt. Die Einhaltung geeigneter Schmelz- u. Gießbedingungen bes. hinsichtlich der Temp. sind für die Richtigkeit der Best. wichtig, da vor den Messungen das betreffende Metall in gleichmäßiger Verteilung in der Schmelze vorliegen muß. (J. Inst. Metals 75. 151—62. Nov. 1948. Prescott, Lancashire, British Insulated Callender's Cables, Ltd.)

GOY. 5282

W. Siegl, *Über den Nachweis von Montmorillonit mit Benzidin*. Die Frage, ob Benzidin (I) als Reagens auf Montmorillonit (II) gelten kann, klärt Vf. dahin, daß die I-Lsg. mit hauptvalenzmäßig gebundenem 3-wertigem Fe nicht reagiert. Die Blaufärbung entsteht nur dann, wenn sowohl II in submk. feiner oder koll. Verteilung als auch Fe (III) vorhanden sind. Entscheidend bei der Probe ist das satte Blau des Farbtones, ein leuchtendes Ultramarinblau. (Neues Jb. Mineralog. Geol. Paläontol., Mh., Abt. A 1945—1948. 40—43. ausgeg. 1948. Leoben.)

ENDRASS. 5292

Henri Sauzéat, *Kann man den freien Quarz in einem Gestein bestimmen?* Die chem. Verf. zur Best. von freiem Quarz haben sich als wenig befriedigend erwiesen. Je nach den Bestandteilen eines Gesteines sind sehr starke Fehler möglich. Das sehr empfindliche physikal. Verf. von TROMBE liefert gute Ergebnisse, wenn es sich um grobe Proben handelt; es besteht darin, die Wärme zu messen, die bei der Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Quarz bei 575° frei wird. Genauer ist die Analyse mit Röntgenstrahlen, die darauf beruht, daß der Brechungswinkel für eine bestimmte Wellenlänge eine Funktion der Gitterkonstanten ist u. daß 2 Kristalle immer verschied. Gitterkonstanten haben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 271—73. März/April 1948.)

WESLY. 5292

## b) Organische Verbindungen.

A. Quartaroli, *Über die Wirkung von Oxydationsmitteln im Kjeldahlversuch*. Mit verschied. Oxydationsmitteln ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CuO}$ , Pyrolusit) beim KJELDAHL-Aufschluß gemachte Verss. zeigten stets eine Beschleunigung u. Vervollständigung des Aufschlusses, jedoch wird empfohlen zu Beginn des Verss. zunächst nur gelinde zu erwärmen, da sonst leicht  $\text{NH}_3$ -Verluste eintreten können. (Ann. Fac. Agrar. Univ. Pisa [N. S.] 9. 90—99. 1948. Pisa.) GRIMME. 5352

T. J. W. Jorden und H. L. F. Snyman, *Die Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen*. Um die CARIUMETH. zur Best. von S in organ. Substanzen zu ersetzen, wird die Meth. von ELVING u. LIETT (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 499) zur Best. der Halogene auf die quantitative Best. von S angewandt. Es werden dabei organ. S-Verbb. der verschied. Strukturtypen durch Na-Metall bzw. Na-Dampf entschweifelt u. dieser als  $\text{Na}_2\text{S}$  gebunden. Langsames Erhitzen u. Halten der Temp. von  $500^\circ$  für 1 Std. ist erforderlich. Danach Ausspülen mit reinem Alkohol. Ist alles Na-Metall umgesetzt, wird mit W. verd. u. nachgespült. Das Filtrat wird mit  $\text{NaOH}$  u. Br-W. versetzt, aufgeköcht u. mit  $\text{HCl}$  angesäuert. Nach Verkochen des überschüssigen Br wird das Sulfat als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt. (J. South African chem. Inst. 1. 77—79. Dez. 1948.) GRAUE. 5352

William H. Lane, *Lampenmethode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtschwefels*. Vf. unterzieht die von ZAHN (C. 1938. I. 2820) entwickelte Lampenmeth. zur Best. von freiem S in KW-stoffen einer krit. Überprüfung. Die Meth. wird dadurch modifiziert, daß die zu untersuchenden KW-stoffe mit vollständig S-freiem Isopropanol (I) verd. werden, um bei der Verbrennung eine rauchlose, nicht rußende u. möglichst nicht leuchtende Flamme zu erhalten. Statt der Best. des freien S in arom. KW-stoffen werden vom Vf. Lsgg. von Thiophen, Thiophenol u.  $\text{CS}_2$  (also leicht flüchtige organ. S-Verbb.) in I untersucht. Dabei werden aber nur ca. 85—90% des gegebenen S wieder gefunden. Zur Feststellung dieser Differenz werden in der App. verschied. Veränderungen vorgenommen, die Ursache schließlich durch Auswechslung der Dochte aus Baumwollwatte gegen solche aus Glaswolle beseitigt. Die Best. des Geh. von Lsgg. der 3 S-Verbb. in Toluol (II) führt jedoch trotzdem zu niederen Werten (nur 89—94% des gegebenen S). Die Ursache dafür glaubt Vf. darin zu sehen, daß I mit rauch- u. rußloser u. nicht leuchtender, II dagegen zwar mit rauchloser aber rußender u. vor allem leuchtender Flamme verbrennt. Er schließt daraus, daß die Meth. für die Best. von S in arom. KW-stoffen nur dann brauchbar ist, wenn letztere soweit mit I verd. werden, daß dadurch bei der Verbrennung im Docht eine nicht rußende u. nahezu nicht leuchtende Flamme erhalten wird. ((Analytic. Chem. 20. 1045—47. Nov. 1948. Texas City, Tex., Monsanto Chemical Co.) KLASSKE. 5352

W. Klyne, *Die Bestimmung kleiner Wassermengen in Aceton*. Geringe Mengen W. in Aceton (I) können durch Messung der Temp., bei der I ein homogenes Gemisch mit Dicyclohexyl  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ - $\text{C}_6\text{H}_{11}$  (II) gibt, bestimmt werden. 1,0  $\text{cm}^3$  der I-Probe u. 2,0  $\text{cm}^3$  II werden gemischt u. langsam erwärmt u. die Temp., bei der die Mischung homogen wird, wird abgelesen u. der W.-Geh. aus einer Tabelle ermittelt. (Biochem. J. 42. Proc. XXXVI. 1948. Postgraduate Med. School, London.) CARLS. 5356

Paul M. Maginnity und John B. Cloke, *Eine modifizierte Apparatur zur Bestimmung von aktiven Gruppen mit dem Grignard-Reagens*. Eine App. für die ZEREWITINOW-Meth. wird beschrieben, die nach dem Prinzip von KOHLER mit einigen Änderungen gebaut ist. Die KOHLERSche App. besteht aus einem Teil, während die hier beschriebene aus einzelnen genormten Schlifftteilen zusammengesetzt ist, wodurch ein leichtes Säubern u. ein Ersatz von entzweigegangenen Teilen gewährleistet werden. Mit dieser App. werden sowohl die Menge, die unter Gasbildg. reagiert, als auch die Gesamtmenge des verbrauchten Reagens gemessen. Die Genauigkeit der Resultate wird an Hand der Rk. von Methyl-MgJ mit einer Anzahl organ. Verbb. geprüft. (Analytic. Chem. 20. 978—79. Okt. 1948. Troy, N. Y., Rensselaer Polytechn. Inst.) JÄGER. 5364

F. G. Ciapetta, S. J. Macuga und L. N. Leum, *Depolymerisation von Butylenpolymeren*. Analyse von isomeren Octenen durch das Massenspektrometer. Bei einer Unters. der katalyt. Depolymerisation von Butylenpolymeren über Attapulgu-Ton waren Analysen von Octen u. anderen Prodd. der Verss. notwendig, um das Ausmaß u. die Art zu bestimmen, in welcher einige der Ausgangsprodd. über dem Katalysator isomerisierten. Die Meth. bestand in der Hydrierung zu den entsprechenden Paraffinen, fraktionierter Dest. u. Analyse der Fraktionen mit dem Massenspektrometer. (Analytic. Chem. 20. 699—704. Aug. 1948. Philadelphia, Pa., Atlantic Refining Co.)

GOTTFRIED. 5364

C. L. Christ, R. Bowling Barnes und E. F. Williams, *Organische quantitative Analyse unter Benutzung des Geigerzähler-Röntgenspektrometers*. Nach Beschreibung des NORELCO-GEIGER-Zähler-Röntgenspektrometers u. seiner Verwendung zur quantitativen organ. Analyse wird eine Meth. beschrieben zur Best. des krist. Anteils von *Na-Penicillin-G-Proben* mit ca. 2,5% Genauigkeit. Die Ergebnisse zeigten gute Übereinstimmung mit den mit Infrarot- u. UV-Spektrometern erhaltenen. (Analytic. Chem. 20. 789—95. Sept. 1948. Stanford, Conn., American Cyanamid Co., Res. Labor.)

GOTTFRIED. 5374

Paul Goldfinger, Pierre Le Goff und Maurice Letort, *Chemischer und spektroskopischer Nachweis des freien Methylenradikals  $\text{CH}_2$* . Um das  $\text{CH}_2$ -Radikal gleichzeitig auf chem. u. spektroskop. Wege nachzuweisen, wird reines  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ , bei dessen Zers. sich mit großer Wahrscheinlichkeit  $\text{CH}_2$  bildet, mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 m/Sek. u. bei einem Druck von 0,2 mm Hg durch ein Pyrexrohr von 12 mm Durchmesser geleitet u. zwischen 2 in Abstand von 20 mm angebrachten Elektroden einer Hochfrequenzentladung unterworfen. Dichte, 10 oder 20 mm unterhalb der Entladung befindliche Te-Spiegel zers. sich in einigen Min., u. man erhält den gelben, das  $\text{CH}_2$  kennzeichnenden Nd. von Polytellurformaldehyd. Das Entladungsspekt. zeigt Wellenlängen, die mit den von anderen Forschern dem (durch Pyrolyse u. Photolyse von

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$  u.  $\text{CH}_2$   $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \parallel \\ \text{N} \end{array}$  u. durch elektr. Entladung von  $\text{CH}_4$  gewonnenen)  $\text{CH}_2$  zuge-schriebenen Wellenlängen gut übereinstimmen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 632—34. 27/9. 1948.)

WESLY. G 510

J. H. Simons, W. H. Pearson und W. A. Wilson, *Eine Waage zur Bestimmung der Dampfdichte von Fluorkohlenwasserstoffen*. Die beschriebene Waage gestattet, die Dampfdichte von Fluorkohlenwasserstoffen (I) zu bestimmen, die um 100° u. darüber sieden. Mit Hilfe dieser App. werden gut reproduzierbare Werte von 5 Beispielen von I, deren Kp. im Bereich von 101° bis 300° liegen, mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\%$  erhalten. (Analytic. Chem. 20. 983. Okt. 1948. Pa., Pennsylvania State Coll., Fluorine Labor.)

JÄGER. G 510

Jonathan W. White jr. und Edwin C. Dryden, *Trennung von aliphatischen Alkoholen durch chromatographische Adsorption ihrer 3.5-Dinitrobenzoate*. Es wurden 40 Paare von aliphat. 3.5-Dinitrobenzoaten nach der BROCKMANNschen Fluoreszenzmeth. chromatographiert. Bei diesem Verf. erscheinen bei UV-Bestrahlung die adsorbierten Zonen als dunkle Bänder auf einem hellen fluoreszierenden Untergrund. Von diesen 40 Paaren lieferten 23 gut unterscheidbare Zonen. Folgende Alkohole wurden paarweise untersucht:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , n- u. iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , n-, iso-, sek.- u. tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  u. zwei verschied.  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ . Ergebnisse in Tabelle. (Analytic. Chem. 20. 853—55. Sept. 1948. Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.)

GOTTFRIED. G 560

R. N. Boos, *Quantitative colorimetrische Mikrobestimmung von Methanol mit dem Chromotropsäurereagens*. Eine genaue u. spezif. Schnellmeth. zur quantitativen Methanol (I) Best. wird beschrieben, die auf der Oxydation von I zu  $\text{CH}_2\text{O}$  (II) u. einem colorimetr. Nachw. von II beruht: II bildet mit Chromotropsäure (1.8-Dihydronaphthalin-3.6-disulfonsäure III) in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine intensiv rotviolette Färbung, die colorimetr. gemessen wird. 10 andere genannte Aldehyde reagieren nicht in dieser Weise mit III. Ein Vgl. dieser Meth. mit der ZEISELschen zeigt gute Übereinstimmung. (Analytic. Chem. 20. 964—65. Okt. 1948. Rahway, N. J., Merck u. Co., Inc.)

JÄGER. G 560

V. Brustier, P. Bourbon und R. Vignes, *Bemerkungen zur Bestimmung von Methanol und Äthanol in ihren Mischungen*. Zur Mikrobest. von  $\text{CH}_3\text{OH}$  im Gemisch mit A. benutzen Vff. die colorimetr. Meth. von DENIGÈS: Oxydation von  $\text{CH}_3\text{OH}$  in schwefelsaurer Lsg. mit  $\text{KMnO}_4$  zu  $\text{CH}_2\text{O}$ , das mit fuchsin-schwefeliger Säure eine veilchenblaue Färbung gibt. Die Best. der Gesamtmenge von A. +  $\text{CH}_3\text{OH}$  nach CORDEBARD mit einem Überschuß von salpetersaurem n/100  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u. Rücktitration mit  $\text{KJ}$  u. n/100  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  geht mit den angegebenen, in der Mikrochemie üblichen Konz. infolge Rk.-hemmender Wrkg. der entstehenden  $\text{CH}_3\text{COOH}$  nicht. Deshalb wird, das Verf. modifizierend, die Verwendung einer 19%ig.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (1  $\text{cm}^3 = 1 \text{ mg } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorgeschlagen. Nach 5 Min. Einwirkzeit kann der Überschuß in üblicher Weise jodometr. zurücktitriert werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 853—54. Juli/Aug. 1948. Toulouse, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Labor. Chimie et de Toxicologie.)

WEITBRECHT. G 560

Sidney Siggia und R. L. Edsberg, *Bestimmung von Alkylsulfiden und Alkyldisulfiden*. Die stark sauren Lsgg. aus ca. 50 ml 80%ig. Essigsäure u. konz.  $\text{HCl}$  mit höchstens 1 Millimol. der S-Verb. werden mit 0,1 n Bromid-Bromat-Lsg. titriert; das nascierende Br oxydiert Dialkylsulfide zu Sulfoxyden, Thiole zu Disulfiden (—SS-Verbb.)



u. diese zum Sulfonylbromid. Durch die Reihenfolge der Zusätze wird verhindert, daß überschüssiges, freies Br von störenden Substitutionsrkk. verbraucht wird, denn der Umschlagspunkt ist spätestens nach 2 Tropfen Bromid-Bromat-Lsg. zu erkennen. Die genannten 3 Substanzen können nebeneinander bestimmt werden, auch wenn weniger als 10% Thiol vorliegt. Man kann eine Genauigkeit von  $\pm 0,3\%$  erreichen u. ohne bes. Bemühung von etwa  $\pm 1\%$ . (Analytic. Chem. 20. 938—39. Okt. 1948. Easton, Pa., General Aniline & Film Corp.) KLINGMÜLLER. G 600

Nguyen-Quang Trinh und Maurice Seguin, *Bestimmung und magnetochemische Untersuchung von Äthylsulfaten und Alkylsulfaten*. Es wurden verschied. Methoden zur Best. der Reinheit von Alkylsulfaten untersucht. Als beste erwies sich die von NICLOUX (Bull. Soc. chim. Belgique 35. 331) vorgeschlagene Best. von Alkohol in Chlf.: Fügt man eine Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$ , allmählich zu einem verd. Alkohol in Ggw. von  $H_2SO_4$ , so schlägt nach vollständiger Oxydation des Alkohols die grünblaue Farbe der Lsg. in gelb um. Außerdem wurde die Reinheit noch magnetochem. nachgeprüft. Untersucht wurden Na-, K-, Sr-, Ca- u. Ba-Äthylsulfat, Ba-Propylsulfat, Ca-Butylsulfat, Ba-Butylsulfat u. Ba-Isomylsulfat. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 334—35. 26/1. 1948.)

GOTTFRIED. G 600

G. Petit, *Bestimmung einiger Aldehyde und Ketone über Nitrophenylhydrazon*. Vff. beschreibt eine Best.-Meth. für Aldehyde u. Ketone, die unlösl. Nitrophenylhydrazone bilden. Die Nitrogruppen werden mit  $SnCl_2$  nach LEMPRICHT quantitativ erfaßt. Eine  $\frac{1}{2}$  mol. p-Nitrophenylhydrazinchlorhydratlsg. wird mit  $NH_3$  bis zur Bldg. eines stabilen, gelben Nd. versetzt, der mit Eisessig in Lsg. gebracht wird. Die zu bestimmende Carbonylverb. wird in wss.-alkoh. Lsg. zugesetzt, der Nd. abgesaugt u. gewaschen. — 1. Hydrazon ist in Säuren lösl.: Die schwefelsaure Lsg. wird mit einem Überschuß einer n/10  $SnCl_2$ -Lsg. u. konz.  $H_2SO_4$  versetzt u.  $\frac{1}{2}$  Std. zum Sieden erhitzt:  $R \cdot NO_2 + 3 SnCl_2 + 6 HCl = R \cdot NH_2 + 3 SnCl_4 + 2 H_2O$ . Die Säure wird neutralisiert u. der Überschuß an  $SnCl_2$  mit n/10 J-Lsg. zurücktitriert. 1  $cm^3$  n/10  $SnCl_2$  entspricht  $\frac{1}{60}$  des in mg ausgedrückten Mol.-Gew. der bestimmten Carbonylverbindung. — 2. Hydrazon ist nur in Alkalien lösl.: Nd. wird in NaOH gelöst, mit einem Überschuß einer n/10 K-Stannitlsg. versetzt u.  $\frac{1}{4}$  Std. zum Sieden erhitzt. Die neutralisierte Lsg. wird, wie unter 1. beschrieben, titriert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 141—42. Jan./Febr. 1948.)

TOEPEL. G 650

J. G. Reynolds und M. Irwin, *Die Bestimmung von Formaldehyd und anderen Aldehyden*. Vff. geben einen krit. Überblick über die gebräuchlichsten Verff. zur Best. von Aldehyden, wobei bes. die Leistungsfähigkeit der einzelnen Methoden u. die wesentlichsten Gesichtspunkte ihrer prakt. Durchführung beleuchtet werden. Zahlreiche Literaturzitate für alle besprochenen Verff. u. Übersichtstabelle über ihre Anwendbarkeit. Als bes. empfehlenswert stellen Vff. heraus: a) das Jodometr. Verf. in der Modifikation nach GOLDMAN u. YAGODA (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. [1943.] 377), b) die colorimetr. Meth. mittels Chromotropsäure nach BRICKER u. JOHNSON (C. 1946. II. 674) für  $CH_2O$  sowie mittels SCHIFFS Reagens nach SCHIBSTED (C. 1933. I. 1045) für höhere Aldehyde, c) die Hydroxylaminmeth. in der Ausführung nach DAMKÖHLER u. EGGERSLÜSS (C. 1942. II. 1440) u. die polarograph. Meth. für getrennte Best. von  $CH_2O$  neben höheren Aldehyden. (Chem. and Ind. 1948. 419—24. 3/7.) KLOCKMANN. G 660

Richard B. Wearn, William M. Murray jr., Mathilde P. Ramsay und Nelladeane Chandler, *Colorimetrische Bestimmung von einigen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden*. Von etwa 20 untersuchten Aldehyden eignen sich die Kondensationsprodd. mit m-Phenyldiamin (I) von Zimtsäurealdehyd (370  $\mu\mu$ ), Crotonaldehyd (415  $\mu\mu$ ) u. Furfurol (440  $\mu\mu$ ) zur colorimetr. Best., weil nur bei ihnen durch das relativ gut ausgebildete Absorptionsmaximum die Farbkr. spezif. ist. Acetaldehyd u. Benzaldehyd reagieren nicht. I wird als Dihydrochlorid in 5%ig. krist. Oxalsäure u. mit Zusatz von ca. 25% absol. A. gelöst; die Farbe tritt sofort ein, u. man muß nach 1,5 Min. colorimetrieren, da nach 3 Min. bereits eine nicht quantitativ verwertbare Abblassung einsetzt. Die Genauigkeit liegt etwa bei  $\pm 1\%$ . (Analytic. Chem. 20. 922—24. Okt. 1948. Southern Res. Inst., Birmingham, Ala.)

KLINGMÜLLER. G 660

Maurice Pesez und René Willemart, *Über die Titration von Acylchloriden*. Acylchloride sind, auf Grund ihrer sehr unterschiedlichen Rk.-Fähigkeit schwer einer allg. Best.-Meth. zugänglich. Vff. haben eine allg. anwendbare Titrationsmeth. ausgearbeitet, die die Best. des Säurechlorids neben freier HCl u. der entsprechenden organ. Säure erlaubt.

Versuche: 1. Man löst p g eines Säurechlorids in Dioxan, fügt W. hinzu u. titriert mit 0,1n NaOH gegen Bromthymolblau (Verbrauch a  $cm^3$ ). — 2. Nach Zugabe von 20%ig.  $HNO_3$  u. 0,1n  $AgNO_3$ -Lsg. zur obigen Lsg. setzt man 10 Tropfen gesätt.  $KMnO_4$ -Lsg. zu, entfärbt mit 10%ig.  $H_2O_2$  u. titriert mit 0,1n  $KSCN$ -Lsg. (Verbrauch an  $AgNO_3$ -

Lsg. = c cm<sup>3</sup>). — 3. Eine andere Probe des Säurechlorids von p' g wird ebenfalls in Dioxan gelöst, dem frisch dest. Anilin zugesetzt wird. Man schüttelt einige Sek., verd. mit W. u. titriert in Ggw. von Bromthymolblau mit 0,1nNaOH (Verbrauch = b cm<sup>3</sup>). Wenn M das Mol.-Gew. des Säurechlorids, m das der organ. Säure ist, so berechnet sich der Geh. wie folgt: % Säurechlorid =  $\left(\frac{a}{p} - \frac{b}{p'}\right) \cdot \frac{100 M}{10000}$ ; % organ. Säure =  $\left(\frac{b}{p'} - \frac{c}{p}\right) \cdot \frac{100 m}{10000}$ ; % HCl =  $\left(\frac{c-a}{p} + \frac{b}{p'}\right) \cdot \frac{100 \cdot 36,5}{10000}$ . (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 479—80. März/April 1948. Paris, Wiss. Dienst Roussel.)

TOEPEL. G 800

P. Dubouloz, F. Suzanne und J. Villers, *Über ein Verfahren zur Bestimmung von Fettsäuren*. Nach krit. Besprechung der maßanalyt. Best. der Fettsäuren (I) nach ARTOU wird von Vff. eine vereinfachte Meth. beschrieben. Sie beruht im Prinzip darauf, daß nach der Verseifung mit alkoh. Kalilauge die I durch Zusatz von wss. BaCl<sub>2</sub> sowie die vorhandenen Carbonate (Einw. der atmosphär. CO<sub>2</sub>) in ihre Ba-Salze übergeführt werden. Den Überschuß von KOH u. Ba(OH)<sub>2</sub> titriert man mit n/50-HCl zurück. Unter genauer Einhaltung der Vers.-Bedingungen (vgl. Original) werden meist etwas erhöhte Werte erhalten, so daß Vff. bei jeder Best. 0,5% abziehen. Vff. berichten ferner über Fettextraktionen mit PAe. u. Aceton auf kaltem Wege. Aceton löst aus Geweben (Rattenleber) neben Fett auch beträchtliche Mengen Phospholipide, etwa doppelt soviel wie Petroläther. Für die Best. der I in den Extrakten hat sich obige Meth. gut bewährt. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 538—42. Sept./Okt. 1948. Marseille, Fac. de Médecine, Labor. de Physique.)

POHLOUDEK-FABINI. G 810

Sidney Siggia und Gordon Hanna, *Die Bestimmung von organischen Isocyanaten und Isothiocyanaten*. Isocyanate (I) u. Isothiocyanate (II) reagieren mit Aminen (III) nach folgenden Gleichungen: RN=C=O + R'NH<sub>2</sub> → RHNCONHR'; RN=C=S + R'NH<sub>2</sub> → RHNCSNHR'. Die stark bas. reagierenden Amine können mit den üblichen Säuren titriert werden. Setzt man also einen Überschuß von III hinzu, so kann dieser zurücktitriert werden u. somit I sowie II bestimmt werden. Die Titration geschieht in Dioxan; man verwendet am günstigsten Butylamin. Die Genauigkeit der Analyse beträgt ± 0,4%. (Analytic. Chem. 20. 1084. Nov. 1948. Easton, Pa., General Aniline & Film Corp.)

JÄGER. G 890

Herbert M. Winegard, Gerrit Toennies und Richard J. Block, *Nachweis schwefelhaltiger Aminosäuren auf Papierchromatogrammen*. Folgende Verb. werden papierchromatograph. getrennt [in ( ) R<sub>F</sub>-Werte im Phenol-NH<sub>3</sub>-Gas-Syst.]: Cystathionin (0,30), Cystein (I) (—), Cysteinsulfinsäure (0,21), Cysteinsäure (II) (0,10), Cystin (0,25), Cystindisulfoxyd (III) (0,21), Djenkolsäure (0,30), Lanthionin (0,27), Methionin (0,76), Methioninsulfon (0,65) u. Methioninsulfoxyd (IV) (0,81). Das mit Aceton-Ac. (1:1) gewaschene u. bei 90° getrocknete Chromatogramm wird mit einer 1:6 verd. Mischung gleicher Voll. einer 0,066 mol. KJ-Lsg. u. einer 0,0033 mol. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. besprüht. Beim Behandeln des feuchten Papierses mit HCl-Dämpfen erscheinen die S-haltigen Aminosäuren in 0—2 Min. als farblose Flecken auf rosa Untergrund. Nur II reagiert nicht. Desgleichen nicht I, wenn Phenol als Lösungsm. verwandt wurde. III u. IV geben gelbliche Flecken, in denen sich mit Stärke freies J nachweisen läßt. Von anderen Aminosäuren reagieren nur Threonin u. Serin schwach mit dem Reagens. Empfindlichkeitsgrenzen zwischen 12 u. 24 γ. (Science [New York] 108. 506—07. 5/11. 1948. Philadelphia, Inst. for Cancer Res. u. Lankenau Hosp. Res. Inst. u. New York City, New York Med. Coll., Dep. of Biochem. and Physiol.)

PRECHAL. G 950

R. Benesch, *Die Titration der Aminosäuren mit Formol nach Sörensen*. Anwendung der potentiometr. Titration auf die Best. des Aminosäuren-N nach SÖRENSEN, wobei die Titration mit Lauge innerhalb des p<sub>H</sub>-Bereiches 6,0—8,0 vorzunehmen ist. Vf. zeigt an Hand von Beispielen die starke p<sub>H</sub>-Abhängigkeit der Best. auf; die stark abpuffernden Phosphate müssen durch Zusatz von BaCl<sub>2</sub> entfernt werden. Nachprüfung bei Glykokoll. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 3. 63—65. April 1948.)

GRAU. G 950

A. J. P. Martin und Rose Mittelman, *Quantitative Mikroanalyse von Aminosäuregemischen mittels Papierchromatogrammen*. Vff. geben ein Verf. zur quantitativen Trennung u. Best. von Aminosäuren an. Zur Trennung dienen eindimensionale Chromatogramme auf WHATMAN-Papier Nr. 4. Aus einer Mikrobürette werden Anteile der zu prüfenden Lsg. aufgetropft. Die Lage der einzelnen Aminosäuren wird mit Hilfe von Kontrollstreifen festgestellt, die mit Ninhydrin angefärbt werden. Die so ermittelten Zonen werden nicht angefärbt, sondern aus dem Chromatogramm herausgeschnitten. Die erhaltenen Papierstreifen werden in kleine Stücke zerschnitten u. zu einer Cu-Phosphatsuspension gegeben, wodurch die Aminosäuren in ihre Cu-Komplexe über-

geführt werden. Das Papier u. das überschüssige Cu-Phosphat werden abzentrifugiert. Die Cu-Komplexe werden polarograph. mit Hilfe der Hg-Tropfelektrode quantitativ bestimmt. Eine Analyse von Gramicidin S mit nur 1 mg Substanz bestätigte die von SYNGE (Biochem. J. 39. [1945.] 363) vorgeschlagene Formel. Vff geben an, daß die Meth. in ihrer gegenwärtigen Form für die Analyse der meisten Proteine noch nicht brauchbar ist u. noch weiter entwickelt werden muß. (Biochemic. J. 43. 353—58. 1948. Wool Industries Res. Assoc., Leeds.) H.-J. KOCH-Berlin. G 950

Joseph Tabone und Daisy Robert, *Trennung der beiden biologischen Isomeren der o- und p-Aminobenzoesäure mit der Papierchromatographie*. Die Trennung von p-Aminobenzoesäure (I) u. o-Aminobenzoesäure (II), die normalerweise im biol. Milieu vergesellschaftet auftreten, gelingt mittels der Papierchromatographie. Papier: Durieux (aschfrei). Lösungsm.: Butanol oder Isoamylalkohol (beide mit W. gesätt.). Sichtbarmachung der Flecken durch Einsprühen mit einer alkoh. schwachsalzsauren Lsg. von EHRLICH'S Reagens. Reihenfolge steigender  $R_f$ -Werte: m-Aminobenzoesäure, I, II. (Ann. Inst. Pasteur 74. 146—48. Febr. 1948. Paris, Inst. Pasteur.)

W. WALTER. G 1350

Zacharias Dische und Landrum B. Shettles, *Eine spezifische Farbreaktion auf Methylpentosen und eine spektrophotometrische Mikromethode für ihre Bestimmung*. Zu 1 ml Lsg. mit über 50  $\gamma$  Methylpentose (I) wird unter Eiskühlung 4,5 ml einer Mischung von 1 Vol.  $H_2O$  + 6 Vol. konz.  $H_2SO_4$  gegeben, einige Min. auf 20—22° erwärmt u. im sd. W.-Bad 3 oder 10 Min. erhitzt; nach dem Abkühlen 0,1 ml 3% wss. Cysteinhydrochlorid zugesetzt u. die grüne, 24 Std. beständige Farbe photometriert. Die Differenz der Extinktionskoeffizienten bei 390  $\mu$  u. 430  $\mu$  ist für I auch in Ggw. anderer Zucker so charakterist., daß eine Vorschrift für biol. Fil. mit einem Überschuß anderer Zucker angegeben wird. (J. biol. Chemistry 175. 595—603. Sept. 1948. New York, Columbia Univ., Dep. Biochem. and Dep. Obstetr., Coll. Phys. and Surgeons.)

KLINGMÜLLER. G 3400

Erik Vasseur, *Eine spektrophotometrische Betrachtung der Orcin-Reaktion mit Kohlenhydraten*. Die Farbkr. von Kohlenhydraten mit Orcin (I) u.  $H_2SO_4$  wurde mit dem WARBURG-NEGELEIN- u. dem BECKMAN-Spektrophotometer untersucht. Es wurden nach je 2, 5 u. 20 Min. des Erhitzens Proben entnommen, Aufnahmen gemacht u. diese graph. ausgewertet. Es ergab sich, daß die resultierenden Kurven für Aldohexosen, Ketoheptosen, Pentosen u. Methylpentosen charakterist. für diese Verb. sind. Die mit der WARBURG-NEGELEIN-App. erhaltenen Werte stimmen mit den Messungen, die mit der BECKMAN-App. gemacht worden sind, überein. Das Maximum bei 425  $\mu$  der 20 Min.-Kurve ist so scharf, daß man bei Verwendung eines Photometers nach PULFRIED, KLETT, SPEKKER quantitative Bestimmungen vornehmen kann. Die Unters.-Ergebnisse an folgenden Substanzen sind in einer Tabelle aufgenommen worden: Glucose, Mannose, Galactose, Rhamnose, Xylose u. Fructose. Stoffe wie Glucosamin u. Na-Glucosaminat geben keine Farbkr., weil das Entstehen der Farbe an eine Umwandlung in ein Furfurolderiv. gebunden ist, welches dann mit I reagiert. (Acta chem. scand. 2. 693—701. 1948. Stockholm, Univ., Wenner-Grens Inst. for Exp. Biology.)

ZIMMER. G 3400

J. A. V. Butler, und J. M. L. Stephen, *Eine präparative Elektrophoreseapparatur*. Vff. beschreiben eine App., mit deren Hilfe es möglich ist, ohne Störungen durch Konvektionsströme u. Elektrosmose Aminosäuren, Peptide u. Proteine durch Elektrophorese zu trennen. Das Charakteristische der App. ist ein waagrechtes Rohr, das mit Asbest, Glas- oder Baumwolle gefüllt ist u. durch Filterpapierstreifen in verschied. Abteilungen getrennt wird, die nach beendeter Elektrophorese gesondert analysiert werden u. so den Grad der Trennung zu beurteilen erlauben. An Mischungen von Glycylglycin u. Glycin, Glutaminsäure, l-Arginin u. dl-Tryptophan sowie Hämoglobin u. Eieralbumin konnte eine vollständige Trennung der Komponenten erzielt werden. Als gut sind auch die Ergebnisse an einem Arginasepräp. zu bezeichnen. (Research 1. 525—27. Aug. 1948. London, Courtauld Inst. of Biochem.)

GABRIELE GÜNTHER. G 4070

### c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

J. Garcia-Blanco, J. Viña und J. L. Comin, *Wirkung verschiedener Färbemittel auf die Benzidinperoxydase-Färbung*. Untersucht wird die Fähigkeit verschied. histolog. Färbemittel, die Benzidinperoxydasefärbung von Froscherythrocyten zu entfärben. Mit einem chem. Modell werden die Minimalkonz. bestimmt, bei denen die Färbemittel in Ggw. von  $H_2O_2$  u. Hämoglobinsg. Benzidinoxidation verhindern oder oxydiertes Benzidin unter gleichen Bedingungen entfärben. (Rev. españ. Fisiol. 4. 221—226.

Okt. 1948. Valencia, Consejo Sup. Invest. Cientif., Inst. Español Fisiol. y Bioquím. Secc. Fisiol.) MARSSON. 5662

**J. Garcia-Blanco**, *Färbung erythroider Zellen mit Tetrabrom-m-kresolsulfophthalein*. Der Farbstoff wird zur Sättigung in absol. A. gelöst u. die Lsg. mit dem gleichen Vol. 0,1 mol.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  gemischt. Die Blut- oder Knochenmarkextension wird 5 bis 10 Min. in dieser Fl. gebadet u. ungewaschen im Luftstrom getrocknet. Der Überschuss an Reagens im Präp. wird durch rasches Waschen mit A. u. dann W. entfernt. (Rev. españ. Fisiol. 4. 227—28. Okt. 1948.) MARSSON. 5662

**S. J. Toth, A. L. Prince, A. Wallace und D. S. Mikkelsen**, *Quantitative Schnellbestimmung von 8 mineralischen Elementen im Pflanzengewebe durch ein systematisches Verfahren unter Benutzung eines Flammenphotometers*. Das trockene Pflanzengewebe wird auf nassem Wege mit  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{HClO}_4$  verascht,  $\text{SiO}_2$  abfiltriert u. die Lsg. auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllt. In einem aliquoten Teil werden Ca, Na u. K mit dem Flammenphotometer bestimmt; diese Lsg. dient auch zur colorimetr. Best. von P nach der Molybdatmethode. Mn wird in einem anderen Teil der Lsg. nach Oxydation mit Perjodat als Übermangansäure bestimmt. Fe wird als Ferroorthophenantrolkomplex, S als  $\text{BaSO}_4$ , Mg (nach Abscheidung der Sesquioxyde u. von Ca) colorimetr. mit Thiazolgelb bestimmt. (Soil Sci. 66. 459—66. Dez. 1948. New Jersey, Agric. Exp. Stat.) A. JACOB. 5664

**Wolrad Schotten**, *Zur quantitativen Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen mit Rhodansalzen auf colorimetrischem Wege*. Beschreibung der Meth. der Mikro-Fe-Best. in veraschten tier. Organen u. Geweben in salpetersaurer Lsg. mit K-Rhodanid. (Pharmazie 3. 112—15. März 1948. Berlin.) HOTZEL. 5664

**Hertha Benischke**, *Cystinbestimmung in Pflanzensubstanzen*. Ausarbeitung einer neuen Arbeitsvorschrift für die Cystinbest. in Pflanzenstoffen nach SULLIVAN. Die Meth. wurde benutzt, um den Cystingeh. in verschied. Pflanzen zu bestimmen. Der absol. Geh. an Cystin u. der relative Geh. (Cystin-N: Gesamt-N) ist in den einzelnen Pflanzen sehr verschieden. Einen hohen Cystingeh. weisen Erbsen u. Klee auf. Unter den Cerealien ist Hafer am reichsten u. Roggen am ärmsten. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 41 (86). 42—53. 15/6. 1948.) W. SCHULTZE. 5666

**Anthony A. Albanese und Virginia Irby**, *Die colorimetrische Bestimmung von Isoleucin in biologischem Material*. Es wird eine colorimetr. Meth. zur Best. von Isoleucin beschrieben, die sich an die Methodik der Oxydation der Aminosäure mit Chromsäure anlehnt. (Arch. Biochemistry 17. 21—30. April 1948. From the Dep. of Pediatrics, New York Univ., Coll. of Medicine and the Children's Medical Service, Bellevue Hospital, New York.) RAUSCHNING. 5666

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**Arthur Lindenbaum, Jack Schubert und W. D. Armstrong**, *Eine schnelle Naßverbrennungsmethode für die Kohlenstoffbestimmung mit besonderer Berücksichtigung des Kohlenstoffisotops*. Eine Schnellbest. für totalen u. radioakt. C in tier. Geweben, Exkrementen u. a. Materialien wurde entwickelt, indem man die Substanz mit Cr-Oxyd in sirupöser  $\text{H}_3\text{PO}_4$  u. rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Wärme oxydiert, das sich bildende  $\text{CO}_2$  in eine gesätt.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. leitet u. von dem entstandenen  $\text{BaCO}_3$  nach Abfiltrieren u. Wägen die Radioaktivität bestimmt. Genaue Beschreibung der App., verwendeten Reagenzien, Angabe von Analysen u. Fehlergrenzen. (Analytic. Chem. 20. 1120—21. Nov. 1948. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.) JAGER. 5727

**E. J. King, M. Gilchrist, I. D. P. Wootton, R. Donaldson, R. B. Sisson, R. G. Macfarlane, H. M. Jope, J. R. P. O'Brien, J. M. Peterson und D. H. Strangeways**, *Bestimmungen von Hämoglobin*. 5. Mitt. Genauigkeit der colorimetrischen Methoden. (4. vgl. C. 1948. II. 429.) Vgl. einer Reihe verschied. Colorimeter. Für colorimetr. Messungen war die Verwendung von *Oxyhämoglobin* u. *Cyanhämatin* am günstigsten. (Lancet 255. 563—66. 9/10. 1948.) JUNG. 5727

**J. Brugseh und J. Heß**, *Versuche zur quantitativen Hämolysebestimmung der osmotischen Erythrocytenresistenz durch Überführung des Hämoglobins in Protoporphyrin und Messung der Fluoreszenzintensität*. Hämoglobin (Hb)-Best. durch Umwandlung von Hb über Protohäm in Protoporphyrin IX u. nachfolgender Messung der Rotfluoreszenz gegen Hämatorporphyrinstandardlösungen. Durch Kernpunktion werden zu 0,1 Heparin  $5 \text{ cm}^3$  Blut aufgezogen,  $0,1 \text{ cm}^3$  entnommenen Blutes werden in  $5 \text{ cm}^3$  Kochsalzlg. von 0,6—0,3% fallender Konz. gegeben. Alle Lsgg. u. die Blut-W.-Lsg. werden 5 Min. zentrifugiert, davon  $0,1 \text{ cm}^3$  in  $5 \text{ cm}^3$  0,25%ig. HCl u. nun  $5 \text{ cm}^3$  mindestens 60%ig. Essigsäure u. einige Körnchen Hydrazinchlorid hinzugefügt. Im W.-Bad 2 Min. im

Sieden gehalten. Die Messung erfolgt gemäß der für Fluorometrie zu beachtenden Vorschriften gegen den Standard, da die mol. Lsg. von Hämatoporphyrin u. Protoporphyrin prakt. Fluoreszenzgleichheit besitzen. 0,1  $\gamma$  Hämatoporphyrin entspricht einem tatsächlichen Protoporphyringeh. von  $0,1 \cdot \frac{562}{598}$  etwa 94% des aus dem Standard ermittelten. Für jede Kochsalzkonz. lassen sich bestimmte Hb-Werte errechnen. Deutliche Unterschiede in der osmot. Resistenz der Erythrozyten des Gesunden u. Kranken, bes. bei hämolyt. Ikterus, Perniciosa, u. Hepatitis, während eine hypochrome Anämie eine gewisse Teil-Resistenzverminderung zeigt. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 383—84. Juni 1948. Berlin, Charité, 1. Med. Univ.-Klinik.) KANTZ. 5727

B. Cagianut, *Eine einfache Methode zur Kaliumbestimmung im Serum*. Das Serum-K wird bei  $p_{\text{H}}$  5,6—6 als Kaliumnatriumkobaltnitrit gefällt, der gewaschene Nd. in HCl der D. 1,19 gelöst u. das grüne Co-Salz photometr. bestimmt. Zugegebenes K wurde mit einem Fehler unter 4% wiedergefunden. Einzelheiten vgl. Original. (Helv. med. Acta 15. 634—38. Dez. 1948. Zürich, Med. Poliklinik.) JUNG. 5728

B.B. Lloyd, H.M. Sinclair und M.C.K. Tweedie, *Methoden zur Bestimmung der Gesamtsersumproteine*. Überraschenderweise wurde bei ausgedehnten Unters. in den Niederlanden während der Hungersnot festgestellt, daß Personen mit Hungerödemen n. Werte für das Gesamtsersumprotein zeigten. Daher wurde die zur Best. benutzte D.-Meth. (JACOBSEN u. LINDERSTRÖM-LANG, Acta physiol. scand. 1. [1940.] 149) mit noch 3 anderen Methoden verglichen (gravimetr. Mikro-Kjeldahl- u. Biuret-meth.) Es kann eine Gleichung abgeleitet werden, die die relative D. mit dem gravimetr. ermittelten Proteingeh. in Beziehung bringt. (Biochem. J. 43. Proc. XVII. 1948. Wellcome Labor. of Human Nutrition, Oxford.) A. SCHÖBERL. 5728

Joachim Schulze, *Gefrierpunktsbestimmungen im Harn und Blutserum*. Nach kurzer Zusammenfassung der gegenwärtigen Anschauungen über die osmot. Eigg. von Harn u. Blutserum u. die diagnost. Verwertbarkeit entsprechender Gefrierpunktsbest. berichtet Vf. von vergleichenden Unters. über die Harn- u. Blutserumgefrierpunkte mit Hilfe des BECKMANNschen App. an n. u. unterernährten Patienten. Im Blut lassen sich keine wesentlichen Unterschiede erkennen. Auch die Gesamtmenge der in den Harn ausgeschiedenen gelösten Substanzen scheint entsprechend der errechneten Valenzzahlen (Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta \times 24$  std. Harnmenge) kaum Abweichungen von Gesunden erkennen zu lassen; doch wurde bei Unterernährung eine größere Harnverdünnung beobachtet, die sich sowohl aus den verminderten DD. als auch aus den verminderten Gefrierpunktserniedrigungen ergibt. Die erhöhte Tendenz des Serums, W. abzugeben, dürfte eine Folge der Verringerung wasserbindender Kräfte in Form des herabgesetzten Serumweißgeh. sein. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 210—12. April 1948. I. Med. Klinik der Charité, Berlin.) U. JAHN. 5732

Radwan Moubasher, *Bestimmung von  $\alpha$ -Aminosäuren in reinen Lösungen, im Blut und Harn mittels Perinaphthindantrion-(2.3.4)-hydrat*.  $\alpha$ -Aminosäuren werden beim Behandeln mit Perinaphthindantrion-(2.3.4)-hydrat (I) unter Bedingungen, wie sie für die analoge Rk. mit Ninhydrin (II) bekannt sind, oxydativ zu den nächst niederen Aldehyden abgebaut u. als solche bestimmt. I hat gegenüber II den Vorteil, daß es preiswerter ist u. fast quantitativ regeneriert werden kann. Die Meth. ist ebenso geeignet zur Best. von  $\alpha$ -Aminosäuren im Blut u. Harn wie in Lsgg. von Aminosäuren. Asparaginsäure wird durch I zu Acetaldehyd abgebaut u. als 2.4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen. (J. biol. Chemistry 175. 187—93. Aug. 1948. Cairo, Egypt, Fouad I. Univ., Faculty of Science.) FERNHOLZ. 5732

Francis P. Chinard (unter techn. Mitarbeit von Dora M. Newell), *Reaktion von quaternären Ammoniumbasen mit Proteinen*. Es wird eine einfache Meth. zur Best. von Eiweiß im Urin beschrieben, welche auf der Bldg. eines unlösl. Komplexes zwischen quaternären Ammoniumionen u. Proteinen beruht. 0,1 oder 0,2  $\text{cm}^3$  Urin, welcher 0,4 mg oder mehr Eiweiß enthält, werden in die Teströhrchen  $2,5 \times 10$  cm pipettiert, 4  $\text{cm}^3$  W. u. 0,2  $\text{cm}^3$  2nNaOH zugegeben u. aus einer 2  $\text{cm}^3$ -Bürette mit einer 0,1%ig. Lsg. von Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (I) in dest. W. bis zum Eintritt einer deutlichen beständigen Trübung titriert. Vf. verwandten für ihre Verss. I in Form von Myristamidopropyl-dimethylbenzylammoniumchlorid. Die Aufstellung der Standardkurven erfolgte gegen nach einer KJELDAHLmeth. ermittelte Werte. Die Abweichung bei vergleichenden Unters. mit der KJELDAHLmeth. betrug  $\pm 3,71\%$ , mit der Biuret-meth.  $\pm 4,8\%$ . Bei Unters. anderer Verb. zur Erzeugung der Trübung ergaben Dimethylbenzylcetylammmoniumchlorid, Dimethylbenzyldecylammmoniumchlorid u. Zephiran ähnliche Resultate; bei hochmol. Alkylimidazoliumverb. war die Entw. der Trübung zu langsam, Alkyltrimethylammmoniumverb. ergaben keinen definierten

Endpunkt. Auch *N*-(Acylcolaminoformylmethyl)-pyridiniumchlorid u. Cetylpyridiniumchlorid erwiesen sich als ungeeignet. Endlich wurde die Beziehung zwischen opt. D. u. Menge des I, welches Plasma mit verschied. Albumin- u. Globulinkonz. zugesetzt war, untersucht, u. der mögliche Mechanismus der Komplexbldg. diskutiert. (J. biol. Chemistry 176. 1439—47. Dez. 1948.)

WOLFGANG ALBRECHT. 5732

Francis P. Chinard (unter techn. Mitarbeit von Dora M. Newell), *Die Anwendung der Hypobromitreaktion zur Bestimmung von Ammoniak- plus Harnstoff-Stickstoff in Urinen mit hohem Eiweißgehalt: Die Reaktion von alkalischem Hypobromit mit Proteinen.* Vf. beschreibt verschied. Fehlermöglichkeiten der Hypobromitrk., erwähnt die Möglichkeiten, den Eiweißfehler zu umgehen, u. bringt die Rk. von alkal. Hypobromit (I) mit verschied. Eiweißstoffen u. Verbindungen. — 1 cm<sup>3</sup> Urin wird in ein Zentrifugenglas pipettiert, mit 8,5 cm<sup>3</sup> Zn-Sulfat (12,5 g ZnSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O, in 126 cm<sup>3</sup> 0,25nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst, auf 1 Liter aufgefüllt; zum Enteiweißen von Urin u. Plasma werden 100 cm<sup>3</sup> ad 212 cm<sup>3</sup> verd.) enteweißt, 0,5 cm<sup>3</sup> 0,75n NaOH zugegeben, nach 10 Min. zentrifugiert, der Überstand durch Watte filtriert u. Proben untersucht. Der entstandene N wird manomet. auf übliche Weise untersucht. — Es wurden Vgl.-Unterss. der N-Entw. mit eiweißhaltigem Urin u. eiweißfreien Urinfiltraten angestellt, die N-Entw. verschied. Eiweißstoffe untersucht u. die I-Rk. bei Guanidin, seinen Deriv., Aminosäuren, aliph. Diaminen, Kreatin, Glutathion u. Glucose eingehend beschrieben. Vf. stellte fest, daß der größere Teil der Guanidingruppen im Eiweiß unter N-Entw. reagiert. In eiweißreichen Urinen macht der Fehler ein Mehr von 30% bei der Harnstoffbest. aus. Der Fehler kann durch Enteiweißen nach SOMOGYI vermieden werden. Die Rk. von I mit menschlichem Serumalbumin,  $\gamma$ -Globulin vom Rind, Edestin u. Gelatine wurde hinsichtlich der Laufzeit u. entwickeltem N untersucht, welcher zwischen 64 u. 93% des Wertes schwankte, welcher durch die Guanidingruppen von Arginin zu erwarten war. Danach sind die Guanidingruppen im Eiweißmol. nicht alle frei, um die I-Rk. zu geben. Glucose in höherer Konz. als 2% ergibt durch Gasentw. eine deutliche Fehlerquelle. (J. biol. Chemistry 176. 1449—57. Dez. 1948. Hosp. of The Rockefeller Inst. for Medical Res., New York.)

WOLFGANG ALBRECHT. 5732

Herman Siplet, S. A. Komarov und Harry Shay, *Die Bestimmung von Mucin im Magensaft.* Vf. entwickeln eine quantitative Best.-Meth. von Mucin im Magensaft, diesich auf die Best. von Glucuronsäure, einer charakterist. Komponente der prostet. Gruppe von Mucoprotein, gründet. Die Uronsäure wird nach der TOLLENSCHEN Rk., von MAUGHAN u. Mitarbeitern (C. 1939. I. 3040) modifiziert, nach vorhergehender saurer Hydrolyse der Substanz colorimetr. bestimmt. Die durch Magen-Mucin gebildete Farbe gibt nach Messung der Lichtabsorption (Evelyn Colorimeter Filter 565 u. 400) 2 Maxima. Das erstere ist für Uronsäure charakterist. u. das letztere für Furfurol. Für Mucin, Mucoitinschwefelsäure u. reinen Magensaft wurden mit obigem Colorimeter (Filter 565 allein) reproduzierte Werte erhalten. Für Schleim u. verunreinigten Magensaft mußten beide Filter (565 u. 400) gebraucht werden. Ein-Filterverf. -  $L_{565}^u / L_{565}^s = \text{mg Glucuronsäure} / 100 \text{ cm}^3$ . Zwei-Filterverf.

$$\frac{K_{565}^f \cdot L_{400}^u - K_{400}^f \cdot L_{565}^u}{K_{565}^f \cdot K_{400}^g - K_{400}^f \cdot K_{565}^g} \times \frac{100}{V} = \text{mg Glucuronsäure} / 100 \text{ cm}^3$$

oder: 
$$\frac{0,86 \cdot L_{400}^u - 2,70 \cdot L_{565}^u}{-11,8} \times 50 = \text{mg Glucuronsäure} / 100 \text{ cm}^3$$

$L_{400}^u = \text{opt. Dichte der unbekannt. Lsg. mit Filter 400.}$   $L_{565}^u = \text{opt. Dichte der unbekannt. Lsg. mit Filter 565.}$   $L_{565}^s = \text{opt. Dichte der Standardlsg. mit Filter 565.}$

$K^s$  u.  $K^f = \text{Eichkonstanten für Glucuronsäure u. Furfurol. Die Konz. von Mucin war am größten in alkal. Schleim, der entweder freiwillig oder durch direkte Gabe von Dodecylsulfat (vgl. SHAY, KOMAROV, SIPILET, u. FELS, C. 1947. 351) sezerniert worden war, am geringsten nach Verabreichung von Histamin. Durch Scheinfütterung erreichte man eine höhere Konz. des Mucins im Magen als nach Histamingaben, Verf.: Standardlsgg., Mentholglucuronsäure (4 mg/cm<sup>3</sup>) u. Glucuronsäure (0,02 mg/cm<sup>3</sup>). Magensaft oder eine Lsg. von Mucin, die 0,01 bis 0,6 mg Uronsäure enthält, wird in das Colorimetergefäß pipettiert, mit dest. W. auf 2 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, 1 cm<sup>3</sup> konz. HCl zugesetzt u. 30 Min. erwärmt. Nach Zugabe von 2 cm<sup>3</sup> 0,2%ig. Naphthoresorcinlsg. u. 1 cm<sup>3</sup> konz. HCl wird wieder erwärmt u. 2 cm<sup>3</sup> 95%ig. A. u. 15 cm<sup>3</sup> Ae. zugesetzt, geschüttelt u. die obere purpurne Schicht colorimetr. mit Filter 565 oder Filter 565$

u. 400 gemessen. (J. biol. Chemistry 176. 545—61. Nov. 1948. Philadelphia, Temple Univ., School of Med.)

SOHORRE. 5746

Sumner Shapiro und Hudson Hoagland, *Flammenphotometrische Bestimmungen von Na und K in Beziehung zur möglichen Interferenz durch Phosphat*. Bei der Analyse von Extrakten aus den Veraschungsprodd. von Geweben waren bei den Bestimmungen von Na u. K große Unterschiede zwischen der flammenphotometr. u. chem. Meth. gefunden worden, die nach Entfernen der Phosphationen vor der flammenphotometr. Best. verschwanden. Vff. prüfen dies an Urinen u. auch solchen Auszügen von Veraschungsprodd. der Gewebe u. finden keine Unterschiede zwischen beiden Best.-Methoden für Na u. K in Ggw von Phosphaten oder nach Ausfällung mit CaO, wenn die Lsgg. genügend verd. genug sind, was in Übereinstimmung mit mehreren anderen Autoren steht. (Amer. J. Physiol. 153. 428—31. 1/6. 1948. Mass., Shrewsbury, Worcester Found. for Exp. Biology; Mass., Boston, Dep. of Physiology, Tufts Coll., Med. School; Mass., Res. Serv., Worcester State Hosp.)

JÄGER. 5750

Joseph H. Roe, Mary B. Mills, M. Jane Oesterling und Charlotte M. Damron, *Bestimmung von Diketo-l-gulonsäure, Dehydro-l-ascorbinsäure und L-Ascorbinsäure in dem gleichen Gewebsextrakt durch die 2,4-Dinitrophenylhydrazinmethode*. Die erste Schwierigkeit bei der Best. von L-Ascorbinsäure (I), D hydro-l-ascorbinsäure (II) u. Diketo-l-gulonsäure (III) nebeneinander besteht in der Extraktion dieser 3 Verb. aus Geweben, ohne daß dabei I in II u. II in III verwandelt wird. Vff. bewerkstelligen dies durch Zugabe von SnCl<sub>2</sub> zu der Metaphosphorsäurelsg. (SnCl<sub>2</sub>-Konz. = 0,5%). Durch die Absorptionskurven der 2,4-Dinitrophenylhydrazinderiv. von I, II u. III wird gezeigt, daß diese Verb. ident. sind (vgl. PENNEY u. ZILVA, C. 1944. I. 40). 2,4-Dinitrophenylhydrazin kuppelt nur mit III. Das Verf. verläuft so, daß zunächst in den HPO<sub>3</sub>-SnCl<sub>2</sub>-Filtraten der Gewebe II u. III zusammen bestimmt werden. Dann wird im Filtrat II mit H<sub>2</sub>S red., wobei III fast unverändert bleibt. Damit kann mit Dinitrophenylhydrazin der III-Geh. ermittelt werden. Schließlich wird in den H<sub>2</sub>S-Filtraten die gesamte I mit Br oxydiert. Die Analyse dieser Lsg. gibt dann den Gesamtgeh. an I, II u. III. Um die Geschwindigkeit der Umwandlung von II in III zu beschleunigen, wird bei der Kupplung mit Dinitrophenylhydrazin in stark saurer Lsg. gearbeitet (Einfl. von H-Ionen). Die Inkubationszeit mit I beträgt 6 Std. Im p<sub>H</sub>-Bereich 4,7—1,2 red. H<sub>2</sub>S in 15 Min. II vollständig zu I. Unterhalb p<sub>H</sub> 1,2 erfolgt nur teilweise Reduktion. Andere Red.-Mittel ergeben keine so günstigen Resultate (SnCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S). Da H<sub>2</sub>S jedoch auch III langsam in eine unbekannte Verb. umwandelt, ist es zweckmäßig, nur im p<sub>H</sub>-Bereich 1,25 bis 1,30 zu arbeiten (p<sub>H</sub> einer 0,5%ig. HPO<sub>3</sub>-Lsg.). Das Verf. wird an Lsgg. mit bekannten Mengen von I, II u. III überprüft. Auch werden die Substanzen Blut zugesetzt u. wieder bestimmt. (J. biol. Chemistry 174. 201—08. Mai 1948. Washington, Univ., Dep. of Biochemistry.)

A. SCHÖBERL. 5750

Mary Jane Bird, Harriet Gallup, Jacob Gaudino und Harold C. Hodge, *Vergleich von zwei Veraschungsmethoden für Zahnschmelz und Dentin*. Die Na<sub>2</sub>Veraschung erfolgte durch Extraktion des vorbereiteten Zahnmateri als mit einer sd. Lsg. von 3% KOH in Äthylenglykol. Die Trockenveraschung wurde bei 500° vorgenommen. Bei der Na<sub>2</sub>veraschung tritt ein geringer Verlust von Ca, Mg u. PO<sub>4</sub> ein. (J. Dental Res. 27. 693 bis 704. Dez. 1948. Rochester, N. Y., Univ., School of Dentistry.)

EBERLE. 5756

Steffen P. Berg, *Diaminoxidasebestimmung bei Spurenuntersuchungen*. Als beweisend für das Vorhandensein von Sperma in Spuren wurde bis in die neueste Zeit nur der morpholog. Nachw. des vollständigen Spermatozoons angesehen, was aber unter manchen Umständen mit sehr großen Schwierigkeiten verknüpft war u. in Fällen von Azoospermie überhaupt unmöglich war. Alle bisher angegebenen chem. Methoden blieben bislang noch Vorproben. Hier wird nun der biol. Weg beschr. um durch Best. des Diaminoxidasewertes Anhaltspunkte bei Spurenunters. zu gewinnen. Zur Best. des Diaminoxidasewertes wurde die Inaktivierung von Histamin durch Diaminoxidase benutzt. Die Auswertung der Ansätze erfolgte nach der Meth. von WERLE am isolierten, atropinisierten Meerschweinchendarm. Die Anwendung der Meth. wird durch Zeichnung ausführlich dargestellt u. mit Tabellen wird gezeigt, daß die Diaminoxidase grundsätzlich auch in angetrocknetem Material nachgewiesen werden kann. In Flecken von Sperma (auch bei Azoospermie), sowie auch in Flecken von Geburts- u. Abortusblut fanden sich wesentlich erhöhte Diaminoxidasewerte gegenüber Flecken von Schwangerenvaginalsekret, Colostrum u. Frauenmilch. Im Menstrualblut u. allen übrigen untersuchten Sekreten wurde eine Vermehrung der Diaminoxidaseaktivität nicht angetroffen. Auch die Unterscheidung von mütterlichem u. kindlichem Blut ist mit dieser Meth. möglich. ebenso unter bestimmten Voraussetzungen die von Abortus- u. Menstrualblut. Die Unters. werden noch fortgesetzt. Die Nachteile der Meth. bestehen noch darin, daß einesteils verhältnismäßig größere Materialmengen verarbeitet werden

müssen u. andererseits die Methodik nicht einfach ist u. ihre Beherrschung einige Übung voraussetzt. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 39. 89—107. 1948. München, Univ., Inst. f. ger. Med.)

CORDS. 5762

Wolfgang Laves, *Das Verhalten des Widmarkschen Faktors  $\beta$  bei Unterernährten*. Die Meth. der Wahl für die Mikrobiutalkoholbest. ist die nach WIDMARK. Bes. Aufmerksamkeit wurde den WIDMARKSchen Faktoren des Konz.-Abfalles im Blute in der Zeiteinheit  $\beta$  u. dem Faktor  $r$ , dem Verhältnißverhältnis des Körperalkohols zu Blutalkohol, gewidmet. Bei Personen mit herabgesetztem Ernährungszustand schienen sich aber zu geringe Werte bei der Benutzung der bisherigen Größen des Faktors  $\beta$  zu ergeben. Diese Tatsache wird so erklärt, daß der Körper Unterernährte den zugeführten Alkohol rascher verbrennt. An Hand von Tabellen werden die diesbzgl. Unters.-Ergebnisse demonstriert. Es wird bewiesen, daß die Einsetzung der üblichen Mittelwerte für  $\beta$ , also der Werte des „n.  $\beta$ “ bei Unterernährten zu niedrigen Einschätzungen führt. Es wird empfohlen, in solchen Fällen für  $\beta$  den bisherigen Höchstwert von 0,0040 zu verwenden. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 39. 84—88. 1948. München, Univ., Inst. f. ger. Med.)

CORDS. 5762

Th. Lochte und H. Brauckhoff, *Über erhitzte Haare in gerichtsmedizinischer Beziehung*. Es wird die Frage aufgeworfen, ob durch die Unters. des menschlichen fertigen Haares festgestellt werden kann, ob eine Person lebend in die Flammen geraten oder als Leiche verbrannt ist. Das ist jedoch nicht möglich, da das fertige menschliche Haar kein lebendes Gebilde ist. Diese Frage kann nur durch den Befund an der äußeren Haut (Papille u. Haarwurzel) u. den übrigen Obduktionsbefunden beantwortet werden. Es werden durch Tabellen die prozentuale Verkürzung der Haare bei verschied. Temp. u. Einw.-Zeiten gezeigt. Bei Temp. bis 190° tritt noch keine Farbveränderung u. Kräuselung ein, erst ab 190° tritt die Gelb- u. Rotfärbung des Kreatins auf; weiterhin zeigt sich dann mkr. die Erweiterung der Luftspalten der Rinde u. Lufträum des Markes, physikal. ist die starke Zunahme der Longitudinalquellung u. die Herabsetzung der Reißdehnung zu bemerken. Aber auch niedrigere Temp. von langer Dauer können am Haar dieselben Veränderungen hervorrufen, wie hohe Temp. bei kurzer Dauer. Für die Unters. brüchiger u. verkohlter Haarreste kommt nur eine chem. u. spektrograph. Unters. in Betracht. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 39. 1—13. 1948. Göttingen.)

CORDS. 5762

H. O. Bang und Johan Georg, *Die Ausscheidung von Jodphthalein im menschlichen Organismus. Eine Methode zur Bestimmung von Jodphthalein in Gewebsflüssigkeiten*. Das Kontrastmittel *Tetraiodphthalein* (I) wird vom n. menschlichen Organismus in den ersten 24 Std. nach Injektion zu 85—90% ausgeschieden, nach 5 Tagen ist im Plasma kein I mehr nachzuweisen. Im Urin werden nur kleine Mengen ausgeschieden, u. nur während der ersten 3 Tage. Der größte Teil wird während 8—10 Tagen nach Injektion mit den Faeces ausgeschieden. Best. a) *Blut*. 1 cm<sup>3</sup> Heparinplasma 1:10 mit dest. W. verd. b) *Urin*. 1:10, gegebenenfalls stärker, verd. c) *Galle*, wie b). d) *Stuhl*. Gesamtmenge gut durchmischen. 3 g mit 10%ig. NaOH, das tropfenweise zugegeben wird, verreiben. Gesamtmenge auf 10 cm<sup>3</sup> auffüllen, Suspension zentrifugieren, 1 cm<sup>3</sup> der überstehenden Fl. 1:10 verdünnen. Für jede Analyse 3 cm<sup>3</sup> in ein Reagensglas geben, 5 cm<sup>3</sup> gesätt. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. u. 0,1 cm<sup>3</sup> 50%ig. NaOH zugeben, 30 Min. im sd. W.-Bad erhitzen, danach abkühlen u. in Eisw. setzen. 1,5 cm<sup>3</sup> 4-mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugeben. Wieder 10 Min. im W.-Bad erhitzen, 1-mol. NaNO<sub>2</sub> zugeben, bis sämtliches Mn gelöst ist (zunächst 2 cm<sup>3</sup> NaNO<sub>2</sub> auf einmal zugeben, dann Portionen von 0,2—0,3 cm<sup>3</sup>). Nach jeder Zugabe Reagensglas in heißes W. setzen. Jede Spur Mn muß entfernt sein ein größerer Nitritüberschuß soll vermieden werden. Die Lsg. muß völlig klar sein. Nun im W.-Bad zum Sieden erhitzen, dann in jedes Röhrchen 1 cm<sup>3</sup> 5mol. Harnstofflsg. geben. Schütteln u. 5 Min. erhitzen, um die Gase zu vertreiben, abkühlen, in Eisw. setzen. Unmittelbar vor der Titration 0,1 cm<sup>3</sup> frisch dargestellte KJ-Lsg. (2 g in 3 cm<sup>3</sup> W.) u. 1 cm<sup>3</sup> 0,2%ig. Stärkelsg. zugeben. Titrieren mit 0,0004715n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. bis zur völligen Farblosigkeit. Während der Titration kann man CO<sub>2</sub> einleiten, um eine gute Durchmischung zu erzielen u. atmosphär. Oxydation zu verhindern. (Acta pharmacol. toxicol. [Köbenhavn] 4. 87—98. 1948. Kopenhagen, Kommunehosp., Abt. 7.)

FUHRMANN. 5780

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

C. S. Grove jr., J. W. Perry und Robert S. Casey, *Kodifizierung von Materialien*. Zur Registrierung von in chem. Fabriken verwendeten Konstruktionsmaterialien werden



in 6 Tabellen Beispiele für die Anordnung bzgl. Zus., chem. verschlechternde Einfl. Verwendungsart, Form, Fabrikationsverf. u. physikal. Eigg. angegeben. (Ind. Engng. Chem. 39. 1261—64. Okt. 1947. Iowa City, Univ. of Iowa; Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Techn.; Madison, Iowa, Sheaffer Pen Co.) BEHRLE. 5800

A. Frölich, *Modernes säurefestes Konstruktionsmaterial*. Übersicht über Eigg. u. Entw.-Möglichkeiten von säurefesten Materialien. (J. Arvid Hedvall-Festschrift. 1948. 203—13. 18/1.) HELMS. 5806

E. W. Comings, J. T. Clapp und J. F. Taylor, *Luftturbulenz und Übertragungsprozesse bei Strömung längs Zylindern*. Auswertung der Ergebnisse von Verss. zur empir. Ermittlung des Einfl. von in Luftströmung erzeugter Turbulenz auf den Wärmeübergang von den Heizflächen zur strömenden Luft. (Ind. Engng. Chem. 40. 1076—82. Juni 1948. Urbana, Ill., Univ.) GERHARD GÜNTHER. 5814

A. D. Snyder und D. S. Davis, *Nomogramm zur Ermittlung des Zeitbedarfs für Mischungen*. Beim Mischen des Inhaltes zweier Behälter durch Umpumpen ist oft die Vorausberechnung der hierzu erforderlichen Zeit erwünscht. Vff. leiten diesen Zeitbedarf als logarithm. Funktion der Behälterinhalte ab. Diese Funktion ist in einem Nomogramm dargestellt. (Chem. Industries 63. 98—100. Juli 1948. Akron, O. Univ., Gov. Labor.) ECKHARD. 5822

J. F. Duncan und B. A. J. Lister, *Ionenaustausch*. Ausführlicher Bericht über Herst. Eigg. u. Anwendung von Ionenaustauschern. — 168 Literaturangaben. (Quart. Rev. [chem. Soc., London] 2. 307—48. 1948. Harwell, Atomic Energy Res. Establishment.) GABRIELE GÜNTHER. 5826

Anthony Anable, *Sedimentieren und Klären*. Beschreibung (Abb.) einiger neuerer für Großanlagen geeigneter Sedimentier- u. Klärvorrichtungen. (Ind. Engng. Chem. 40. 50—52. 14/1. 1948. New York, Dorr Co.) HENTSCHEL. 5828

J. A. Pickard, *Methoden der Feinfiltration*. Vff. schildert die moderne Theorie der Feinfiltration u. gibt einen Überblick über die App., die in den chem., pharmazent. u. verwandten Industrien verwendet werden. Eingangs wird der Unterschied zwischen Seihen u. Filtrieren klar gelegt, dann werden gesinterte Glas- u. poröse Metallfilter, solche aus Kunststoff, ferner Plattenfilter, Filterpressen u. rostfreie Stahlfilter „Metafilter“ näher beschrieben. (Manufact. Chemist 19. 545 bis 547. Dez. 1948.)

KRAUSS. 5830

Robert B. Jacobs, *Feststellung und Messung von Undichtigkeiten in Hochvakuumsystemen*. Das Verf. I. benutzt das Massenspektrometer, in welches die zu untersuchenden, aus der Vakuumpumpe kommenden Gase geleitet werden. Das zu prüfende Vakuum-syst. wird von außen mit einem Probegas, zweckmäßig He, besprüht. Durch eine etwaige Undichtheit in das Syst. gelangendes He wird durch das Spektrometer sofort angezeigt. Aus dem Vgl. von Messungen an voneinander abgetrennten Teilen des Syst. läßt sich auch die Durchlässigkeit der Leckagestellen ermitteln. (Ind. Engng. Chem. 40. 791—94. Mai 1948. Chicago, Ill., Standard Oil Co.) F. HEINRICH. 5842

E. F. Thurston, *Gastrocknung durch Calciumchloridlösungen. Der Übergangs-Mechanismus*. Unter der Voraussetzung des Vorliegens eines Gas- u. eines Fl.-Filmes wurden zur Klärung der Frage, ob der Übergang von W.-Dampf aus feuchten Gasen in die absorbierende Lsg. überwiegend von der Diffusion im Gas- oder im Fl.-Film abhängig ist, Verss. in Lab.-Kolonnen durchgeführt. Die ausführlich beschriebenen Verss. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. CaCl<sub>2</sub>-Lsgg. ergaben unter n. Bedingungen die Steuerung des Vorganges durch die Diffusion im Gasfilm. In ungepackten Türmen ist die Absorption unabhängig von der durchfließenden Fl., aber proportional der Gasmenge. Wegen der verschied. Dampfdrucke ist die W.-Entziehung durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fast vollständig, während CaCl<sub>2</sub>-Lsgg. nur bis zur relativen Luftfeuchtigkeit von 30—40% trocknen. Vgl.-Verss. mit NH<sub>3</sub> u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hatten entsprechende Ergebnisse. (J. Soc. chem. Ind. 67. 289—96. Juli 1948.) F. HEINRICH. 5854

Frank T. Gucker jr. und Glenn A. Marsh, *Kühlkapazität der Zweikomponentensysteme Glycerin-Wasser und Propylenglykol-Wasser*. Die Eignung der beiden Zweistoffsysteme als Kühlmittel wird im Hinblick auf die techn. Anwendung in Kühl- u. Gefrieranlagen untersucht. Die die Kühlwrkg. charakterisierende spezif. Wärme wird im verwendeten Temp.-Bereich calorimet. gemessen. Da die Best. bei Zweiphasenmischungen (W.-Eis) nur dicht unterhalb des E. erfolgen kann, wird eine Abschätzung der spezif. Wärme der Zweiphasenmischungen durch thermodynam. Analyse aus dem Abfall der F.-Kurve, der Schmelzwärme des Eises u. der Lsg.-Wärme der Lsgg. vorgenommen. Die spezif. Wärme der Zweiphasenmischungen ergibt sich als lineare Funktion der Zus., so daß sie sich aus einigen Meßdaten allg. berechnen läßt. Für jede Temp. bzw. jeden Temp.-Bereich ergibt sich eine günstigste, aus den graph. Darstellungen u. Tabellen ermittelbare, Mischung. Die spezif. Wärme von

Glycerin (I) (25—65%)-W.-Mischungen u. von Propylenglykol (II) (20—30%)-W.-Mischungen wurden für Temp. von  $-25$  bis  $+35^\circ\text{F}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\%$  für Lsgg. u. von  $\pm 8\%$  für Zweiphasenmischungen bestimmt. Die spezif. Wärme der I-Lsgg. beträgt ca. 90% derjenigen der entsprechenden II-Lösungen. Die Zweiphasenmischungen haben allg. einen höheren Wrkg.-Grad, der z. B. bei der günstigsten II-Mischung 70—80% derjenigen der günstigsten I-Mischung beträgt. (Ind. Engng. Chem., 40. 908—13. Mai 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ.)

WERNER SCHULZ. 5858

W. Schmidt, *Eisensparende Kühlanlagen*. Vf. beschreibt Konstruktionen, durch die es möglich ist, ohne Herabsetzung der Ansprüche an die Kühlung, beträchtliche Fe-mengen einzusparen. (Brauwelt 1948. 302—04. 22/7. 1948. Regensburg.)

JUST. 5858

Ernst Hofmann, *Wärmedurchgangversuche an einem Plattenluftkühler unter besonderer Berücksichtigung der Reifschicht*. Aus den gemessenen Werten des W.-Dampfgeh. der Luft am Lufteintritt u. Luftaustritt u. der umlaufenden Luftmenge wurde das in einem gewissen Zeitabschnitt am Kühler angesetzte Reifgewicht u. aus der zugehörigen Reifdickenänderung die Wichte des Reifes ermittelt. Die Werte der Reifwichte liegen im Bereich von 0,12 bis 0,32 g/cm<sup>3</sup>, u. zwar ergeben sich die kleineren Zahlen bei den tiefen Lufttemp. u. geringeren ausgeschiedenen W.-Dampfmengen, die höheren Zahlen dagegen bei den höheren Lufttemp. u. entsprechend größeren ausgeschiedenen W.-Dampfmengen. Die aus den Messungen sich ergebenden Wärmeleitzahlen des Reifes liegen im Bereich von 0,08 bis 0,23 kcal/m h<sup>0</sup>. In Abhängigkeit von der Wichte des Reifes aufgetragen, streuen die Werte ziemlich stark, liegen jedoch im Bereich einer aus Vers. von SCHROFF an einem Rohr mit waagerechter Achse bei freier Luftströmung gewonnenen Kurve. Die Wärmedurchgangszahlen des Kühlers liegen je nach Luftgeschwindigkeit u. Reifdicke zwischen etwa 20 u. 38 kcal/m<sup>2</sup>h<sup>0</sup> C. Der Druckabfall den die Luft beim Durchströmen der von den bereiften Kühlplatten gebildeten Kanäle erfährt, beträgt im Bereich von 2 bis 8 m./Sek. Luftgeschwindigkeit etwa 4 bis 20 mm W.-Säule. (Kälte 1. 25—31. Aug. 1948. Karlsruhe, TH., Kältetechn. Inst.)

KLEVER. 5858

A. Sablatnög, *Eine Extraktionsapparatur aus Glas für größere Materialmengen*. Es wird ein aus Glas gefertigtes Extraktionsgerät beschrieben, das die Extraktion größerer Substanzmengen in kürzerer Zeit als ähnliche Geräte ermöglicht u. die Verwendung von gewissen Lösungsm. gestattet, die in teilweise aus Metall hergestellten Geräten wegen der Korrosionsgefahr nicht angewandt werden können, oder wenn es sich um korrosionsfeste Metallgeräte handelt, zu Schwierigkeiten in der Beschaffung u. in der Anfertigung Anlaß geben. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 154—56. Aug./Sept. 1948. Graz, TH., Inst. für anorgan.-chem. Technol. u. analyt. Chemie.) WESLY. 5862

Léon Jacqué, *Neue Verfahren der Extraktion fester Substanzen durch Lösungsmittel*. Um bei der Extraktion hochmol. Stoffe eine gute Trennung zu erzielen u. jede Veränderung infolge zu hoher Temp. zu vermeiden, arbeitet der Vf. mit Extraktionsfl., deren Kpp. genügend unter der Extraktiontemp. liegen. Mittels Vakuum wird die Temp. im Siedekolben geregelt. Durch Kondensation von Dämpfen einer geeigneten Hilfsfl. in einem Mantel, der den Extraktionsraum umgibt, kann die Extraktiontemp. eingestellt werden. Bei luftempfindlichen Substanzen wird ein indifferentes Gas in die evakuierte App. bis zum gewünschten Druck eingeleitet. Vf. weist darauf hin, daß es bes. bei hochmol. Stoffen vorteilhafter ist, mit Substanzen zu arbeiten, die in fein verteilter Form vorliegen. Bei der Extraktion von Kunstharzen sind gute Resultate erzielt worden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 768—70. 18. Okt. 1948.)

SURAWSKI. 5862

E. W. Comings, C. H. Adams und E. D. Shippee, *Schnellverdampfer*. Zur Verdampfung hochsd. oder therm. unbeständiger Fl. wird die Fl. unter niedrigem Druck unter Benutzung eines einfachen Strahlrohrs in einen heißen Gasstrom von hoher Geschwindigkeit eingeführt; dadurch wird die Fl. in Tröpfchen mit einem Durchmesser  $< 100 \mu$  zerstäubt u. man erzielt hohe Beträge für die Wärmeübertragung zur Fl. u. für die Verdampfung der Flüssigkeit. Zur Erreichung solcher hohen Gasgeschwindigkeiten sind VENTURI-Rohre geeignet; hierbei wird das ausströmende Gas rasch abgekühlt, so daß die therm. empfindliche Fl. den hohen Temp. nur etwa  $\frac{1}{1000}$  Sek. ausgesetzt ist. Das Prinzip wird bei der Konstruktion von kleinen Rauchtöpfen, sowie kontinuierlichen Raucherzeugern u. Vorr. für Rauchsignale bei Flugzeugen angewendet (Ind. Engng. Chem. 40. 74—76. 14/1. 1948. Urbana, Ill., Univ.) HENTSCHEL. 5864

C. R. Wilke, *Sublimation: ihre Anwendung in chemischen Verfahren*. Nach kurzen Ausführungen über Grundsätzliches teilt Vf. die möglichen Anwendungen in 4 Gruppen: a) Sublimation bei n. Druck, b) bei Unterdruck oder Vakuum, c) mit Trägergas für das

Sublimat, d) wie c) mit pulverisiertem u. im heißen Gasstrom verdampftem Festkörper. — 4 Schemat. Beispiele u. mögliche Schwierigkeiten für die einzelnen Fälle. Fortschritte werden erwartet durch Anwendung von Hochvakuum u. elektr. Hochfrequenzheizung. (Chem. Industries 63. 34—124. Juli 1948. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Eng. Div.) ECKHARD. 5866

M. Dérivé, *Strahlungstrocknung kristalliner Stoffe*. Beim Trocknen einer krist. Verb. muß man die unteren u. oberen Strahlungsgrenzen in Watt je  $\text{cm}^2$  des zu trocknenden Stoffes, feststellen. Eine Dehydratisierung, wie die Herst. von wasserfreiem, weißem  $\text{FeSO}_4$  in Pulverform aus wasserhaltigen, grünen Kristallen läßt sich befriedigend mittels Strahlungstrocknung ausführen. Leicht schm. Verb. sind schwerer zu trocknen; die Trocknung von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot$  u.  $\text{Be}_2(\text{SO}_4)_3$ -Kristallen gelingt jedoch mit  $40 \text{ cm}^3$  oberhalb der Saugfilter angebrachten Lampen.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  läßt sich unter Vermeidung eines raschen Schmelzens leicht in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  überführen, wenn die Temp. während des Trocknens nicht über  $40^\circ$  steigt. Bei der Dehydratisierung krist. Verb. ist es vorteilhaft, den zu trocknenden Stoff umzürhren u. für eine kräftige Belüftung zu sorgen. Wenn es sich um große, empfindliche Kristalle handelt, empfiehlt es sich, auf Saugfiltern zu arbeiten. (Ind. chimique 35. 212. Nov. 1948.) WESLY. 5874

A. Schulze, *Werkstoffe für Potentiometer*. Bericht über eine Arbeit von FRÖHLICH (Degussa, Metall-Berichte 1943. Nr. 26. 1). Für die Widerstandswicklungen von Potentiometern sind anstelle von Pt oder einer Legierung aus Pt mit 20% Ir bereits vor mehreren Jahren billigere Legierungen von Pt mit Pd oder Ag eingeführt worden. Bes. bewährte sich eine Legierung von Ag u. Pd im Verh. 1:1, deren Temp.-Beiwert nur  $\frac{1}{5}$  von dem der Pt-Ir-Legierung beträgt; die Festigkeit ist jedoch geringer. Auch Ag-Pt-Legierungen schienen sich zu bewähren, deren elektr. u. mechan. Eigg. denen der PdAg-Legierung sehr ähneln. Doch stellten sich Schwierigkeiten infolge Reißens dünner Drähte im Potentiometer heraus, welche auf das Auftreten von Heterogenitäten im Gitter infolge Überstrukturldg. zurückgeführt werden. Die Legierung ist außerdem empfindlich gegenüber S-Anlauf u. neigt daher zu Kontaktfehlern. Dauerverss. mit Unedelmetall-Legierungen führten zur Entw. eines *Konstantans* mit guten elektr. Eigg. u. Festigkeitswerten, sowie ausreichender Korrosionsbeständigkeit, auch gegen Seewasser. Es stellte sich jedoch heraus, daß geringe Schwankungen in der Zus. gelegentlich zum Versagen führten. Außerdem waren diese Legierungen für Feinpotentiometer nicht brauchbar, da es bei diesen auf eine absol. blanke Drahtoberfläche ankommt. Für den letztgenannten Zweck wurde daher neuerdings eine Au-Potentiometerlegierung PA 74 mit 70% Au u. Zusätzen von Ag u. kleineren Mengen an Unedelmetallen eingeführt. Der Ag-Zusatz erhöht Festigkeit u. Streckgrenze, ohne daß sich störende Anlaufsichten bilden. Die Unedelmetallzusätze steigern den spezif. Widerstand u. erniedrigen den Temp.-Beiwert. Das Gefüge ist homogen. Spannungskorrosion wurde nicht beobachtet. Es ist zweckmäßig, den Abgreifer aus demselben Material herzustellen, jedoch mit etwas geringerer Härte, um einen Abrieb der Wicklung zu verhindern. (Metall 1948. 265—66. Aug.) WERNER. 5886

Marcel Perrin, *Chemische Weiterentwicklung der Fischer-Katalysatoren bei thermisch reduzierender Behandlung*. Vf. untersucht das Verh. von zur FISCHER-Synth. benutzten Ni-Katalysatoren bei der Red. im  $\text{H}_2$ -Strom u. Temp. bis  $450^\circ$  auf Kieselgur als Träger-substanz. Bei verschied. Red.-Zeiten u. -Tempp. wird der Gewichtsverlust (A) der Kontaktm. u. die Mengen (B) des bei der Red. entstandenen  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{CO}_2$  bestimmt. Die Summen von A liegen bei 32,8%, die von B bei 29,6%, während aus der Red. von NiO zu Ni ein Gewichtsverlust von 33,6% errechnet wird. Die Differenz wird durch Red. des  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_4$  erklärt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 476—78. 23/8. 1948.) KLASSKE. 5904

Stanislas Teichner, *Weiterentwicklung der spezifischen Oberfläche der Fischer-Katalysatoren bei thermisch reduzierender Behandlung*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bestimmt bei den von PERRIN hergestellten Ni-Kontakten die spezif. Oberfläche (O) u. das Porenvol. (P) durch Absorption von  $\text{N}_2$  bei  $-195^\circ$  u.  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  bei  $0^\circ$  u. Desorption der Gase bei  $180^\circ$  im Vakuum. Durch  $\text{N}_2$  wird die maximale O mit  $87 \text{ m}^2/\text{g}$ , das mittlere P mit  $18 \text{ \AA}$  gefunden. Bei den Messungen mit  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  ergibt sich aber eine ständige Zunahme von O, was Vf. mit innerstrukturellen Veränderungen der Kontaktm. u. dadurch bedingte veränderte Dissoziations- u. Red.-Rkk. zu erklären sucht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 478—80. 23/8. 1948.) KLASSKE. 5904

## II. Betriebschutz. Feuerschutz.

H. Eisenbarth, *Kampf den Atemgefahren*. 4. Mitt. *Staubmasken und Schwebstofffilter*. (3. vgl. Arbeit u. Sozialfürsorge 3. [1948.] 261). Der Aufbau von Staubmasken u.

die Wrkg. u. Bewertung von Schwebstofffiltern, die als Atemfilter Feinstaub, Rauche u. Nebelzurückhalten, werden ausführlich behandelt. (Arbeit u. Sozialfürsorge 3. 426—28. 1/11. 1948. Berlin.) EISENBARTH. 5936

### III. Elektrotechnik.

L. Arbellot, *Nickel und seine Legierungen in der elektrischen Widerstandsheizung*. Unters. über die Verwendungsfähigkeit von Ni u. seinen Legierungen wie Chrom-Nickel (80% Ni, 20% Cr), Nickel-Chrom-Eisen (65% Ni, 15% Cr, 20% Fe), Eisen-Nickel mit 20% Ni, zwei Cu-Ni-Legierungen, eine Legierung mit 55% Cu u. 45% Ni, Monelmetall mit 68% Ni, 27% Cu u. der Legierung Inconel (80% Ni, 14% Cr, 6% Fe). Kurven über das mechan. Verh. von Ni-Cr 80/20 bis 1000° u. über die Oxydation von Ni-Cr-Fe bei 1000° durch Luft in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt. Zahlreiche Anwendungsbeispiele. (Rev. du Nickel 14. 73—78. Okt./Dez. 1948.) RUMPF. 5954

Ch. Cafilisch, *Bedeutung einiger Neustoffe für die Starkstrom- und Hochspannungstechnik*. Vgl.-Unterss. zeigten, daß die Siliconlacke sich vor allem zu Isolierzwecken in der Starkstrom- u. Hochspannungstechnik eignen, weil sie bei erhöhten Temp. kaum ihre Eigg. u. Isolierkraft ändern. (Kunststoffe 38. 201—02. Okt. 1948.) GRIMME. 5956

H. Iben, *Ist die Abneigung gegen den Bleiakkumulator berechtigt?* Besprechung von Arbeitsweise u. Leistung des Pb-Akkumulators u. vergleichende Betrachtung des EDISON-(Ni-Fe-) u. des JUNGNER-(Ni-Cd-)Akkumulators sowie Anweisung zur Bedienung von Pb-Akkumulatoren bei Ladung u. Gebrauch zur Schonung des Materials. (Werkstatt u. Betrieb 81. 316—17. Nov. 1948. Berlin.) GERHARD GÜNTHER. 5970

Yves Le Bihan und Louis -Paul Spanjaard, *Anwendung der Heizung durch Induktion und durch dielektrische Verluste in der Industrie*. Inhaltlich ident. mit der im C. 1950. I. 1918 referierten Arbeit. (Chim. et Ind. 60. 435—40. Nov. 1948.) STEINER. 5990

### IV. Wasser. Abwasser.

Jan Smit, *Mikrobiologie des Trink- und Abwassers*. Übersichtsbericht. — 93 Literaturzitate. (Annu. Rev. Microbiol. 2. 435—52. 1948. Wageningen Holland, Agric. Univ. Coll., Labor. of Microbiol.) K. MAIER. 6010

Franz Gaydoul, *Betriebserfahrungen mit Vorwärmern, Dampfumformern und Entgasern*. Es werden die betrieblichen Erfahrungen über die W.-Reinigung in den Kesselanlagen beim Kraftwerk Schkopau mit Hinweisen für Neuanlagen mitgeteilt. (Technik 3. 349—50. Aug. 1948. Schkopau.) KEGEL. 6024

Wilhelm Gandenberger, *Die Wasserreinigung im Stuttgarter Wasserwerk Gallenklinge*. Vf. berichtet über die Erfahrungen der letzten 15 Jahre. — Während beim Rein-W. wie üblich bis zu einem bestimmten Cl<sub>2</sub>-Zusatz die Cl<sub>2</sub>-Zehrung ansteigt u. dann konstant bleibt, zeigte sich beim Roh-W. ein Wiederabsinken der Cl<sub>2</sub>-Zehrung. Kurvenbilder über die Wechselbeziehungen von Anfallzeit, Temp., pH-Wert, Zusatz von Al-Sulfat mit u. ohne Lehm u. FeCl<sub>3</sub>, Trübung des W., Filterlaufzeit, Sandkörnung, Pulverkohlebehandlung usw. Interessante Resultate zeigten sich bei der Entchlorung mit SO<sub>2</sub>, bei der nichtstöchiometr. Auswrkkg. beobachtet wurden, die ihrerseits bei den einzelnen Rohwässern u. vor u. nach der Kohlefiltration wesentlich variierten. (Gas- u. Wasserfach 89. 304—10. Okt. 1948. Stuttgart.) KEGEL. 6024

Hans Holler, *Warum Wasserentkeimungsanlagen trotz scheinbar sachgemäßer Bemessung der Chlorzugabe plötzlich versagen und Typhusepidemien entstehen können*. Defekte Rohrstellen in Trinkwasserrohrnetzen sind hygien. bedenklich. Sinkt nämlich bei starken W.-Entnahmen im Ortsnetz der Leitungssinnendruck unter den W.-Druck außerhalb der Rohrleitung, dann tritt aus dem Erdreich verseuchtes Außen-W. in die Rohrleitung. Aber auch wenn der Innendruck größer bleibt als der Außendruck, jedoch die Ausflußgeschwindigkeit des W. durch die defekte Stelle einen bestimmten Wert unterschreitet, ist eine bakteriol. Verschmutzung möglich, nämlich dann, wenn diese Ausflußgeschwindigkeit kleiner ist, als die Auftriebsgeschwindigkeit etwa im verseuchten Erdreich vorhandener Luft, W.-Dampf usw. In diesem Falle steigt die keimhaltige Luft innerhalb des W.-Strahles gegen den Strom nach oben, kommt an das Rostloch u. gelangt schließlich in die Leitung. Vf. beweist letztere Möglichkeit an Hand hydraul. Überlegungen u. graph. Darstellungen u. fordert bei defekten Rohrnetzen eine verstärkte Chlorung oder Abschaltung der gefährdeten Rohrstränge. (Gas- u. Wasserfach 89. 302—04. Okt. 1948. München-Solln.) KEGEL. 6024

H. Ingleson, *Heißwasserenthärtung im Haushalt*. Zur Vermeidung einer Sodaverwendung wird vorgeschlagen, wasserfreie, mit etwas Phenolphthalein versetzte Soda

anzuwenden u. dem heißen W. so viel davon zuzusetzen, bis eine schwache Rotfärbung auftritt, die durch Zusetzen von unbehandeltem W. gerade wieder zum Verschwinden zu bringen ist. Die Enthärtung soll dabei gemäß Tabelle gut u. ein unnötiger Sodaüberschuß vermieden sein. (Ind. Chemist. 24. 476. Juli 1948. Watford, Water Pollution Res. Labor.)

KEGEL. 6024

E. Maglekilde-Petersen, *Methanhaltiges Grundwasser*. In Dänemark bes. in der Gegend von Kopenhagen wurde mehrfach methanhaltiges Grundw. erbohrt mit einem Methangeh. von 5—18 cm<sup>3</sup> im Liter. Dieser Methangeh. verursacht bei der W.-Reinigung auf den Filtern ein starkes Wachstum von Bakterien, so daß das Filter häufig gereinigt werden muß, da sonst eine Filtration unmöglich wird. Ferner bewirken derartige Wässer beim Durchleiten durch Eisenrohre infolge weiterer mikrobiol. Rkk. häufig einen scharfen Geruch u. Geschmack der Wässer. Das Methan kann durch Abblasen entfernt werden, wodurch die mitgeteilten Schäden behoben werden. Beim Durchblasen mit Luft ist eine sehr feine Verteilung der Luft erforderlich. Man kann dann den Methangeh. auf  $\frac{1}{10}$  oder weniger des anfänglichen herabsetzen. In einer größeren Vers.-Anlage wurde in einem Vakuumrieselturm das Methan abgetrennt, wobei bei einer Belastung von etwa 36 bis 70 cbm W. je Std. u. je m<sup>2</sup> Filterfläche 90/99% des Methans abgetrieben werden. Auch dieses W. war, ohne daß Ablagerungen erfolgten, durch Eisenrohre weitergeleitet. (Ingeniøren 57. 469—77. 28/8. 1948.)

Jürgen SCHMIDT. 6026

Max Zimmermann, *Ein neues Verfahren zur chemischen Entgasung von Kesselspeisewasser*. Die bisher gebräuchlichen Mittel zur chem. Entgasung (O<sub>2</sub>-Bindung) des Kesselspeisew., in der Hauptsache SO<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, werden im einzelnen behandelt. Als neues Mittel zur O<sub>2</sub>-Bindung wird NH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub> vorgeschlagen: NH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> = N<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Bei verschied. Temp. ausgeführte Labor.-Vers. u. ein Betriebsvers. zeigen, daß die Rk. vollständig im Sinne der genannten Gleichung verläuft. Im Gegensatz zu der O<sub>2</sub>-Bindung mit Sulfit entstehen bei der Entgasung mit NH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub> keine Salze. Lediglich der erforderliche, geringe (nicht zahlenmäßig mitgeteilte) NH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub>-Überschuß ruft eine geringe Erhöhung der Menge an gelösten Stoffen hervor. Ablagerungen oder Rkk. im Kessel können aber nicht erfolgen, weil NH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub> u. seine Salze flüchtig sind. Daher kann es auch dem Speisew. für Zwangsdurchlaufkessel, das salzfrei sein muß, zugesetzt werden. Da NH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub> stark alkal. ist, kann es zur Einstellung einer bestimmten Alkalität von Kondensaten, die zur Speisung von Hochdruckkesseln dienen, verwendet werden. Eine Überdosierung von NH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub> hat im Gegensatz zur Überdosierung von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oder gar von SO<sub>2</sub> keine nachteiligen Folgen. NH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub> kann in Form des konz. fl. Hydrates in Korbflaschen ohne Gehverminderung aufbewahrt u. ohne Anwendung von Lösebehältern oder Druckflaschen dem zu behandelnden W. zugemessen werden. (Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer 1948. Nr. 2/3. 70—73.)

WESLY. 6030

W. H. Hillier und S. G. Campbell, *Symposium. Neue Probleme in der Abwasserbehandlung unter besonderer Berücksichtigung der synthetischen oberflächenaktiven Waschmittel*. 1. Mitt. *Die Natur der synthetischen oberflächenaktiven Waschmittel*. (Vortragsmanuskript mit Diskussion.) Bericht über die verschied. Arten der synthet. oberflächenakt. Waschmittel. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. Part 1. 100—02. 1948.)

NIEMITZ. 6036

C. Lumb und J. P. Barnes, *Neue Probleme in der Abwasserbehandlung unter besonderer Berücksichtigung der synthetischen oberflächenaktiven Waschmittel*. 2. Mitt. *Die synthetischen oberflächenaktiven Waschmittel vom Standpunkt der Behandlung häuslicher Abwässer*. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach einem Überblick über den Ursprung des Fettgeh. häuslichen Abwasserschlammes u. seiner Abhängigkeit von der Härte des W. wird über Vers. berichtet, den Einfl. der synth. Waschmittel auf die Reinigung häuslichen Abwassers zu untersuchen, aus denen sich ergibt, daß die zu nehmende Verwendung dieser Waschmittel u. damit die Abnahme der Verwendung von natürlichen Seifen zu einer erhöhten Belastung der biol. Stufe führt, weil u. a. die mit reißende Wrkg. der ausfallenden Ca- u. Mg-Seifen sich verringert, u. damit zu einer Erhöhung des schwerer zu behandelnden biol. Schlammanteils Anlaß gibt. Auch vermindert sich der Gasanfall infolge der Abnahme des Fettgehaltes. Bei der Abwasserreinigung mittels chem. Fällung ergibt sich ein größerer Fällungsmittelbedarf u. damit ein höherer Anfall des ohnehin schwer zu beseitigenden Schlammes. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. Part 1. 102—05. 1948.)

NIEMITZ. 6036

W. H. Hillier und C. C. Beedham, *Neue Probleme in der Abwasserbehandlung unter besonderer Berücksichtigung der synthetischen oberflächenaktiven Waschmittel* el. 3. Mitt. *Synthetische oberflächenaktive Waschmittel vom Standpunkt der Behandlung eines Abflusses von Woll- und Garnwäschereien enthaltenden Abwassers*. (2. vgl. vorst. Ref.) Bericht über die

Störungen der üblichen Reinigung eines Textilindustrieabw. im dortigen Bezirk (durch Fällung der Fettsäuren mittels vorsichtigen Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Tropfkörperbehandlung nach Absetzen der Hauptschlammmenge) infolge der zunehmenden Verwendung synthet. Waschmittel u. über Verss. zur Änderung der Abwasseraufbereitung. Da die Verwendung von Fällungsmitteln wegen der voluminösen Schlammengen u. wegen der Schwierigkeiten der Fettrückgewinnung daraus auf Grund orientierender Verss. sich als unvorteilhaft erwies, wurde versucht, durch Mischung des Abw. mit der zeh- u. mehrfachen Menge häuslichen Abw. u. durch die bisher übliche Meth. des Ausfällens der Fettsäuren das Abw. zu reinigen. Die Ergebnisse sind unterschiedlich, da eine Fällung nicht immer stattfindet u. falls sie stattfindet, sich die Teilchen oft nur sehr langsam absetzen, so daß die Belastung der Tropfkörper ansteigt, wobei selbst bei noch ausreichendem Reinigungseffekt zumindestens die Behandlung des in größeren Mengen anfallenden Tropfkörper schlammes erheblich erschwert wird. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. Part. 1. 105—09. 1948.)

W. NIEMITZ. 6036

H. H. Goldthorpe und J. Nixon, *Neue Probleme in der Abwasserbehandlung unter besonderer Berücksichtigung der synthetischen oberflächenaktiven Waschmittel*. 4. Mitt. *Synthetische oberflächenaktive Waschmittel. In Huddersfield durchgeführte Versuche über die Störungen bei der Fällung mit einigen Bemerkungen über den Nachweis der oberflächenaktiven Mittel*. (3. vgl. vorst. Ref.) Nach einem allg. Überblick über die Wrkg. der synthet. Waschmittel auf die Vorgänge der Abwasserreinigung u. einer kurzen Besprechung einiger bekannter Best.-Methoden berichten Vff. über in Huddersfield ausgeführte Verss., aus denen hervorgeht, daß der Absetzvorgang in der mechan. Stufe u. auch die chem. Fällung in Ggw. solcher Mittel mit schlechterem Wirkungsgrad verlaufen, da ein Teil der Schwebstoffe dispergiert bzw. gelöst wird, so daß die Belastung der biol. Stufe ansteigt, ohne daß deswegen der Geh. an Schwebstoffen im Ablauf der mechan. Stufe anzusteigen braucht. Wieweit über die an sich geringe eigentliche Belastung durch die Mittel selbst die Tropfkörperreinigung u. der Absetzvorgang im Nachklärbecken noch ausreichen, hängt weitgehend davon ab, ob die Mittel einem biol. Abbau zugänglich sind oder nicht. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. Part 1. 109—13. 1948.)

NIEMITZ. 6036

H. H. Goldthorpe und J. Nixon, *Neue Probleme in der Abwasserbehandlung unter besonderer Berücksichtigung der synthetischen oberflächenaktiven Waschmittel*. 5. Mitt. *Wege zur Lösung dieses neuen Problems der Abwasserreinigung*. (4. vgl. vorst. Ref.) (Mit Diskussion bis S. 125.) Als Ergebnis des Symposiums (s. vorst. Ref.) wird angesehen, daß eine befriedigende Lsg. des neuen Problems der Abwasserreinigung durch das Auftauchen der synthet. oberflächenakt. Waschmittel nur durch enge Zusammenarbeit u. freie Diskussion zwischen Herstellern, Verbrauchern u. den Aufsichtsbehörden zu erreichen sein wird. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. Part. 1. 113—14. 1948.)

NIEMITZ. 6036

—, *Großanlagenversuche über die mechanische Klärung von Abwässern in rechteckigen Becken*. Diskussion zu einem bereits veröffentlichten Vortrag von JENKINS u. Mitarbeitern (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 67) gleichen Themas. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. Part 1. 180—84. 1948.)

NIEMITZ. 6040

Samuel A. Greeley, *Überlegungen und Verfahren bei der Planung von Hochlasttropfkörpern*. (Spültropfkörper.) (Vortragsmanuskript mit Diskussion), V. St. A., Ill., Chicago. Bericht über eine systemat. Auswertung der Betriebsergebnisse einer Reihe verschied. stark belasteter Tropfkörperanlagen u. über daraus zu ziehende Schlüsse hinsichtlich der zweckmäßigen Berechnung von Hochlasttropfkörpern unter bes. Berücksichtigung der jeweilig an den Reinheitsgrad des Abflusses zu stellenden Anforderungen. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. Part. 1. 9—29. 1948.)

NIEMITZ. 6040

H. H. Goldthorpe und J. Nixon, *Die Behandlung des Abwassers von Huddersfield auf mit Spezialziegelsteinen gefüllten Tropfkörpern*. Vff. berichten über Verss. zur Reinigung des in Huddersfield anfallenden stark industrieabwasserhaltigen Abw. in mit einem Spezialziegelstein gefülltem Tropfkörper, der in bezug auf Oberfläche, Leervol., W.-Zurückhaltevermögen u. Belüftungskapazität den üblichen Tropfkörpermaterialien überlegen zu sein scheint. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. Part 1. 126—36. 1948.)

NIEMITZ. 6040

A. E. J. Pettet und H. N. Thomas, *Wirkung von Cyaniden auf die Abwasserbehandlung in Perkolationsfiltern*. Zur Feststellung des Einfl. Cyanid- bzw. HCN (I)-haltiger Abwässer auf die Reinigungswrkg. von Perkolationsfiltern wurde in analogen Labor.-Verss. die Einw. steigender I-Zusätze auf den biochem. O<sub>2</sub>-Bedarf, den KMnO<sub>4</sub>-Verbrauch u. die Nitrifizierung im Vgl. zu n. Abw. untersucht.  $\frac{1}{10}^6$  I wirkt nicht,  $\frac{2}{10}^6$ — $\frac{4}{10}^6$  I beeinflussen die biochem. Rkk.,  $\frac{10}{10}^6$  stören ihren Ablauf unter Anzeichen

für eine Erholung des Filters u. eine partielle biochem. Zers. von I. Starke I-Stöße von  $\frac{30}{10}^{\circ}$  verlangsamten die Erholung. Nicht so stark, aber deutlich wirkte das bei der Hypochloritbehandlung I-haltiger Abwässer gebildete Cyanat. Die Giftigkeit des Filtrats für Fische (Regenbogenforellen) beginnt bei  $> \frac{0,1}{10}^{\circ}$  I; die Hypochloritbehandlung schadet hier durch Erhöhung des  $\text{NH}_3$ -Geh. ( $\text{pH}$  7,8). Prakt. sollte das zur Reinigung in den Filtern vorgesehene Gemisch aus Kanal- u. I-haltigem Abw. trotz der Anpassung an höhere Belastungen nicht  $> \frac{2}{10}^{\circ}$  I enthalten; I-Stöße sind zu vermeiden. — Angabe über Methoden zur I-Best. u. ihre Empfindlichkeit. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. Part. 2. 61—68. 1948. Watford, Herts., Water Pollution Res. Labor.)

SOHLENBURG. 6040

Heinrich Schmidt, *Landwirtschaftliche Abwasserwertung durch Überwanderung sandiger Böden mittels Sickerbecken*. Zur Abwasserreinigung wird die Überwanderung sandiger Böden empfohlen. Die in Frage kommenden Sandflächen werden abschnittsweise mit niedrigen Dämmen umgeben u. dann mit ungereinigten Abwässern derart überstaut, daß eine erste Fläche als Absetzbecken, weitere Flächen als Sickerbecken wirken. Sobald die Absetzbeckenflächen 15 cm hoch mit Schlamm bedeckt sind, werden die Sickerbeckenflächen als Absetzbecken verwendet u. neue noch nicht benutzte Flächen zur Versickerung herangezogen usw. Die mit Schlamm bedeckten Sandflächen werden landwirtschaftlich genutzt. Das Verf. wird für den Fall der Stadt Lippstadt wirtschaftlich beleuchtet. (Gesundheits-Ing. 69. 234—37. 1948. Arnberg.)

KEGEL. 6044

Ronald Hicks, *Verwendung von Eisenbeizlaugen bei der Behandlung von Abwasserschlamm*. Die Entwässerung von Abwasserschlamm wird durch Zusatz von Metallsalzen erheblich verbessert, am besten u. billigsten durch  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  u.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , wie sie durch Oxydation von Beizblaugen entstehen. Zur Unters. der spezif. Wrkgg. der freien Säuren u. der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salze werden verschied. analyt. Best.-Methoden ihre Vorzüge u. Grenzen angegeben. Die Oxydation der prim.  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - zu  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salzslgg. kann durch einfache Belüftung erfolgen, wobei der bes. in saurer Lsg. geringe Umsatz katalyt. beschleunigt werden kann. Wirksamer ist die Oxydation mit  $\text{Cl}_2$ ; prakt. Ausbeuten von 90%. Die überschüssige Säure der Beizlaugen kann zur Auflsg. von Fe-Abfällen benutzt werden. Damit apparativ u. kalkulator. verglichen wird die elektrolyt. Oxydation, die bei einer Spannung von 1 V u. Ausbeute von 90% bes. bei Säureüberschuß billiger arbeitet. Die Kombination mit dem Beizvorgang (elektrolyt. Beizen) bringt bei größeren Betrieben erhebliche betriebsmäßige u. kalkulator. Vorteile, die besprochen u. in der Diskussion erläutert werden. — Literaturübersicht. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. Part. 2. 5—22. 1948. Vortrag beim Public Health and Municip. Engng. Congress Olympia, London.)

SCHULENBURG. 6048

John F. Haller und S. S. Listek, *Bestimmung von Chlordioxyd und anderen aktiven Chlorverbindungen in Wasser*. Die Meth. gestattet, mittels 4 ampermetr. Titrationen mit Na-Arsenit zu bestimmen: 1) freies  $\text{Cl}_2$ , einschließlich  $\text{HClO}$ ; 2) freies  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ; 3) freies  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  u. ein Fünftel  $\text{ClO}_2$ ; 4) freies  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  u.  $\text{ClO}_2$  sowie  $\text{HClO}_2$ . Zur Durchführung verwendet man je vier 200 ml W.-Proben (I, II, III, IV). Zu I u. II fügt man ca. 3 Tropfen 10%ig. NaOH zur Erzielung eines  $\text{pH}$  11—12. Einem Neutralpuffer setzt man III zu (1 ml) u. versetzt III u. IV mit 1,5 g KJ-Kristallen. Zu IV gibt man 5 Tropfen  $6\text{N H}_2\text{SO}_4$  zur Erreichung von  $\text{pH}$  2. Sodann titriert man III. Der Verbrauch an 0,00564n Na-Arsenitlsg. (hergestellt aus 0,1n Lsg.) beträgt C ml. Hierauf versetzt man I u. II mit Säurepuffer bis zu  $\text{pH}$  7 (ca. 1 ml), II mit 1,5 g KJ u. titriert I. Verbrauch A ml Arsenit. Titration von II liefert B ml Arsenit. Dann fügt man zu IV Neutralpuffer (ca. 4 ml) u. titriert: D ml Arsenit. Die  $\text{pH}$ -Einstellungen kontrolliert man mit Indikatorpapier. Die Zusätze erfolgen bei oder nahe bei n. Temperatur. Die Bestimmungen I u. II nimmt man wegen günstiger Hydrolyse bei  $0^{\circ}$  vor. 1 ml der Na-Arsenitlsg. entspricht 1 Teil frei verfügbaren Cl in 1 Mill. Teilen Wasser. Die Auswertung der Analysen beruht auf den Beziehungen:  $\text{Cl}_2 = \text{A}$ ;  $\text{NH}_2\text{Cl} = \text{B} - \text{A}$ ;  $\text{ClO}_2 = 5(\text{C} - \text{B})$ ; Chlorit =  $4\text{B} - 5\text{C} + \text{D}$ . Bei Vorhandensein von nur  $\text{Cl}_2$  ist  $\text{A} = \text{B}$ ,  $\text{C} = \text{D}$  einander gleich; bei nur  $\text{NH}_2\text{Cl}$  ist  $\text{A} = 0$ ,  $\text{B} = \text{C} = \text{D}$ ;  $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2 : \text{A} \neq 0$ ,  $(\text{B} = \text{C} = \text{D})$ ;  $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{ClO}_2 : \text{A} = 0,5\text{C} - 4\text{B} = \text{D}$  u.  $\text{Cl}_2 + \text{NH}_2\text{Cl} + \text{ClO}_2 : \text{A} \neq 0,5\text{C} - 4\text{B} = \text{D}$ .  $\text{NaNO}_2$  wird als Chlorit titriert, wie auch  $\text{MnO}_2$ . Andere Störungen treten nicht auf, auch nicht durch  $\text{FeCl}_3$ . (Analytic. Chem. 20. 639—42. Juli 1948. Niagara Falls, N. Y., Mathieson Chemical Corp.)

FREYTAG. 6060

## V. Anorganische Industrie.

B. H. van Dyke, *Sauerstoff durch Destillation bei Atmosphärendruck*. Ausführliche Beschreibung des ELLIOTT-Verf. zur Herst. von fl.  $\text{O}_2$  an Hand eines Fließ- u. App.-

Schemas. Bes. Vorteile des Verf. sind, daß es gleichzeitig techn.  $O_2$  mit 90—95% Reinheit u. hochreinen  $O_2$  liefern kann, daß die Möglichkeit des Auftretens von  $C_2H_2$  im  $O_2$  ausgeschlossen ist u. daß die App. zur Entfernung von an bestimmten Stellen angesetztem Eis nicht stillgelegt zu werden braucht. (Chem. Industries 63. 604—07. Okt. 1948. Ilanette, Pa., Elliott Co., New Products Dep.)

GERHARD GÜNTHER. H 239

Werner Gründer, *Über Bergbau und Aufbereitung von Graphit in Südböhmen*. Verlauf u. bergbauliche Entw. der Graphitlagerstätten Südböhmens, u. Großraumzellenflotation in *Nettolitz*. Den 4 dachförmig nach unten verlaufenden Großraumzellen (je  $60 m^3$ ) wird die Trübe mit einem Feststoffgeh. von ca. 8% u. ca. 10 Atü von oben zugeleitet, so daß in der Trübe eine raumwellenförmige Bewegung entsteht, die ausreicht, ein vorzeitiges Absinken der Feststoffteilchen zu verhindern u. die von unten eintretende Luft hinreichend zu verteilen. Die an der Trübeoberfläche in der Mitte erzeugte mineraltragende Schaumschicht wandert zufolge der nach außen verlaufenden Wellenbewegung langsam zu den seitlichen Schaumabnahmestellen. Das Aufgabegut enthält durchschnittlich 10% C (Graphit). Die Endkonzentrate mit ca. 92% C werden auf Filterpressen vorentwässert u. dann in einer Trockentrommel zur Gewichtskonstanz getrocknet. Als Schwimmittel dienen handelsübliche Flotationsöle. Der Verbrauch beträgt 900—1000 g/t Rohaufwerk. Notwendig sind noch geringe Zusätze an Alkalien zur Bldg. einer neutralen oder schwach alkal. Trübe. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 109—12. Juli 1948. Belo Polje, Jugoslawien.) Würz. H 260

V. Charrin, *Einige Angaben über Kieselerde aus Algier*. Zwischen Oran u. Orleansville finden sich ausgedehnte Lager von Diatomeen-Kieselerde, die wirtschaftlich genutzt werden. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édité. C 1948. 134—35. April.)

HENTSCHEL. H 261

A. N. Campbell und J. W. Coultts, *System Calciumoxyd-Phosphoroxoxyd-Schwefeltrioxyd-Wasser bei 75,3° Vff.* stellten Unters. an über die Zus. der festen u. fl. Phase in wss. Lsgg. von *Ca-Phosphaten*, die durch Zusatz von  $H_3PO_4$  u.  $H_2SO_4$  partiell gefällt waren. Die Unters. erstreckten sich über einen Konz.-Bereich von 0,3—57,5%  $P_2O_5$ . Der Unters. wurden die Systeme jeweils unterzogen, nachdem die Leitfähigkeit der fl. Phase konstant geworden war. Der  $SO_3$ -Geh. der fl. Phase war jeweils gering u. nimmt mit steigenden  $P_2O_5$ -Konz. bis zur Annäherung an O ab. Das  $CaO/P_2O_5$ -Verhältnis in der fl. Phase wird durch  $CaSO_4$ -Zusatz leicht verändert. Die Gebiete der Stabilität der *Ca-Phosphate* werden durch die Ggw. von  $CaSO_4$  nur wenig verändert. In Lsgg. niederen  $P_2O_5$ -Geh. ist Gips ( $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ) metastabil beständig, in Lsgg. mit höherem  $P_2O_5$ -Geh. Hemihydrat ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ). (Ind. Engng. Chem. 40. 1295—99. Juli 1948. Winnipeg, Canada, Univ. of Manitoba.)

GERHARD GÜNTHER. H 283

F. R. Archibald, Member Aime und C. M. Nicholson, *Aluminiumoxyd aus Ton nach der Kalk-Sinter-Methode*. 2. Mitt. (1. vgl. Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 159. [1944.] 227.) Vff. beschreiben das in der HARLEVILLE-Anlage 1945/46 angewendete Verf. zur  $Al_2O_3$ -Herst. aus Ton. — Ton, von etwa der Zus.  $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$  u. feingemahlener Kalkstein werden feucht in einem Verhältnis gemischt, daß alles  $SiO_2$  in Dicalciumsilikat (I), alles  $Al_2O_3$  in *Ca-Aluminat* (von einem  $CaO:Al_2O_3$  Mol-Verhältnis 1,5:1) u. die Verunreinigungen wie Fe, Ti,  $PO_4^{3-1}$  usw. in Ferrite, Titanate, Phosphate usw. übergeführt werden können. Das Erhitzen u. Sintern dieser Mischung erfolgt in ähnlichen Anlagen, wie sie zur Portland-Zementherst. verwendet werden. — Durch das Erhitzen zwischen 2372—2480° F wird alles W. u.  $CO_2$  ausgetrieben,  $SiO_2$  reagiert zu I u. alles  $Al_2O_3$  zu  $5 CaO \cdot 3 Al_2O_3$  u.  $CaO \cdot Al_2O_3$ . Die Entstehung von Nebenprodd., das Erhitzen in einem 2-Stufenprozeß u. der Einfl. der Korngröße der gesinterten Teilchen (Optimum 5 microns) werden diskutiert. — Das gesinterte Prod. wird mit einer  $Na_2CO_3$ -Lsg. unter Rühren ausgelaugt nach:  $5 CaO \cdot 3 Al_2O_3 + 5 Na_2CO_3 + 2 H_2O \rightarrow 5 CaCO_3 + 6 NaAlO_2 + 4 NaOH$ . Das Verhältnis  $Na_2CO_3:Al_2O_3$  soll 2,0 bis 2,5 betragen, um ein Ausfällen von  $Al(OH)_3$  zu verhindern. Zur Vermeidung eines  $NaOH$ -Überschusses wird  $CO_2$  nach Bedarf eingeleitet. — Die abfiltrierte Aluminatlg. enthält etwa 2—3% Silicat, bezogen auf  $Al_2O_3$ . Zur Ausfällung des  $SiO_2$  wurden ausführliche Unters. durchgeführt u. graph. die Abhängigkeit des  $SiO_2$ -Geh. der Laugen von der Temp., der Zeit, dem  $NaOH$ -, dem  $Al_2O_3$ - u. dem Gesamtalkali-Geh. mitgeteilt. — Die „Entkieselung“ der Lauge wird bei erhöhten Temp. in Druckbehältern unter Zusatz von Kristallkeimen eines *Na-Al-Silicates* von der Zus. 32,16%  $SiO_2$ , 32,10  $Al_2O_3$ , 0,26  $Fe_2O_3 + TiO_2$ , 1,18  $CaO$ , 22,70  $Na_2O$ , 3,62  $SO_4^{2-}$  u. 8,00% Glühverlust durchgeführt. Bei 100° sind nach 20 Std. nur noch 0,05%  $SiO_2$ /Liter in Lsg. enthalten. Es fällt ein kristalliner „weißer Schlamm“ aus, der im wesentlichen aus einem kub. Material der *Sodalit*-(II)-Gruppe besteht, dessen Gitterkonstante zwischen der des II u. *Noselit* liegt. Brechungsindex 1,48. — Der „weiße Schlamm“ wird abfiltriert u. aus



dem Filtrat durch  $\text{CO}_2$ -Einleiten das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trihydrat in einem DORR-Rührer gefällt. — Die App. wird beschrieben u. Produktionsziffern, sowie Kalkulationen mitgeteilt. (Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. 15. 1—25. Juni 1948.)

MOSLÉ. H 294

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Stig Lindroth, *Ultraviolett-durchlässiges Glas*. Besprechung der opt. Eigg. der UV-Gläser, bes. der Bedeutung des Fe im Glas für die Durchlässigkeit der UV-Strahlen. (J. Arvid Hedvall-Festschrift 1948. 353—60. 18/1.)

HELMS. 6200

R. Caillat, J. Conreur und C. Lallemand, *Laboratoriumsnotiz: Chemische Glasversilberung*. Des Verf. dient dazu, die Innenwandungen von Röhren aus gewöhnlichem Glas oder Widerstands-(Pyrex)-glas mit einem Durchmesser zwischen 1 u. 30 mm oder mehr zu versilbern. Die aufgetragene Ag-Schicht haftet gut u. ist auf ihren beiden Seiten sauber, glatt u. spiegelnd. Ihr elektr. Widerstand ist prakt. gleich null. Die Ag-Schicht löst sich durch Erhitzen nicht vom Glas, wodurch es möglich ist, das Rohr in seinem versilberten Teil zuzuschmelzen. Das Verf. erlaubt die Auftragung mehrerer Ag-Schichten. Die 1. Schicht zeigt unter dem Mikroskop einige Ag-freie Stellen. Nach Aufbringung von 2 Schichten ist die Oberfläche dicht. Das zu versilbernde Glas wird mit  $\text{Cr-H}_2\text{SO}_4$  gewaschen u. gut gespült. Die letzten, am Glas haftenden Verunreinigungen werden durch ein etwa 15 Min. währendes Eintauchen in eine HF-Lsg. (10%) beseitigt. Darauf wird das Glas nochmals sorgfältig gespült u. bis zum Beginn der Versilberung in dest. W. aufbewahrt. Zur Versilberung werden gebraucht: eine Red.-Lsg. die durch Auflösen von 8 g reiner Glucose in 120  $\text{cm}^3$  dest. W. erhalten wird, sowie eine Lsg. von komplexem Ag-Salz, die in der Weise hergestellt wird, daß eine Lsg. von 22 g  $\text{AgNO}_3$  in 330  $\text{cm}^3$  W. mit soviel  $\text{NH}_3$  versetzt wird, daß sich der auftretende Nd. gerade wieder löst, u. darauf mit einer Lsg. von 14 g KOH in 100  $\text{cm}^3$  Wasser. Der braunschwarze Nd. wird mit  $\text{NH}_3$  gerade eben gelöst; die strohgelbe Lsg. wird durch Papier gefiltert. Die beiden Lsgg. werden bis zur Erstarrung im Eisschrank aufbewahrt, dann nach dem Schmelzen des letzten Eisstückes vereinigt. Die so erhaltene versilbernde Lsg. läßt man 12 bis 15 Min. in Berührung mit dem zu behandelnden Glas. Nach dem Abgießen der Lsg. wird der schlammige Ansatz auf der Ag-Schicht durch einige kräftige W.-Strahlen aus der Spritzflasche entfernt. Dann füllt man die versilberten Röhre mit dest. W., das 30 Min. im Sieden gehalten wird, worauf man gut spült. Die Waschung wird 2 bis 3mal wiederholt. Das versilberte Rohr wird mit staubfreier Preßluft getrocknet, falls man keine 2. Schicht auftragen will. Für das Auftragen dieser 2. oder einer etwa für nötig gehaltenen 3. Schicht gilt das gleiche. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 763. Juli/Aug. 1948. Commissariat à l'Énergie atomique, Services de Chimie Générale et d'Electronique.)

WESLEY. 6202

W. R. Seyfried, *Der Ammoniumsulfat-Prozeß für die Extraktion von Tonerde aus Ton und seine Anwendung in einer Anlage bei Salem, Oregon*. Eine Prüfung der bei Salem erhaltenen Ergebnisse zeigt, daß der  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Prozeß für die Gewinnung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus Ton u. Bauxit geeignet ist. Das erzeugte Al-Oxydhydrat, das für das Brennen fertig ist, hat nur sehr geringe Unreinigkeiten. (Metals Technol. 15. Nr. 8. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2473. 1—12. Dez. 1948. New York, N. Y., Chemical Construction Corp.)

HOCHSTEIN. 6208

E. Bromstead, F. Kent, A. F. Bohnert, P. M. DeLecuw und R. J. Gnaedinger, *Weißer Einbrenn-Emailen auf Siliconbasis*. Die *Siliconharz*lsgg. D. C. 801, 802, 803, 804 u. das *Siliconöl* D. C. 710 der DOW-CORNING GLASS CO. werden zunächst auf ihre Verträglichkeit mit andern Lackrohstoffen untersucht. Mehr oder weniger unverträglich bzw. ohne bes. Vorteil mischbar sind sie mit trocknenden Ölen, „natürlichen u. synthet. Harzen“, thermoplast. Harzen auf Vinylbasis, Diisocyanaten, styrolisierten Ölen u. -Fettsäuren, „Phoresins“ (Divinylphenylphosphonate), Äthylcellulose u. polymerisierten Styrolhomologen. Techn. interessant ist ihre gemeinsame Verarbeitung mit Diallylestern, gewissen Alkydharzen u. Harnstoffharzen. — Von Diallylestern werden das Maleinat, Diglykolat u. das Adipat näher untersucht u. gefunden, daß letzteres die besten Ergebnisse bietet. Die Zus. des *Lackes* ist folgende: 600 (Gewichtsteile) D. C. 804 (60% in Solvesso 3), 32 Zn-Ochat (8%), 100 Diallylester, 1 Cumolperoxyd ( $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethylbenzylhydroperoxyd); die der Weißemalle: 189  $\text{TiO}_2$ , 21 ZnO, 150 Lack; anreiben; weitere 404 Lack. Bei größeren Anteilen an Diallylester treten Verluste beim Einbrennen auf. Einbrennen 15 Min. bzw. 40 Std. bei 200°, kein Vergilben, nicht lösl. in Petrol-KW-stoffen, Eindicken beim Lagern, Sprödigkeit u. geringe Haftfestigkeit ergeben sich als Ergebnis der lacktechn. Prüfung. — Die Verss. mit Alkydharzen ergaben, daß sie nicht-oxydierbare Fettsäuren u. freie OH-Gruppen enthalten sollen. Bes. geeignet

sind Harze aus (Moll.) 2 oder 3 Laurinsäure, 2,2 oder 3,3 Phthalsäureanhydrid u. 2 Pentaerythrit oder 4 Glycerin; das Bindemittel enthält 100 D. C. 804, 11 Alkydharz, Pigmentieren mit  $TiO_2$ , Einbrennen 1 Std. 177°. — Eine Emaille aus 9 (Teilen) Siliconlg. u. 1 Siliconöl, mit  $TiO_2$  pigmentiert u. 1 Std. bei 232—260° eingebrannt, zeigte geringes Deckvermögen u. mäßigen Glanz; W.- u. Alkalibeständigkeit sowie Elastizität u. Weißton waren sehr gut. — Über die Verss. mit Harnstoff- u. Melaminharzen werden keine genaueren Angaben gemacht. (Amer. Paint J. 33. Nr. 6A. 22—26. Nov. 1948. Chicago Paint & Varnish Club.) W. WOLFF. 6212

Pierre de Groot und Pierre Munier, *Die Oxydo-Reduktionserscheinungen während des Abkühlungsverlaufes keramischer Erzeugnisse. Beitrag zur Weiße des Porzellans.* Erläutert werden einige festgestellte Beobachtungen beim Brennen von Porzellan; die Theorien über die Verflüchtigung des Fe; der Abscheidung des koll. Fe; der Wieder-oxydation des Fe während der Abkühlung; die Beweisführung der Oxydationstheorie während der Abkühlung; der Färbungsmechanismus der M. u. Überzüge durch das Fe-Oxyd; Laborverss.; Verss. über Cu-Rot, Ti-Blau, Mn-Elfenbeinteig; Verss. über vollkommen rationelles Brennen; Verss. über das relative Red.-Vermögen der verschied. Red.-Gase; theoret. Schlußfolgerungen u. Auswertung der Theorien der verschied. in der Praxis des keram. Brennens beobachteten Erscheinungen; Schlußfolgerungen prakt. Ordnung; verschied. Wege zur Herst. von weißem Porzellan; Übertragung der Labor.-Verss. auf das Brennen im diskontinuierlichen Ofen; Hinweise auf Dauerbrennöfen. (Bull. Soc. franç. Céram. 1948. 6—24. Okt./Dez.) PISTOR. 6214

Louise Halm, *Über einige Gesichtspunkte der Mullit-Kristallisation.* Nach BOWEN u. GREIG ist Mullit ( $M$ )  $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$  das einzige bei hoher Temp. beständige Al-Silicat. Alle Tonerden oder solche, die einen bestimmten Brenngrad überschritten haben, enthalten nach dem Erkalten  $M$ , das bei n. Temp. beständig bleibt.  $M$  tritt auch in Schlacken auf, die durch die Einw. verschied. Schlacken auf feuerfeste Steine entstehen insofern die Kieselsäure- u. Al-Konz. die  $M$ -Bldg. ermöglicht. Wird die Tonerde fortschreitend erhitzt, so beginnt die Bldg. des  $M$  bei 1000° ausgehend von den Zers.-Prodd. des Kaolinitis. Die Kristallgröße nimmt mit dem Brenngrad von u. die Ggw. der glasigen Phase während des Brennens begünstigt die  $M$ -Kristallisation beim Abkühlen. Ist der Ton vollkommen geschmolzen, dann können in der Schmelze gut gebildete Kristalle beobachtet werden.  $M$  tritt schon in unterhalb des eutekt. Punktes gebrannter Tonerde auf, woraus hervorgeht, daß das Gleichgewicht selbst in fester Phase einzutreten neigt.  $M$  krist. im orthoromb. Syst., zers. sich bereits vor dem Schmelzen bei 1810° in *Corindon* u. fl. Phase u. schm. erst vollkommen oberhalb 1900°. Abschließend folgen Erklärungen zu der Abb. einiger  $M$ -Kristallisationen. (Bull. Soc. franç. Céram. 1948. 25—38. Okt./Dez.) PISTOR. 6216

Henri M. Putman, *Zwei experimentelle Verfahren zur Untersuchung von Tonen und ihr Verhalten beim Absetzen.* Durch rasches Gefrieren der feuchten Tonproben bei —75° lassen sich Dünnschliffe herstellen u. in üblicher Weise mkr.-petrograph. untersuchen. — Charakterist. Farben von Tonsuspensionen u. ihr Sedimentationsverh. auf Grund des TYNDALL-Effektes kann man bequem mittels einer Vorr. beobachten, bei der die Tonsuspension eine Leuchtstoffröhre nach Art eines Kühlermantels umgibt. (Verre Silicates ind. 13. 98—100. Aug./Sept. 1948.) HENTSCHEL. 6216

Chittaprasad De, S. K. Chatterjee und H. N. Das-Gupta, *Untersuchungen an Ganges-Schlamm. I. Mitt. Seine Eigenschaften für keramische Zwecke.* Vff. untersuchten Gangesschlamm aus Klärbecken von Kalkutta, um seine Eignung für Tonwaren zu prüfen. Die Proben hatten graue Farbe, feinkörnige Struktur, eine D. von 2,47 (gebrannt 2,6 bzw. 2,7) u. ließen sich durch Schlämmen in 5 Fraktionen zerlegen. Analyse: 4,6% Glühverlust, 54,2%  $SiO_2$ , 22,4%  $Al_2O_3$ , 9,8%  $Fe_2O_3$ , 5,01%  $CaO$ , Spuren  $MgO$ , (freies  $SiO_2$  22,7%). Kolloidgeh., S-Geh. (gering), Schwund u. Gewichtsverlust beim Trocknen u. Brennen, Abhängigkeit der Porosität vom Brand, Änderungen des keram. Verh. durch Beimengungen (feuerfester Ton u. a.) sowie der sonst dunkelroten Farben des gebrannten Materials wurden untersucht oder bestimmt. Vff. berichten noch über die günstige Verringerung des Fe-Geh. durch Brennen von Proben mit Zusätzen (Lsgg. von bas. Al- oder Ammonchlorid u. Ammonsulfat) u. die dadurch bedingte Aufhellung der Farbe. (J. Indian chem. Soc., ind. News Edit. 11. 97—102. 1948. Calcutta, Univ. Coll. of Science and Technol., Dep. of Applied Chemistry.)

WINGCHEN. 6216

Herman Salmang, *Formung und Brennen von reiner Magnesia.* Reines  $MgO$ , das wenig W. u.  $CO_2$  enthält, wird zu einer Lsg. von  $MgCl_2$  gefügt, geformt, getrocknet u. bei 1750° in einem Oberflächenbrandofen calciniert. Das so gefrittete  $MgO$  wird fein gemahlen u. gesiebt, ein Tonbrei aus 10; 20 u. 70% der gebrannten  $MgO$  verschied. Korngröße bereitet, mit einer  $MgCl_2$ -Lsg. behandelt u. in Gipsformen gegossen, wo er zu

Sorelzement erhärtet. Nach dem Trocknen werden die Probestücke in einem TAMANN-Ofen bei 2000° unter  $N_2$  erhitzt u. dabei ihre Dilatation u. Schrumpfung mittels Komparator gemessen. Die Dilatation der gegossenen Probestücke ist vollständig bei 1100° u. beträgt 1,45%, ihr folgt eine Schrumpfung von 21,4% bei 1850°. Die maximale Dilatation (1,65%) von Proben die unter Druck geformt wurden, liegt bei 1160°, die Schrumpfung bei 2000° beträgt hier nur 14,6%. — Die im Mikroskop bei polarisiertem Licht untersuchte Struktur der Proben ergab isotrope Struktur des  $MgO$ , ein vereinzelt Auftreten von Kristallen bei 1500° u. ein gehäuftes von größeren Kristallen bei 2000°. (Verre Silicates ind. 13. 233—35. Nov. 1948.) WALCKER. 6218

Yves Godron, *Beziehung zwischen den Torsions- und Dilatations-Anomalien feuerfester Steine*. Es wird die Übereinstimmung zwischen den Ausdehnungs- u. Torsionsanomalien untersucht, wobei folgende Feststellungen gemacht wurden: a) die Formänderung eines feuerfesten Steines ohne Ausdehnungsanomalie ist weder während des Erhitzens noch während des Abkühlens regelmäßig; b) die Erhitzungs- u. Abkühlungskurven sind durch Übertragung nicht übereinanderlegbar, bes. wenn die Probe Quarz oder größere Mengen *Christobalit* enthält; während des Brennens tritt dann eine rückläufige Erscheinung der Torsionsbewegung ein; diese Erscheinung wird erweitert wenn die Beanspruchung zunimmt; c) die Messung der beim Erhitzen u. Abkühlen bei 200—600° auftretenden Torsionsanomalien erlaubt es nicht, die feuerfesten Steine nach dem gegebenen dilatometr. Gesetz einzuteilen; d) bei allen untersuchten feuerfesten Steinen setzt die plast. Formänderung bei 800° ein. — Bei weiteren Messungen erfolgte die Abkühlung derart, daß das gleiche Torsionsmoment wie während des Erhitzens beibehalten wurde. Bei der Abkühlung wurde festgestellt, daß die Deformation eines feuerfesten Steines ohne Dilatationsanomalie konstant bleibt u. daß es bei der Messung der Torsionsanomalien möglich ist, die feuerfesten Steine in der durch die Dilatometrie gegebenen Reihe zu klassifizieren. Es werden die während des Erhitzens erhaltenen Kurven erläutert. (Bull. Soc. franç. Céram. 1948. 39—43. Okt./Dez.)

PISTOR. 6218

S. F. Bohlken, *Der Zerfall von Ofensteinen durch Kohlenmonoxyd*. 1. Mitt. *Die Bestimmung der Korrosion von Ofensteinen. Allgemeine Betrachtung*. Das vom Vf. vorgeschlagene Verf. zur Best. der Zerfallsneigung feuerfester Ofensteine besteht darin, daß man die Ziegel sorgfältig zerkleinert (< 5 mm) u. ein Gasgemisch (Wassergas) aus 3%  $H_2$ , 34,5%  $CO$  u. 62,5%  $N_2$  (+A) bei 600° oder 800° u. einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 Liter pro Std. über 100 g des gekörnten Materials leitet; das dabei entstandene  $CO_2$  wird in Baryt w. absorbiert u. kann so volumetr. bestimmt werden. Eine Prüfung von 9 Proben von Feuerziegeln zeigt, daß die im Laufe von 5 Std. entwickelte  $CO_2$ -Menge einen guten Maßstab für ihre Beständigkeit abgibt u. mit ihrem Fe-Geh. symbat verläuft. Auf Grund dieser Unters. wird folgendes Bewertungsschema vorgeschlagen:  $CO_2$ -Abgabe im Laufe der ersten 300 Min. bei der n.Prüftemp. 600° (800°), 0—30 mg (0—50 mg) unbedenklich; 30—60 mg (50—100 mg) zweifelhaft; über 60 mg (über 100 mg) schädlich. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 521—30. Sept./Okt. 1948. Ijmuiden.)

HENTSCHEL. 6218

S. F. Bohlken, *Über den Zerfall von Ofensteinen durch Kohlenmonoxyd*. 2. Mitt. *Einige Untersuchungen über die Korrosion von Ofensteinen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Rasche Änderungen in der Glühtemp. der gekörnten Ziegelproben (15—40° pro Min.) führen bei Ansteig wie bei Abfall zu einer bes. starken  $CO_2$ -Bildung. Dies wird mit dem Auftreten von Rissen in einer den Fe-Katalysator bedeckenden u. damit inaktivierenden C-Schicht erklärt. Beobachtungen über die Hemmung der katalyt. Wirksamkeit der Fe-Verb. durch S-haltige Gase einerseits u. die Reaktivierung durch Behandeln mit Wasserglas oder Soda zeigen, daß sich das Verh. der katalyt. Fe-Verb. in Ofensteinen nicht aus dem Verh. ähnlicher natürlicher oder synthet. Fe-Verb. voraussagen läßt. Messungen der elast. Kompressibilität von bei 450°—750° durch katalyt. Zers. von  $CO$  erhaltenem C sowie von bei 1100° hergestelltem Kokspulver zeigen keine wesentlichen Unterschiede, so daß die Annahme von DIERSCHLAG (einer erhöhten Diffusionsfähigkeit für  $CO$ ) nicht bestätigt wird. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas. 67. 531—38. Sept./Okt. 1948. Ijmuiden.)

HENTSCHEL. 6218

Alfred Bauman, *Die Feuerführung im Zementdrehofen*. Nach Errechnung der Temp., die bei Verbrennung des reinen C in  $O_2$  erzielt werden kann, wird für Steinkohlen von 7500—8000 WE die zur Verbrennung notwendige Luftmenge errechnet, die Verbrennung bei Luftüberschuß, die Brenntemp. als Funktion der Abgaszus. u. die Verbrennung bei Kohleüberschuß u. im Zusammenhang damit die Verhältnisse bei Vorhandensein von  $CO$  besprochen. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Edit. C 1948. 301—04. Nov.; 331—35. Dez.)

K. SEIDEL. 6222

N. G. Baptist, *Bemerkung über die Eigenschaften von aus dem Gipsgehalt des Meerwassergewonnenem Estrichgips*. Bei der Salzgewinnung aus Meerw. scheidet sich der Gips, dessen größte Unlöslichkeit bei einer Konz. der Sole zwischen 15° u. 25° Bé liegt, in der zweiten Kondensatorenreihe ab. Nach weitgehender Befreiung vom NaCl durch Zerreibung unter W. u. Zentrifugieren wird der Gips zu Estrichgips gebrannt. Der Geh. an CaSO<sub>4</sub> ist 88,90% gegenüber 89,42% bei dem aus n. mineral. Gips gewonnenem CaSO<sub>4</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O; der Geh. an Verunreinigungen 4,50% gegenüber 4,26%. In mancher Beziehung sind beide Gipsarten gleichwertig; gegen eine Verwendung für zahntechn. Zwecke sprechen jedoch die niedrigere Endhochtrockfestigkeit, das langsamere Härten u. die stärkere Zerstörung durch Feuchtigkeit beim Meerwasserprodukt. (Current Sci. 17. 236—7. Aug. 1948. India, Salt Dep., Ceylon.) WITTELSBACH. 6226

Joachim Ottemann, *Zur Grundlagenforschung des Anhydrits als Bindebaustoff*. In der Natur kommen alle Mischungen des Bindemittels Anhydrit u. des nicht bindefähigen, wasserhaltigen Gipses vor. Bis zu 7% W. = 33,5% Gips gelten diese noch als Anhydrit. Kennzeichnend für die Verwertung als Bindemittel sind bei sachgemäßer Probenahme neben dem H<sub>2</sub>O-Geh. der Geh. an Fremdbestandteilen u. das Mineralgefüge (körnig oder faserig-strahlig), ferner die Kornzus. (Siebkurve). Als Anreger sind Sulfate, Kalk u. Zement bewährt. Der Erhärtungsvorgang, zum Teil wahrscheinlich eine reine Rekristallisation, bedarf noch der Aufklärung. (Bauplan. u. Bautechn. 2. 298. Okt. 1948. Köthen, Geolog. Landesanstalt, Forsch.-Inst. für Steine u. Erden.) F. HEINRICH. 6226

Christer Enberg, *Trocknungsversuche mit schwedischem Ziegelton*. Im Labor.-Vers. ergab sich als Trocknungszeit für mittel- u. südschwed. rotbrennenden Ziegelton in massiven Ziegeln (250 × 120 × 75 mm) 4—5 Tage. Zylindr. u. quadrat. Löcher setzen die Trocknungszeit bis auf 1/3 herab. (J. Arvid Hedvall-Festskrift 1948. 117—34. 18/1.) HELMS. 6228

N. P. Sgonnik, *Zur Frage des Aufbaus des Glasbindemittels bei Schleifwaren aus Korund*. Es werden einige technolog. Kenngrößen, die Zerreißfestigkeit u. Härte an Schleifzeugnissen aus Korund gemessen, die mit verschied. Gläsern gebunden sind. Am Bindemittel wird Zus. u. Kristallisationszustand variiert. Bei Vorliegen von Kristallisationsprozessen im Glasbindemittel beobachtet man eine Verschlechterung der mechan. Eig. der Schleifwaren. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 95—98. 1/7. 1948.) K. SCHUBERT. 6238

F. Guye, *Neue Verfahren zur Bestimmung des Feinheitsgrades von Zementen*. Folgende Verff. werden zur Best. des Feinheitsgrades von Zement beschrieben: 1) das Sedimentationsverf. mittels der App. nach ANDREASEN-ESENWEIN, 2) das Verf. mittels des Turbidimeters nach WAGNER, 3) das Windsichterverf., wie es dem Fluorimeter nach PEARSON u. SLIGH zugrunde liegt, 4) das Verf. mittels des Permeabilimeters nach BLAINE u. a. Die Verff. zur Messung der spezif. Oberfläche ergeben für die verschied. Apparate weit voneinander abweichende Werte. Daher empfiehlt Vf. für prakt. Zwecke die Ermittlung einer bestimmten Korngrößenfraktion (30 μ) mit dem Fluorimeter. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Edit. C 1948. 325—30. Dez.) HENTSCHEL. 6252

Giorgio Dardanelli, *Über die schnelle Bestimmung der Einflüsse von Schrumpfung und Viskosität bei Betonbauten durch Prüfung von Plexiglasmodellen*. Plexiglas für Versuchsmodelle. (Ricerca sci. 18. 162—63. Jan./Febr. 1948. Centro di studio sugli stati di coazione elastica, Turin.) SCHEIFELE. 6252

Alfred Baouman, *Beitrag zur Untersuchung des als „löslicher Anhydrit“ bezeichneten Gipses*. Beschreibung einer App. zur Unters. des starken Absorptionsvermögens für W.-Dampf von bei 250° gebranntem Gips. Ein solches Prod. kann als Trockenmittel für feuchte Luft dienen u. durch Erhitzen auf 250° wiederholt regeneriert werden. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Edit. C 1948. 102—04. März; 126—28. April.) HENTSCHEL. 6254

## VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

E. P. Hudson, *Neue Technologie der Düngemittelherstellung. TVA's wirksame Verwendung einheimischer Hilfsmittel*. Unter Verwendung einheim. Tennessee-ROHphosphate u. elektr. Energie werden von der TENNESSEE VALLEY AUTHORITY (TVA) in einem Zweistufenverf. hochprozentige Phosphatdüngemittel gewonnen. In der ersten Stufe werden Rohphosphate mit Koks als Red.- u. Sand als Flußmittel zu P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> umgewandelt nach den Gleichungen: 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · CaF<sub>2</sub> + 15 C + nSiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 15 CO + 10 CaO/nSiO<sub>2</sub> + 2 HF (n = 7,52, entsprechend einem Kalk/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1,33); P<sub>2</sub> + 5 CO + 5 O<sub>2</sub> = P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5 CO<sub>2</sub>; 2 P + 5 O<sub>2</sub> = 2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In der 2. Stufe

können verschied. Arbeitsbedingungen eingehalten werden. Durch Einleiten von  $P_2O_5$  in W. wird 75—80%ig.  $H_3PO_4$  gewonnen, die auf Rohphosphate in den Verhältnissen  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 14H_3PO_4 = 10Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF$  zur Einw. gebracht wird, worauf die M. auf *Triplsuperphosphat* mit 45—48% lösl.  $P_2O_5$  verarbeitet wird. Eine andere Arbeitsweise führt zu *Ca-Metaphosphat* mit 64—67% lösl.  $P_2O_5$ , indem die  $P_2O_5$ -Dämpfe bei 1000—1200° mit Rohphosphat reagieren nach der Gleichung:  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 7P_2O_5 + H_2O = 10Ca(PO_3)_2 + 2HF$ , wobei die Verbrennungswärme des P zur Einhaltung der Rk.-Temp. ausgenutzt wird. Das Rohphosphat kann auch durch einen Schmelzprozeß unter Zuschlag von  $SiO_2$  u. W.-Dampf bei Temp. von 1500° u. mehr zu einem *Schmelzphosphat* mit 28% Gesamt- $P_2O_5$  verarbeitet werden, wobei Ofteuerung als Heizmittel benutzt wird. (Chem. Age 59. 521. 16/10. 1948.)

KARST. 6282

Walter Sauerlandt, *Die Umtauschkapazität von Stallmist*. Bestimmung der Umtauschkapazität nach von SCHACHTSCHABEL (C. 1940. II. 316; u. SCHEFFER u. SCHACHTSCHABEL, 1941. I. 3130) an verschied. aus Stroh, Kartoffelkraut, Torf, Laubstreu, Sägemehl u. Nadelstreu gewonnenen Stallmisten. Die Messungen wurden im alkal. (T) u. sauren Medium (T') durchgeführt. Hierzu wurden die Miste vorher mit verd. Essigsäure behandelt. Die Umtauschkapazitäten lagen im alkal. Bereich ( $p_H > 8,2$ ) zwischen 150—350 mval/100 g organ. M., nach Säurevorbehandlung bei 85—217 mval. Im alkal. Gebiet erfolgt die Sorption vor allem durch Carboxylgruppen u. daneben durch phenol. Hydroxylgruppen. Im sauren Gebiet beteiligen sich die phenol. Hydroxylgruppen nicht an den Umtauschvorgängen. Aus T u. T' läßt sich demnach die Gruppe der phenol. Hydroxyle berechnen ( $T-T' = T_p$ ). Der Quotient  $T/T' \cdot 100$  kennzeichnet weitgehend den Rottegrad. Einen ähnlichen Einblick gewährt der Quotient T/C. Vf. schließt aus den Ergebnissen, daß während der Rotte Carboxylgruppen abgebaut u. phenol. Hydroxylgruppen gebildet bzw. aktiviert werden. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 41 (86). 53—64, 15/6. 1948.)

W. SCHULTZE. 6294

H. Jenny, F. Bingham und B. Padilla-Saravia, *Gehalt an Stickstoff und organischer Substanz in Äquatorialböden von Columbien, Südamerika*. (Vgl. C. 1950. II. 807.) Von 100 verschied. Stellen in Columbien wurden Bodenproben entnommen u. der N- u. C-Geh. bestimmt. Bei hohen Jahrestemp., wie sie in niedrigen Höhenlagen herrschen nahmen N u. organ. Substanz mit den Ndd. zu. Mit dem Übergang zu höheren Lagen wurde eine bemerkenswerte Zunahme von N u. organ. Substanz festgestellt. Für Gürtel von gleichem Regenfall u. NS-Quotienten nimmt der N-Geh. exponential mit abnehmender Temp. zu. Für die Böden von Columbien kann eine N-Klimafläche konstruiert werden, welche die gleiche Form hat wie die N-Klimafläche für die Böden des Great Plains-Gebietes; die Größe der Konstanten ist in beiden Gleichungen allerdings verschieden. Bei gleichen Jahrestemp. u. Feuchtigkeitswerten hatten die Böden von Columbien höhere Gehh. an N u. organ. Substanz als die nordamerikan. Böden. Viele hellgefärbte Böden der feuchtwarmen Gebiete waren reich an N u. organ. Substanz. Das Gewicht des Waldbodens je Flächeneinheit ist in den Urwäldern der heißen u. feuchten Zonen gering, in den subtrop. u. gemäßigten Gebieten ist es höher u. entspricht dem der mittleren Staaten der V. St. A. (Soil Sci. 66, 173—86. Sept. 1948. Bogota, Univ. of California and Labor. Quimico Nacional.)

A. JACOB. 6300

Herbert A. Lunt, *Die Waldböden von Connecticut*. Eine Zusammenfassung der bisher durchgeführten Bodenuntersuchungen der Connecticut-Station. Als erwünschte Bodeneigg. werden bezeichnet: ein lehmiger A-Horizont, ein lockerer B-Horizont von feinsandiger oder lehmiger Textur, ein leicht verdichteter C-Horizont in einer Tiefe von mindestens 30 Zoll. Wenn gute Waldbestände auf Böden vorkommen, die einige dieser Eigg. nicht haben, so beruht dies auf anderen Standortsfaktoren, bes. der W.-Versorgung. Ebenso können die Standortsfaktoren bewirken, daß ein Boden schlechter ist, als seine Eigg. anzeigen. Unterschiedliche frühere Bewirtschaftung des Landes hat einen Einfl. sowohl auf Boden wie auf Standort. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1948. 5—93. Juli. Connecticut Agric. Exp. Stat. New Haven, Conn.)

A. JACOB. 6300

A. Jahn, *Untersuchung der Struktur und Temperatur der Böden in West-Grönland*. Temp.-Messungen in Strukturböden im Arfersiorfik-Fjord-Gebiet u. auf der Granthalbinsel haben GRIPPS Theorie der Bldg. der Schuttinseln, Tundrakraater (Gärlehm), Zellenböden durch Konvektionsströme infolge Temp.-Unterschiede nicht bestätigt. Sie beruhen nach Vf. im Falle der Tundrakraater auf dem verschied. spezif. Gewicht u. dem verschied. W.-Geh. der oberen Kies- u. Sandschichten gegenüber den darunter liegenden plast. Lehmschichten. Einzelheiten. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A 1940/46. 50—59. Jan./Dez. herausgeg. 1948.)

OPPERMANN. 6300

Roger P. Humbert, *Die Entstehung von Laterit*. Die Entstehung von Laterit (I) in Neuguinea wird als Hilfsmittel zum besseren Verständnis trop. Böden herangezogen. — In trop. Regenwäldern wurden keine guten I-Funde gemacht. Die am meisten vorgeschrittene Stufe der I-Verwitterung wird dort durch die Anwesenheit eines Horizonts von Konkretionen angezeigt. Die besten I-Proben wurden in Gegenden zwischen 500—2000 Fuß Höhe in Klimaten zwischen humid u. arid beobachtet. Bes. Bedeutung wird dem Ursprung von Fe-Krusten zugelegt. Es wird ihre Ausfällung, Dehydratisierung u. Oxydation in bezug auf das Wachstum der Konkretionen erläutert. Dünnschliffe ermöglichten mittels einer Vakuumimpregnation das Studium ihrer Struktur. (Soil Sci. 65. 281—90. April 1948. U. S. Dep. of Agriculture.)

WALCKER. 6300

Günter Getzlaff, *Warum Humus aus städtischen Abfällen?* Die Fruchtbarkeit unserer Kulturböden nimmt trotz hoher Mineraldüngung stetig ab infolge einer ständig fortschreitenden Humusabnahme in den Böden. Die Wichtigkeit der Versorgung der Böden mit tätigem Humus wird eingehend besprochen. Als gute u. reichliche Humusquelle kommt der nach neuzeitlichen Gärverf. aus städt. Abfallstoffen in Frage. Die durch systemat. Abfallstoffverarbeitung erzielbaren Humusmengen betragen nach vorsichtiger Schätzung ca. 1 cbm Kompost je 5 Einwohner u. Jahr. (Gesundheits-Ing. 69. 313—21. Nov. 1948. Augsburg.)

GRIMME. 6300

Alfonso Draghetti, *Beobachtungen und Laboratoriumsvorversuche über den capillaren Tiefenwasseranstieg in lockeren und kompakten Roh- und Kulturböden*. Bei Lysimetervers. wurde festgestellt, daß der capillare W.-Aufstieg aus dem Untergrunde weitgehend von der physikal. Zus. des Bodens abhängt. Man muß unterscheiden zwischen hypo- u. hypercapillären Böden. Exakte Methoden zur direkten Best. im Original. (Ann. R. Staz. sperim. agrar. Modena 8. Nr. 2. 1—20. 1948. Modena, Staz. agrar. sperim.)

GRIMME. 6302

Ellsworth Shaw, *Eine neue Bodenbefeuchtungs-Technik*. Die Schwierigkeit, einen Boden auf einen genau definierten Feuchtigkeitsgrad zu bringen, wird durch eine von Vf. erdachte Technik behoben, die darin besteht, daß eine Bodenprobe von bekanntem Feuchtigkeitsgeh. gleichmäßig gemischt, durch ein 2 mm Sieb gegeben u. dann in einem Gefrierraum abgekühlt wird. Nun wird W. in Form von Schnee oder Eisnadeln — äquivalent dem gewünschten Feuchtigkeitsgrad — bei —20° durch ein 1 mm Sieb hinzugefügt u. mit dem Boden innig durchmischt. Der Fehler betrug bei 6 Feuchtigkeitsbestimmungen ca. 1,4%. (Soil Sci. 65. 347—48. April 1948. Univ. Arizona.)

WALCKER. 6302

J. C. Bryant, T. W. Bendixen und C. S. Slater, *Messung der Wasser-Stabilität von Böden*. Es wird eine Naß-Sieb-Meth. zur Best. der W.-Stabilität (I) von Böden angegeben. Die I wird als %-Satz der Bodenprobe, der durch die Siebe zurückgehalten wird, gekennzeichnet. Die durchschnittliche Abweichung bei einer größeren Zahl von Vers. betrug 1,20%, was gegenüber andern Methoden eine Verbesserung bedeutet. Die I kann charakterisiert werden durch 2 Größen: eine Anfangs-Stabilität gegenüber Benetzung u. eine sek. Stabilität der Zersetzung. Die Messung der ersteren erscheint den Vff. wichtiger als die letztere u. ein Maß zu sein für die Bindekräfte der Zwischenaggregate. (Soil Sci. 65. 341—45. April 1948. U. S. Dep. of Agriculture.)

WALCKER. 6302

A. K. Dutt, *Betrachtungen über den Mechanismus der Aggregatstabilität in Wasser*. Die Aggregatstabilität wird gewöhnlich durch Naß-Sieben, bes. in W. bestimmt, wobei Dipol- u. Dielektrizitätskonstante der Siebfl. als wichtige Faktoren betrachtet werden. 5 g Proben lufttrockener Böden wurden auf dem Sieb 1 Min. in W. eingeweicht; darauf wurde das Sieb senkrecht in der Fl. oszilliert mit 40 1,5 Zoll-Bewegungen pro Minute. Das zurückgebliebene Material wurde in eine Trockenschale übergeführt, bei 105° getrocknet u. gewogen. Dieses Gewicht minus dem Gewicht der Primärteilchen ergab bezogen auf ofentrocknes Gewicht des Bodens den %-Satz an W.-stabilen Aggregaten. Es ergab sich keine Beziehung zwischen Boden-Dispersion u. DK des Dispersionsmittels. Bei an Organ. reichen Böden führte Vorbehandlung mit Ae. u. A. im allg. zu einer Erhöhung der W.-Stabilität der Aggregate, wogegen Vorbehandlung mit Aceton die Aggregation verminderte. Die Aggregatstabilität wurde in W. bestimmt, welchem wechselnde Mengen oberflächenakt. Stoffe (Dioctylnatriumsulfosuccinat, A.) zugesetzt wurden, welche die Aggregatstabilität mit steigender Konz. bis zu einem bestimmten Punkte erhöhen. Mit steigender Temp. nahm die Aggregatstabilität ohne Rücksicht auf den Geh. an Organ. ab. — 19 Literaturzitate. (Soil Sci. 65. 383—92. Mai 1948. Cornell Univ.)

SCHEIFELE. 6302

L. Marimpetri und Luciano Tombesi, *Die Wasserernährung von Luzerne*. 1. Mitt. Wasserbedarf und Gesamtwasserverbrauch. Für die Bldg. von 1000 Teilen Kraut (bei

100—105<sup>o</sup> getrocknet) sind rund 650 Teile W. erforderlich. Diese Erkenntnis steht einigermaßen im Widerspruch zu dem MITSCHERLICHschen Gesetze des Minimums (Ann. Staz. chim.-agr. sperim. Roma [3] 1948. Nr. 1. 1—7. Rom, Staz. Chim.-agr. sperim. experimental.) GRIMME. 6302

Luigi Marimpietri und Luciano Tombesi, *Die Wasserernährung von Luzerne*. 2. Mitt. *Wasserausnutzung und Nährwert des Futters*. (1. vgl. vorst. Ref.) W.-Mangel setzt den Nährwert von Luzerne herab, hervorgerufen durch erhöhte Cellulosebildg. u. stärkere Verholzung der Zellwände. (Ann. Staz. chim.-agr. sperim. Roma [3] 1948. Nr. 5. 1—5. Rom, Staz. chim.-agr. sperim. experimental.) GRIMME. 6302

H. Kuron, *Veränderungen der Ackerböden unter dem Einfluß der Bodenerosion*. Vf. untersuchte für 32 vierteilige Profilreihen (256 Bodenproben) auf Geschiebemergel bzw. Geschiebesand die Verteilungstendenzen von Humus,  $H_3PO_4$ , Kali, Tonfraktion (unter 0,002 mm), Staubschluff (Fraktion 0,06—0,002 mm) sowie die hygroskop. W.-Bindung in Abhängigkeit von der Lage der Profile im Gelände. Aus den Ergebnissen geht die beträchtliche Abwanderung der wertvollen Bodenkrume von den Höhen u. Hängen nach den Senken hervor. Eine Verarmung der Hang- u. Höhenböden an Humus u.  $P_2O_5$  sowie  $K_2O$  wird dadurch hervorgerufen. Auf die Notwendigkeit der Bekämpfung des Bodenabtrags u. seiner Folgen im gängigen Gelände sowie die Zweckmäßigkeit einer Anpassung der Düngerverteilung an die Gelände- u. Bodenverhältnisse wird bes. hingewiesen. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 41 (86). 245—58. 25/8. 1948.)

KARST. 6304

W. J. Peevy und A. G. Norman, *Einfluß der Zusammensetzung von Pflanzenmaterialien auf die Eigenschaften der zersetzten Rückstände*. Kulturboden erfordert period. Zugabe von organ. Material, da dieses in relativ großer Menge vorhanden sein u. gleichzeitig Zers. unterliegen muß. Untersucht wurden der Einfl. wechselnder Mengenverhältnisse gewisser Hauptbestandteile von Pflanzenmaterial auf den Zers.-Vorgang, der Beitrag einzelner Pflanzenbestandteile zu den Eigg. der zers. Rückstände u. die Einfl. der Rückstände auf einige Bodeneigenschaften. Die organ. Zusatzstoffe waren unbehandeltes Haferstroh, Haferstrohzubereitungen mit wechselnden Anteilen an Lignin, Cellulose u. Hemicellulose, Dextrose, Sojabohnenstengel u. Alfalfa. Resultate: Ligninreiche Stoffe werden auch nach 28 Monaten viel weniger abgebaut als ligninarme; Haferstroh-Cellulose u. Dextrose zers. sich rasch u. ihre Rückstände sind gegen kalte Extraktion mit konz.  $H_2SO_4$  kaum widerstandsfähig, wonach kaum Lignine in diesen Rückständen vorhanden sein dürften. Böden, denen mehr resistentes Material zugeführt wurde, zeigten höheres N-Niveau, was wahrscheinlich auf der Bldg. von Lignoprotein oder anderen Komplexen beruht, da nur sehr wenig N in Form von  $NH_3$  oder Nitrat vorhanden war. Der auf den organ. Bodenbestandteilen beruhende Anteil der Austauschkapazität variierte von 28% im Kontrollboden (ca. 1% Organisches) bis 50% in Böden mit ligninreichen Pflanzenzugaben. Austauschkapazität u. Ligningeh. waren jedoch nicht proportional infolge Unterschieden in Menge u. Natur der Zers. u. der vorbehandelten Rückstände. Die Aktivität von Hypojodit u. Hypochlorit gegenüber organ. Bodenbestandteilen steht in Beziehung zum Ligningeh.; Hypochlorit greift auch Proteine an. Lignin scheint durch Hypojodit innerhalb von 20 Min. oxydiert zu werden, wogegen die Oxydation mit Hypochlorit Tage beansprucht. Alkal. Hypojodit scheint geeignet zu sein für den Nachw. von Unterschieden in der Natur der organ. Bodenmaterialien. 30 Literaturzitate. (Soil Sci. 65. 290—96. März 1948. Iowa, Agric. Experiment Station.) SCHEIFELE. 6304

A. K. Dutt, *Mechanismus der Aggregation von Ton-Mineralien durch lösliche Silicate*. Vf. untersucht die Aggregation der Tonmineralien Kaolin u. Bentonit durch lösl. Silicate u. den wahrscheinlichen Mechanismus, indem er Alkalisilicatlsgg. u. Lsgg. von Äthylsilicat einwirken läßt. — Ferner wird die Differential-Thermal-Analyse angewandt, um Aufklärung über die Natur der Rk. zwischen Ton-Mineralien u. lösl. Silicaten zu gewinnen. — Es ist der  $SiO_2$ -Anteil der lösl. Silicate, der zur Bldg. W.-stabiler Aggregate führt. Die Aggregation der Tonmineralien durch lösl. Silicate ist von der Natur der Silicate u. von der Oberfläche der Tonmineralien abhängig. (Soil Sci. 65. 309—19. April 1948. Cornell Univ.) WALCKER. 6304

Frank W. Schaller, *Gehalt und Bedarf an Bor von West-Virginia-Böden*. Bodenproben von 23 Bodentypen wurden auf ihren Geh. an aufnehmbarem B untersucht. In der Ackerkrume war der B-Geh. genügend hoch, um B-Mangelschäden bei Luzerne zu verhüten. 2 Böden enthielten weniger als 0,30 Teile B je Million, viele zwischen 0,30 u. 0,35 Teile je Million. Der Geh. des Untergrunds war geringer. Vegetationsverss. mit Luzerne ergaben bei einem Boden, daß Schäden durch Überkalkung nicht durch Borax behoben werden konnten. Auf einem anderen Boden, auf dem Überkalken keine Schäden bewirkte, erhöhte Borax bei jeder Kalkstufe die Erträge um rund 7%. Der B-Geh.

der Pflanzen wurde auf beiden Böden durch Anwendung von 20 lbs/acre Borax ungefähr verdreifacht. Düngung mit Kali bzw. Kali u.  $H_3PO_4$  setzte den B-Geh. der Luzerne herab, weil der B-Geh. des Bodens nicht ausreichte, um die infolge Ertragssteigerung benötigten höheren B-Mengen zu liefern. Nach Kalkung nahm infolge Festlegung von B durch den Boden der B-Geh. der Luzerne ab. Auf den Kalk- u. Kali-Geh. der Pflanze war B ohne Einfluß. Als krit. B-Geh. der Luzerne wurde 19 Teile B je Million festgestellt. Der Düngebedarf der Pflanzen für B wird durch ihren B-Geh. besser angezeigt als durch das Verhältnis Kalk:B, das stark wechselt. Wrkg. konnte nicht festgestellt werden; die Pflanzen entwickelten sich noch gesund bei Ca:B = 201:1 bei einem B-Geh. von 128 Teilen B je Million. (Soil Sci. 66. 335—46. Nov. 1948. West Virginia Agric. Exp. Stat.) A. JACOB. 6304

A. Draghetti, *Entwicklung des Begriffes der Fruchtbarkeit und die Düngungstechnik*. Sammelbericht über die modernen Anschauungen. (Ann. R. Staz. sperim. agrar. Modena 8. Nr. 4. 1—11. 1948. Modena, Staz. agrar. sperim.) GRIMME. 6304

S. Gericke, *Die mineralischen Nährstoffe als Grundlage einer Leistungssteigerung in der deutschen Landwirtschaft*. Zusammenstellung der Ergebnisse von 27000 Düngungsvers. mit N-, P- u. K-haltigen Handelsdüngemitteln, wobei sich für verschied. Anbaubeite Deutschlands merkliche Unterschiede ergeben durch klimat. u. Bodenverhältnisse (starke Versauerung) bedingt. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den statist. Durchschnittserträgen beweist, daß die Bodenleistung durch verbesserte Pflanzenernährung noch um 30% u. mehr gesteigert werden kann. Hierbei kommt der (bevorzugten) Versorgung der Hackfrüchte mit Handelsdüngemitteln bes. Bedeutung zu. Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 41 (86). 64—76. 15/6. 1948.)

W. SCHULTZE. 6304

Th. B. van Itallie, *Kationen-Gleichgewichte in Pflanzen in Beziehung zum Boden*. 2. Mitt. Frühere Unters. (Soil Sci. 46. [1938.] 175) hatten ergeben, daß für jedes der Kationen von Ca, Mg, Na, K die im Boden vorhandene Menge sowie dessen Beziehung zu den Mengen der anderen 3 Kationen von großer Bedeutung für die Kationenabsorption der Pflanze ist. Vorliegende Kulturvers. wurden mit einem Boden ausgeführt, dem zuerst durch Behandlung mit verd. Säure die austauschbaren Basen entzogen u. dem dann Kationen in Form von Carbonaten in 1-, 2-, 3-, u. 4-facher Menge zugesetzt wurden. Resultate: Ca-Aufnahme ist völlig abhängig von dem Verhältnis von Ca zu den anderen 3 Kationen im Boden u. nicht von der absol. zugesetzten Menge. Der Anteil von K u. Na an diesem Verhältnis ist etwas wichtiger als der von Mg. Das Verhältnis von Mg zu den Alkalikationen im Boden bestimmt hauptsächlich den Mg-Geh. der Pflanze. Steigende Ca-Gaben begünstigen etwas die Mg-Aufnahme bes. bei kleinen Zusätzen von Mg. Die Aufnahme von Na hängt vorwiegend von derjenigen von K ab; nur bei niedrigem  $pH$  wird die K-Aufnahme durch Zugabe von Ca als Carbonat begünstigt. (Soil Sci. 65. 393—416. Mai 1948. Landwirtschaftl. Versuchsstation u. Inst. f. Bodenforschg., T.N.O. Groningen, Holland.)

SCHEIFELE. 6304

Lambert Wiklander und J. E. Gieseck, *Die Austauschbarkeit adsorbierter Kationen in Abhängigkeit vom Sättigungsgrad und der Natur der komplementären Ionen unter besonderer Berücksichtigung der Spurenkonzentrationen*. Für die Unters. wurden radioakt. K u. Sr benutzt; Na u. Ba dienen als komplementäre Ionen. Mit abnehmendem H-Geh. nimmt die Austauschbarkeit von K ab, wenn das komplementäre Ion Na ist, dagegen zu, wenn Ba das komplementäre Ion ist. Das Gleiche gilt für Sr. Bei sehr niedrigen Gehh. an K u. an Sr wird ein Grenzwert erreicht, der sowohl von dem Ion wie von dem komplementären Ion u. dem Austauschkomplex abhängt. (Soil Sci. 66. 377—84. Nov. 1948. Illinois, Agric. Exp. Stat.) A. JACOB. 6304

H. Rex Thomas, *Einfluß von Stickstoff, Phosphor und Kalium auf die Empfänglichkeit von Tomaten für Alternaria solani*. In 3 Gewächshaus- u. 1 Feld-Vers. wurde der Einfl. verschied. Niveaus von N, P u. K auf die Empfänglichkeit von Tomaten gegenüber einer Infektion durch *Alternaria solani* (Ell. u. G. Martin) untersucht. Bei hohem P-Niveau hatten die Pflanzen deutlich kleinere Blattflecken als bei hohem N-Niveau. Bei niedrigerem K-Niveau war der Prozentsatz an toten Blättern merklich niedriger u. die Flecken kleiner als bei hohem K-Niveau. Deutlich war die Wechselwrkg. zwischen N u. P, indem Pflanzen mit hohem N u. niedrigerem P den größten, die Pflanzen mit hohem N u. hohem P den niedrigsten Prozentsatz an toten Blättern aufwiesen. Bei hohem N, niedrigerem P u. mittlerem bis hohem K waren die Pflanzen für die Infektion am empfänglichsten. Bei hohem N, hohem P u. niedrigerem K resultierten die resistentesten Pflanzen. Ein kleiner Felddünger-Vers. in Indiana ergab wenig oder keinen Unterschied in der Krankheitsresistenz der bei verschied. Niveaus von N, P u. K gewachsenen Pflanzen. 6 Abbildungen. (J. agric. Res. 76. 289—306. 15/6. 1948. Bureau Plant Industry, Agric. Res. Administr., U. S. Dept. Agric.) SCHEIFELE. 6304



C. E. Evans und O. J. Attoe, *Das Kalilieferungsvermögen von jungfräulichen und bebauten Böden*. Kali ist im Boden nur zu einem geringen Teil in austauschbarer, leicht pflanzenaufnehmbarer Form enthalten. In der Hauptsache liegt es als schwer aufnehmbarer Bestandteil von Mineralien vor, ein kleiner Teil ist in nicht austauschbarer, aber säurelöslich. Form festgelegt u. in einem gewissen Maße für die Pflanzen aufnehmbar. Beim Anbau von Pflanzen finden Umwandlungen dieser Form von Kali in die leichter aufnehmbare austauschbare Form statt; dies wird als Kalilieferungsvermögen der Böden bezeichnet. Der Umfang dieser Umwandlung wurde durch die Kalimengen gemessen, die in Gefäßvers. durch 4 Haferernten u. 6 Schnitte von *Ladino Klee* aus den Böden aufgenommen wurden. *Ladino Klee* entnahm aus 4 Böden mit hohem Anfangsgeh. von austauschbarem Kali 1,2 bis 1,7mal so viel nicht austauschbares Kali wie Hafer. Hafer war in dieser Hinsicht dem Klee gleich oder überlegen auf 2 Böden mit niedrigem Geh. an austauschbarem Kali. Kalkung des Bodens verminderte stets die von Hafer aufgenommenen Mengen an Gesamt- u. austauschbarem Kali. Auf Böden, die reich an austauschbarem u. an festgelegtem Kali sind, erwies sich diese Wrkg. des Kalks als günstig, weil sie einer Luxusaufnahme von Kali entgegenwirkt. Wenn der Geh. der Böden an austauschbarem Kali vor der Bestellung durch Behandeln mit einer  $\text{CaCl}_2$ - $\text{MgCl}_2$ -Lsg. vermindert wurde, wurde durch die 4 Haferernten bis zu 3mal so viel nicht-austauschbares Kali aufgenommen, als aus den nichtbehandelten Böden. Wurden die Böden mit  $\text{KCl}$  in einer Menge von 900 lbs/acre gedüngt u. 14 Tage bei  $80^\circ$  getrocknet so ging 12—59% des zugesetzten Kali in die nichtaustauschbare Form über. Ein hohes Festlegungsvermögen für Kali war stets verbunden mit einem hohen Lieferungsvermögen für nichtaustauschbares Kali an die Pflanzen, sowie mit hohem  $p_{\text{H}}$  bzw. mit hohem Basenaustauschvermögen. Daß dieses festgelegte Kali in beträchtlichem Maße für die Pflanzen aufnehmbar wird, geht daraus hervor, daß 4 Haferernten 24—47% der festgelegten Menge aufnehmen konnten. (Soil Sci. 66. 323—34. Nov. 1948.)

A. JACOB. 6304

E. J. Hewitt, *Erörterung über die Faktoren der Bodenacidität. 4. Mitt. Relative Wirkungen von Aluminium- und Mangangiftigkeit bei verschiedenen Feld- und Gartenpflanzen*. (3. vgl. C. 1947. E. 425.) Die durch Al-, Mn-Überschuß bei den wichtigsten Gemüse- u. Futterpflanzen auftretenden Schädigungen werden aufgezeigt. Al-Giftigkeit äußert sich ähnlich wie P-Mangel, Mn-Giftigkeit wird durch gleichzeitigen Al-Überschuß bedeutend verstärkt. Die chem. Blattanalyse gibt keine eindeutigen Werte betreffend Al- u. Mn-Giftigkeit. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton, Bristol 1948. 58—65.)

GRIMME. 6304

Robert J. Carolan, *Wirkung des Erhitzens auf das  $p_{\text{H}}$  von Bodensuspensionen*. Beim Erhitzen einer Bodensuspension in W. sinkt die  $p_{\text{H}}$ -Zahl. Wird eine Bodensuspension in Kalkw. in der gleichen Weise behandelt, ergibt sich im Gleichgew. ein niedrigerer  $p_{\text{H}}$ -Wert, als bei längerem Schütteln ohne Erhitzen. Der Unterschied entspricht annähernd dem Sinken der  $p_{\text{H}}$ -Zahl beim Erhitzen der nicht gekalkten Bodensuspension. Dieser Umstand wurde für die Ausarbeitung einer Schnellmeth. für die Ermittlung von Pufferungskurven für Böden benutzt. (Soil Sci. 66. 417—20. Dez. 1948.)

A. JACOB. 6304

S. Goy, *Welche Kalkgaben sind die zweckmäßigsten? Kalkarbeit*. 28. Mitt. (26. vgl. C. 1937. II. 3938.) Kleine Kalkgaben nach kurzer Zeit sind günstiger als große Kalkmengen nach vielen Jahren. Phosphatdünger vermehrt im Boden die Adsorptionsflächen u. hemmt ungünstige Rk.-Verschiebungen. Pufferwert u. Dispersionsgrad eines Bodenspielen bei der Beurteilung der Böden auf den Kalkbedarf eine wesentliche Rolle. Nicht alle Böden mit einem  $p_{\text{H}}$  ( $\text{KCl}$ ) von 5,5—4,7 sind austauschsaure, was vermutlich von Geh. an organ. Substanz u. deren hoher Adsorptionskraft abhängt. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 40 (85). 97—101. 1948. Leipzig-Möckern, Staatl. landw. Versuchs- u. Forschungsanst.)

HANNEMANN. 6304

S. Goy, *Betrachtungen über den Dispersionsgrad der Böden und einige Bodenuntersuchungsmethoden. Kalkarbeit*. 29. Mitt. (28. vgl. vorst. Ref.) Vf. charakterisiert verschiedene Methoden der elektrometr. Bodentitration u. vergleicht sie mit anderen Verff. zur Best. des Kalkbedarfs. Aufgestellte Kalkzahlen bei völliger Dispersion des Bodens führen zur Überkalkung, da eine völlige Dispergierung im Felde kaum vorkommt. Mit der Änderung des Krümelzustandes wird auch der Kalkbedarf verschied. sein. Kurz- u. Endtitration geben Aufschluß über den augenblicklichen Krümelzustand mit seinen freien Adsorptionsflächen u. über die Flächenadsorption bei völliger Bodendispersion. Die elektrometr. Titration kann auch für die Feststellung des wirklichen Geh. an anderen Nährstoffen im Boden dienen. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 40 (85). 1—15. 31/1. 1948. Leipzig-Möckern, Forschungsanst. für Pflanzenbau, Tierernährung u. Bodenkunde.)

HANNEMANN. 6304

G. Fähræus, R. Nilsson und G. Sundelin, *Behandlung von Kulturpflanzen mit Azotobakterkulturen, Radivit und Euradin*. 1. Mitt. *Versuche mit Getreide und Kartoffeln*. 2. Mitt. *Versuche mit Zuckerrüben*. Beidüngung von Azotobakterkulturen zeitig bei Gerste, Hafer u. Kartoffeln merkbare Mehrerträge, bei Zuckerrüben konnte keine Zuckersteigerung festgestellt werden. (Lantbrukshögskolan, Jordbruksförsök sanst., Medd. 1948. 5—55.) GRIMME. 6304

J. R. Magness, L. P. Batjer, und L. O. Regeimbal, *Ansprechen des Apfelbaums auf N-Gaben zu verschiedenen Jahreszeiten*. Apfelbäume (*Malus sylvestris* Mill.) auf verschied. Böden in Charles Town, Va., Hancock, Md., u. Beltsville, Md., erhielten zwischen 1937 u. 1941 im Herbst, Frühling u. Ende Juli wechselnde Gaben von  $\text{NaNO}_3$ . Resultate: Bei relativ alten York Imperial- u. Delicious-Varietäten wurden Fruchtansatz, Farbe u. Ertrag nicht durch die Saison der N-Zugabe beeinflusst. Auch der N-Geh. von Blüten, Schößlingen, Blättern, Rinde, Holz u. Wurzeln zeigte keine großen Unterschiede infolge wechselnder zeitlicher N-Gabe. Es ist anzunehmen, daß bei reifen Apfelbäumen mit befriedigendem N-Stoffwechselliveau es kaum etwas ausmacht, zu welcher Jahreszeit Düngung erfolgt. Bei den jungen Starking Delicious-, Rome Beauty- u. York Imperial-Bäumen führt N-Gabe im Spätfrühling u. Hochsommer zu höherem N-Niveau im Blattwerk u. stärkerem Wachstum. (J. agric. Res. 76. 1—25. Jan. 1948. Div. Fruit & Vegetable Crops & Diseases, Bur. Plant Ind., Soils & Agricultural Engin., Agric. Res. Administration.) SCHEFFELE. 6304

O. Engels, *Bekämpfung der sogenannten Bodenmüdigkeit beim Weinbau durch entsprechende Bodenpflege, Düngung und sonstige Maßnahmen*. Zusammenfassender Bericht. (Dtsch. Wein-Ztg. 84. Nr. 15/16. Wein u. Rebe 231—34. Aug. 1948.) KIELHÖFER. 6304

L. A. Pinck, F. E. Allison und V. L. Gaddy, *Ausnutzung von Stickstoff in Ackerbau-Systemen mit und ohne Gründüngung im Vegetationshaus*. In einem 4-jährigen Vers. wurde die Ausnutzung von Harnstoff mit u. ohne Gründüngung beobachtet. Die höchsten Erträge u. die größte Ausnutzung an N wurden ohne Gründüngung erzielt; selbst dann fand sich aber weniger als die Hälfte des zugesetzten N in den 5 Ernten wieder. Stickstoffdüngung zur Gründüngung vermehrte deren M., verbesserte aber nicht die Ausnutzung des N, sondern legte nur noch mehr N fest. Der durch den C der Gründüngung inaktivierte N wurde nur langsam für die nachfolgenden Ernten verwertbar. Die Bodenanalyse zeigte eine Vermehrung des Kohlenstoffgeh. des Bodens infolge von Stickstoffdüngung. Der Nitratgeh. nach einjähriger Brache war am höchsten auf den Böden, auf denen die Ausnutzung des N am geringsten gewesen war. (Soil Sci. 66. 39—52. Juli 1948.) A. JACOB. 6304

W. H. MacIntire, W. M. Shaw, B. Robinson und A. J. Sterges, *Verschiedenartige Auslaugbarkeit von Fluor aus Einverleibungen im Boden, die mit Phosphat und Schlacken gedüngt worden waren*. Mit Hilfe von Lysimeter-Messungen wurde die verschiedenartige Auslaugbarkeit von F aus Böden u. seine eventuelle spätere erneute Fixierung in denselben in zwei Vers.-Reihen geprüft. Hierbei wird das verschied. Verh. der Böden, die teils mit Phosphat-Gestein, teils mit Schlacken gedüngt worden waren, in bezug auf ihre Auslaugbarkeit von F im einzelnen dargelegt u. die Feststellung getroffen, daß gegebenenfalls auftretende F Auslaugungen aus den gedüngten Böden später wieder durch unbehandelten Boden zurückgehalten werden, so daß die Grundwässer, die aus mit Schlacke oder Phosphat gedüngten Böden resultieren, dieses Element später nicht in Konz. enthalten, die irgendwie für Mensch oder Vieh schädlich sein können. (Soil Sci. 65. 321—39. April 1948. Univ. Tennessee, Agricultural Experiment Station.) WALCKER. 6304

C. Bould, J. A. H. Tolhurst und R. M. Jarrett, *Deckpflanzen in Beziehung zur Bodenfruchtbarkeit und Baumernährung. Versuche mit Buschpappelbäumen*. Als Derrivpflanzen wurden in Vgl. gesetzt Rye-Gras, Weißklee u. Rotklee, als Düngung wurden Nitrokalk, Superphosphat u. KCl gegeben. Bei den dreijährigen Verss. zeitigten die Derrivpflanzen keinen ausschlaggebenden Einfl. auf das Gesamtwachstum, dagegen wurde die Blattentw. deutlich verstärkt. Unter Gras zeigten sich merklich  $\text{K}_2\text{O}$ -Mangelercheinungen. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton, Bristol 1948. 37—46.) GRIMME. 6304

Arthur L. Prince, Stephen J. Toth und Firman E. Baer, *Phosphor liefernde Kräfte von 20 Böden in New Jersey*. Um den relativen P-Bedarf von 20 Böden in New Jersey festzustellen, wurden Proben von diesen in Töpfen mit Alfalfa bepflanzt u. hiervon innerhalb eines Jahres Ernten entnommen. Alle Böden erhielten gleiche Düngermengen, nur die P-Gabe wurde variiert. Ein Teil der Töpfe erhielt keinen P, ein zweiter einen Standard-Betrag, ein dritter P Beträge, die der jeweiligen P-Bindekraft des betreffenden Bodens entsprachen. Es wird dargelegt, wie sich die verschied. P-Gaben

auf die Erträge der Ernten aus den einzelnen Böden auswirken. Hierbei wird festgestellt, daß die Beträge extrahierbarer  $P_2O_5$  zu Beginn des Testes u. nach Smaliger Ernte im allg. umgekehrt proportional waren den ursprünglichen P-Bindekräften der Böden, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß diese einen wertvollen Hinweis für die anzuwendenden P-Gaben liefern. (Soil Sci. 65. 297—308. April 1948. New Jersey Agric. Exp. Station.)

WALCKER. 6304

R. F. Williams, *Die Wirkung einer Phosphorsäuredüngung auf die zeitliche Menge der Aufnahme an Phosphorsäure und Stickstoff und auf gewisse Erscheinungen des Phosphorsäurestoffwechsels in Gramineen.* Die Kapazität der Pflanzenteile für Phosphorsäure ist von größerer Bedeutung für die Phosphorsäureaufnahme als die zugeführte Phosphorsäuremenge. Mit dem Wachstum der Pflanze steigt der Anteil der Nuklein- u. der anorgan. Phosphorsäure an der Gesamtposphorsäure der Pflanze, während der Anteil der Phosphorsäureester sinkt u. der der Phosphatide gleich bleibt. Bei Phosphorsäuremangel haben die Haferkeimpflanzen ihren Reservephosphor bald erschöpft u. wandeln ihre Phosphorsäurefraktionen um. Die Nukleinphosphorsäure wird auf ein Fünftel reduziert, der alkohollösl. Phosphorsäureanteil sank schwach, während der wasserlösl. Anteil um 30% stieg. Die Hauptmenge der Phosphorsäure bleibt bei Phosphorsäuremangel in den Wurzeln, so daß diese relativ mehr wachsen als die Blätter. Die Stickstoffaufnahme bei Hafer stieg mit steigender Phosphorsäuregabe u. Phosphorsäureaufnahme. Während der Periode des stärksten Wachstums wird Phosphorsäure u. Stickstoff am stärksten aufgenommen. Auch die Höhe der Aufnahme an Stickstoff richtet sich hier am stärksten nach der Höhe der Phosphorsäuregabe. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß in dieser Periode im wesentlichen Nucleoproteide gebildet werden. (Austral. J. sci. Res., Ser. B 1. 333—61. Aug. 1948. Adelaide, University, Wait agricultural Research Institut.)

GRÜTZ. 6304

Fr. Brüne, *Welche Böden eignen sich zur Düngung mit Rohphosphaten?* Während die felsigen Rohphosphate trotz guter Vermahlung auf allen Böden versagen, hat sich die Phosphorsäure der weicherdigen Rohphosphate (Algier, Tunis) auf sauren Moorböden der des Thomasphosphates als durchaus gleichwertig erwiesen. Die günstigsten Wrkgn. wurden auf ausgesprochenen Hochmoorböden, z. T. auch auf hochmoorartigen Übergangsböden erzielt. In zweifelhaften Fällen sollte immer die quantitative Best. der Bodensäure entscheiden. Von den Mineralböden eignen sich humose bis anmoorige Heidesandböden für eine Verabfolgung von Rohphosphat, unter der Voraussetzung, daß sie noch genügend Bodensäure in Form von saurem Humus besitzen u. noch nicht stark gekalkt wurden. Vor einer rein gefühlsmäßigen Anwendung gemahlener Rohphosphate zu reinen Mineralböden wird gewarnt. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 41 (86). 233—45. 25/8. 1948.)

W. SCHULTZE. 6304

Charles Hurwitz, *Wirkung der Incubationstemperatur eines verbesserten Bodens auf den Gehalt an austauschbarem Mangan.* Sandiger Lehm wurde mit Haferstroh u. Luzernemehl versetzt u. Temp. von 4, 14, 30, 37 u. 47° ausgesetzt. Das austauschbare Mangan erreichte ein Maximum nach ungefähr 3 Tagen u. ging nach 2 Wochen wieder auf das Anfangsniveau zurück. Bei Zusatz von Glucose u. Pepton war die Wrkg. auf den Mn-Geh. ähnlich, aber rascher. (Soil Sci. 66. 267—72. Okt. 1948. Massachusetts Agric. Exp. Stat.)

A. JACOB. 6304

Eileen G. Brennan und John W. Shive, *Die Wirkung der Calcium- und Bor-Ernährung der Tomate auf das Verhältnis zwischen diesen Elementen in den Geweben.* In einer n. Pflanze enthalten die unteren Blätter viel mehr B als die oberen. Im Stengel war der Geh. niedriger. Pflanzen mit sichtbaren B-Mangelercheinungen hatten nur wenig B in den Geweben. Der B-Mangel wurde durch einen hohen Ca-Geh. im umgebenden Medium verstärkt. Die Schäden durch zu hohen B-Geh. wurden durch einen geringen Ca-Geh. im umgebenden Medium verschärft. Der B-Geh. war bes. hoch in den unteren Blättern. Der Ca-Geh. der Gewebe war vom B-Geh. unabhängig. Das Verhältnis Ca:B war in n. Blättern 201—593, in Blättern mit B-Vergiftung 30—114 u. in Blättern von B-Mangelpflanzen von 1000—2380. (Soil Sci. 66. 65—75. Juli 1948.)

A. JACOB. 6304

Fr. Brüne, *Die Düngung der Moorböden nach neuzeitlichen Grundsätzen.* (Vgl. C. 1947. 634.) Das Hauptunterscheidungsmerkmal der Moorböden ist der von zufälligen mineral. Beimengungen wie Sand u. dgl. freigelegten Moorsubstanz. Auf Trockenm. bezeichnet enthalten: Niedrungs Moore über 2,5% CaO, Übergangsmoore 0,5—2,5%, Hochmoore unter 0,5%. Der N-Geh. der Moorböden zeigt ähnliche Unterschiede. Je mehr sich der Charakter dem Hochmoore nähert, desto geringer u. auch desto weniger ausnutzbar für Kulturpflanzen ist der N-Gehalt. Alte Moore sind von Natur arm an  $K_2O$  u.  $P_2O_5$ . Ausnahmen bzgl.  $K_2O$  bilden schlickhaltige, bzgl.  $P_2O_5$  limonit- u. vivianit-

haltige Niedermoor. — Die Grundlage einer sachgemäßen Moordüngung bildet die Regelung des CaO- u. Rk.-Zustandes. Direkt CaO-bedürftig sind nur die Hochmoore. Dagegen bedürfen alle Moorböden eine ausreichende K<sub>2</sub>O- u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Düngung, wogegen sich die N-Gabe nach der Moorart zu richten hat. Es empfiehlt sich Hochmoore bei der Urbarmachung reichlich mit Wirtschaftsdünger zu versehen. Wichtig ist auch die Versorgung mit den Spurenelementen Cu, Mn u. B. (Beitr. Agrarwiss. Nr. 1. 24—37. 1948. Bremen.) GRIMME. 6304

James P. Martin, *Die Wirkung von Begasung, Düngung und verschiedenen anderen Bodenbehandlungen auf das Wachstum von Orangen-Sämlingen in alten Citrusböden*. Bei Gefäß-Verss. entwickelten sich Orangensämlinge 50—175% besser in Böden, die noch nie mit Citrus bestanden waren, als in Böden, die 40—70 Jahre Citrusbäume getragen hatten. Bei letzteren zeigte Düngung mit P, K, Mg, Cu, B, Zn oder Mn keine Wirkung. Ausräuchern des Bodens vor dem Pflanzen verhinderte Wurzelfäule u. Nematodenbefall u. beförderte deutlich das Wachstum; bei Böden, die keinen Citrus getragen hatten, war ein derartiger günstiger Einfl. nicht festzustellen. (Soil Sci. 66. 273—88. Okt. 1948. Univ. of California, Citrus Exp. Stat.) A. JACOB. 6304

Robert C. Ball, *Seedüngung in Michigan*. Zusatz von Volldüngung wirkte besonders Wachstumssteigernd auf Plankton-Algen, während Fadenalgen langsamer reagieren. Angaben über Steigerung des Fischreichtums. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 78. 145—55. 1948, ausgeg. 1950. East Lansing, Mich.) GRIMME. 6304

C. Bould und J. Tolhurst, *Bericht über die Anwendung von Blattspritzungen zur Bekämpfung von Magnesiummangelercheinungen bei Äpfeln*. Mg-Mangelercheinungen reagieren relativ langsam auf Mg-Gaben durch Düngung. Schnellere Erfolge zeitigten direkte Blattspritzung mit calciniertem Kieserit (MgSO<sub>4</sub> mit 18% Mgo) in Lsg. unter Beifügung eines geeigneten Netzmittels. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton, Bristol 1948. 51—58.) GRIMME. 6304

S. H. Crowdy, *Fortschrittsbericht über die Wirkung organischer Chemikalien bei der Heilung von Wunden an Apfelbäumen*. Verwendung der Heteroauxine. zur Unterstützung der Heilung von Baumwunden durch Anreiz der Überwallungsvorgänge. Am besten wirkten Zubereitungen mit Bis-(2-naphtoxy)-essigsäure. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol, 1948. 155—60.) GRIMME. 6304

P. Françot und J. Mauro, *Wirkung der Phytohormone auf den Weinstock (Ergebnisse von Beobachtungen und Versuchen)*. Zusammenfassung über Zus. u. Wrkg. der Pflanzenhormone, Empfindlichkeit des Weinstocks gegenüber Hormonen. Eigene Beobachtungen 1947/48 in der Champagne über Wrkg. des Na-Salzes von 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (Agroxone) (I) u. Esters der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (Weedone u. Weedust) (II). In allen Fällen wurden erhebliche Schäden festgestellt (Wachstumsstillstand, Deformationen u. Absterben der Blätter u. des Holzes). Auch II selbst schädigt die Rebe, bes. junge Triebe u. Blüten. Das Präparat ruft auf den Blättern zunächst keine Nekrosen hervor, gelangt aber durch Diffusion in den Pflanzensaft u. damit in die Bildungsgewebe, wo es in den Prozeß der natürlichen Differenzierung der Gewebe eingreift u. zu einer wahren Anarchie der anatomischen Organbildung führt. Wenn die Dosis nicht tödlich wirkt, ist im nächsten Jahre das Wachstum normal. Bei Einw. auf Pfropfreben bleibt die Unterlage unberührt. Eine Anwendung dieser Heteroauxine zur Unkrautbekämpfung im Weinbau kommt daher unter keinen Umständen in Frage; die Verwendung dieser Mittel in der Nähe von Weinbergen ist zu untersagen. Bull. Office int. Vin 21. Nr. 214. 32—45. Dez. 1948.) KIELHÖFER. 6304

Francis E. Clark, *Azotobacter-Einimpfung in Ernten*. 3. Mitt. *Wiedergewinnung von Azotobacter aus dem Wurzelsystem*. (2- vgl. ALLISON u. Mitarbeiter, Soil Sci. 64. [1947.] 489.) Suspensionen von *Azotobacter* (I) *chroococcum* u. *vinelandii* wurden zu Tomatensämlingen zur Zeit der Verpflanzung hinzugefügt zu einem an (I) freien u. einem (I) n. enthaltenden Boden. In beiden Fällen wurde eine schnelle Verminderung der ursprünglich hohen Zahlen von (I) an Wurzeln u. Bodenproben festgestellt. In unbebautem Boden war die Verminderung langsamer. Impfung mit (I) änderte die Mikroflora von Tomatenwurzeln nicht. — Die (I)-Flora von Boden, der diese Bakterien n. enthielt, war nicht größer, wenn dieser Boden mit Tomaten, Sojabohnen oder Senf bepflanzt war, als wenn er brach lag. (Soil Sci. 65. 193—201. Febr. 1948. U. S. Dep. of Agriculture u. Iowa Agriculture Experiment Station.) WALCKER. 6306

Karl Hoch, *Zur Bodenmüdigkeit*. Für die Wrkg. des CS<sub>2</sub> gegen die *Bodenmüdigkeit* werden 2 Theorien angeführt, Unschädlichmachung der Wurzelabscheidungen u. Abtötung von Bakterien (Amöben, Bakteriophagen usw.), deren N-Geh. u. dgl. das Pflanzenwachstum anregt. Um die Einw. der *Bakteriophagen* auf die Bodenbakterien zu studieren, wird die Verwendung des *Elektronenmikroskops* vorgeschlagen. Im Gegensatz zu Ton- u. Schieferböden können Sandböden wegen ihres weiteren Gefüges am leicht-

testen mit  $CS_2$  desinfiziert werden. Der Einfl. der inneren Oberfläche eines Bodens auf die Fruchtbarkeit wird bes. dargelegt u. ihre Bedeutung an Beispielen erläutert. Infolge der geringeren Adsorptionskraft des Sandbodens scheinen die Wurzelabscheidungen der Rebe („Gifte“) weniger aufgesaugt zu werden u. sich als Bodenmüdigkeit verstärkt auszuwirken. Durch die  $CS_2$ -Behandlung werden daher die „Gifte“ auf Tonböden nicht unschädlich gemacht. Da die Bewegungsfreiheit der Bakteriophagen in dem Maße fällt, wie die Bodenpartikelchen kleiner werden, sind Sand- u. ähnliche Böden bes. prädestiniert für das Leben von Amöben, Bakteriophagen u. dgl. u. werden viel leichter rebenmüde als z. B. Tonböden. (Weinbau, wiss. Beih. 2. 104—09. April 1948. Neustadt/Haardt.) KARST. 6306

Frank H. Dalton und Charles Hurwitz, *Die Wirkung flüchtiger Desinfektionsmittel auf das Überleben der Mikroflora im Boden*. Die Wrkg. von Chlf., Formaldehyd, Chlorpikrin u. Äthylenoxyd auf die Bodenmikroflora wurden in einem evakuierten Syst. bestimmt u. zugleich die Wrkg. dieser Desinfektionsmittel auf die Löslichkeit von Boden-Ca u. -Mn in Ammoniumacetat ermittelt. Äthylenoxyd sterilisierte den Boden nach 11std. Einw., Formaldehyd nach 3 Tagen u. Chlorpikrin nach 8 Tagen. Chlf. u. Blausäure verminderten die Zahl der Mikroorganismen, sterilisierten den Boden aber nicht nach 10- bzw. Stägiger Einwirkung. Äthylenoxyd war am wirksamsten u. vermehrte am wenigsten das ammoniumacetatlösl. Mangan. Die Benutzung von Chlorpikrin führte zu Erhöhungen der Konz. von Ca u. Mn, die schädlich sein können. (Soil. Sci. 66. 233—38. Sept. 1948. Massachusetts Agric. Exp. Station.)

A. JACOB. 6306

Tommaso Castelli, *Soja und Symbiose-Bakterien*. In Symbiose mit Soja erzeugen N-Bakterien Tuberkeln an den Pflanzenwurzeln. Durch Behandeln der Sojasaat mit Mikronmaterial aus USA konnte der Ertrag auf guten Böden um 10—20%, auf schlechten um 30% gesteigert werden. (4 Abb., 19 Literaturzitate.) (Ricerca sci. 18. 107—12. Jan./Febr. 1948. Perugia, Univ., Inst. di microbiologia agraria e tecnica.)

SCHEIFELE. 6306

I. Opatowski und Alice M. Christiansen, *Herbicide Wirkungen*. Eine theoret. Erklärung der herbiciden Wrkg. von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure durch krit. Sichtung des neuesten Schrifttums. (12 Arbeiten.) (Bull. math. Biophysics 10. 57—61. 1948. Sep. Chicago, Ill.) GRIMME. 6312

D. H. Palmiter, *Schwarzfleckenschäden bei Birnen und ihre Bekämpfung*. Spritzungen mit Dinitro-Mitteln bewährten sich bestens. (New York State agric. Exp. Stat., Bull. 1948. 1—14. Nov.) GRIMME. 6312

Alberto Pirovano, *Der aktivierte Schwefel*. Die Wrkg. des Schwefels gegen die Meltaupilze u. bes. auch gegen das Oidium ist bedingt durch seine Verdampfung. Diese ist umso größer, je mehr Wärme durch den Schwefelbelag auf den Pflanzen aufgenommen wird u. dies ist wiederum von der Farbe desselben abhängig. Der aktivierte Schwefel ist nach dem Mahlen u. Ventilieren von dunkelgrauer Farbe; er enthält 92—93% S. Die Verdampfung des Schwefels ist unter gleichen Bedingungen etwa 11mal größer als die des gelben Schwefels u. auch mehrfach größer als bei Sulfofentonit. Er kann verstäubt u. auch zusammen mit einem organ. Cu-Salz verspritzt werden. Die Vers.-Ergebnisse sind sehr günstig; so wurden z. B. folgende Prozentsätze von durch Oidium befallenen Trauben erhalten (Stäubung mit mineral. Schwefel mit 29% S = 100): Spritzung mit Sulfofentonit 189, mit kupferhaltigem Sulfofentonit 120, Stäubung mit aktiviertem Schwefel 13, Spritzung mit aktiviertem Schwefel u. Kupferacetat 1,9. — Wesentlich geringere Kosten, keine Verbrennung. (Viticult. Arboricult. 94. 296—97. Okt. 1948. Rom, Inst. d'Arboriculture.) KLEHÖFER. 6312

R. L. Plackett und P. S. Hewlett, *Statistische Betrachtungen über die Wirksamkeit von gleichzeitig angewandten Giften, insbesondere von Insektiziden, die verschiedene Angriffspunkte haben*. 1. Mitt. *Die Toxizität von Giftmischungen*. Die Wrkg. der Mischung von 2 Giften ist größer als die Summe der Wirksamkeiten beider Gifte allein, wenn sie verschied. Angriffspunkte haben u. wenn die Widerstandsfähigkeit der Insekten in vollständig negativer Korrelation steht. Ist die Korrelation der Widerstandsfähigkeiten nur unvollständig negativ, so kann die Mischung beider Gifte zwar auch noch sehr wirksam sein, ist jedoch auf alle Fälle geringer. Ist die Art der Wrkg. der Gifte ähnlich oder sogar gleichartig, so ist die Mischung höchstens so wirksam wie die Summe der beiden Gifte. Einzelheiten u. mathemat.-statist. Behandlung des Problems s. Original. (Ann. appl. Biol. 35. 347—58. Sept. 1948. Teddington, Middlesex, Nat. phys. Labor. u. Slough, Bucks, Pest Infestation Labor.) LAPP. 6312

Otto Sartorius, *Zur Frage der Direktbekämpfung der Reblaus*. Tagungsbericht. Bisher wurden durchweg keine befriedigenden Ergebnisse erzielt. Die „Hexa“-Mittel wirken besser als die E 605-Präparate. Mit großen Mengen (bis 28 Ztr. je Morgen), ist

vielleicht die Abtötung der Rebläuse in den oberen Bodenschichten möglich, jedoch sind mit Hexa-Mitteln die Reben nicht länger als 3—4 Jahre zu erhalten. Demgegenüber können bei Anwendung von CS<sub>2</sub> (Kultural-Verf.) die Reben 15—20 Jahre erhalten werden. Auf Reblauseier haben die Hexa-Mittel keine Wrkg., auch besteht die Gefahr einer geschmacklichen Beeinflussung des Weines durch die Hexa-Mittel, sowie einer für die Reben schädlichen Chloraufnahme durch den Boden. (Weinbau wiss. Beih. 2. 341—43. Dez. 1948.) KIELHÖFER. 6312

M. Simon, *Bodendesinfektion mit flüchtigen Begasungsmitteln. Resultate des Jahres 1947 bei einem mit Rübennematoden verseuchten Boden.* Bes. bewährt bei der Bekämpfung der Rübennematode *Heterodora Schachtii* A. G. sich die Behandlung des Bodens mit DD (= ein Gemisch aus Dichlorpropan-Dichlorpropen) in Mengen von 200 bis 400 kg/ha. Es wurden Mehrerträge bis zu 31,8% erreicht. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave 16. 241—47. Juli/Aug. 1948.) GRIMME. 6312

Henry Foy, Athena Kondi, Christos Damkas, Margaret Depanian, Theresa Lefcopolou, L. G. Bach, R. Dax, J. Pitenford, Pamela Shiele und Moira Langton, *Malaria und Schwarzwasserfieber in Mazedonien und Thrazien in Beziehung zu DDT.* Einfl. der Verwendung von DDT auf Malaria während November u. Dezember 1946 in Mazedonien u. Thrazien. Das Parasitenverhältnis sank von 1:2—4 auf 1:30—70. Da der Anfall schon vor der Bekämpfung mit DDT eingesetzt hatte, konnte der Einfl. von DDT nicht zweifelsfrei festgestellt werden. (Ann. trop. Med. Parasitol. 42. 153—72. Sept. 1948.) KUNZMANN. 6312

L. Ernould, *Bekämpfung der Rübengliege. Resultate von Versuchen in Tirmont im Jahre 1947.* Nach dem Ausgang der Verss. empfiehlt Vf. die Anwendung von HCH- bzw. DDT-haltigen Stäube- u. Spritzmitteln. HCH zeigte eine raschere Anfangswirkung. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave 16. 47—55. März-April 1948.) GRIMME. 6312

R. Salzmann, *Aktuelle Fragen im schweizerischen Kartoffelbau.* Besprochen werden Saatguterzeugung, vor allem für Anbau in Höhenlagen frühreifer Sorten, Bekämpfung von Virose u. Kartoffelkrankheiten u. -schädlingen, geeignete Sortenauswahl u. Lagerungsbedingungen. (Schweiz. landwirtsch. Mh. 1948. Nr. 4. 28 Seiten. Sep. Zürich.) GRIMME. 6312

O. Engels, *Sind mit Spritzmitteln behandelte Kartoffeln gesundheitsschädlich? Wie verhält es sich mit dem Solanin Gehalt?* Bericht über Unters. von Kartoffeln, deren Kraut gegen Kartoffelkäferbefall mit *Nexit* oder *Riason* bestäubt worden war. Außer einer schwach kratzenden Rk. im Halse nach dem Verzehr zeigten sich keine Abweichungen. Die chem. Unters. ergab ausgesprochen niedrigen Solanin Gehalt. Die oftmals beobachtete Grünfleckigkeit der Schale ist auf zu frühes Ernten der Knollen zurückzuführen. Gesundheitsschädigungen sind auf jeden Fall ausgeschlossen. (Kurzbriefe Ernähr. Landwirtsch. 1948. Bl. 1.—2. März.) GRIMME. 6312

S. W. Harman, *Der rotstreifige Blattroller als Apfelkrankheit in New York.* DDT erwies sich als gutes Bekämpfungsmittel gegen die Larven des Schädling. (New York State agric. Exp. Stat., Bull. 1948. 3—23. Mai. Geneva, N. Y., Landw. Vers.-Station der Cornell-Univ.) GRIMME. 6312

D. Frediani, *Versuche zur Bekämpfung der Pflaumenhoplocampa (Hoplocampa minute Christ.) mit Gesarol.* Guter Erfolge wurden erzielt bei Vorblütenspritzung mit 1%ig. *Gesarol*-Lsgg., denen als Netzmittel 0,4% Sandovit beigegeben sind. (Ann. Fac. Agrar. Univ. Pisa [N. S.] 9. 32—38. 1948.) GRIMME. 6312

E. Zieger, *Zu: „Ein Verfahren der Borkenkäferbekämpfung.“* Bericht über das sog. Rindendämpfungsverf., wobei die ausgedämpften Rinden noch als Gerb- oder Brennrinde nutzbar gemacht werden. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 2. 83—86. 1/15. März 1948.) GRIMME. 6312

G. Wellenstein, *Borkenkäfer-Bekämpfung in Württemberg.* 1. Mitt. Die Borkenkäferbekämpfung ist von größter wirtschaftlicher Bedeutung u. hat sich eigentlich auf das ganze Jahr zu erstrecken. Für das Land Württemberg—Hohenzollern sind gesetzliche Maßnahmen eingeführt. Sie gliedern sich in folgende Teile: 1) Januar bis einschl. März: Aufsuchen u. Anschauen aller noch stehenden Käferbäume u. sorgfältige Vernichtung der in ihnen sitzenden Schädlinge; Freimachen der Käferverseuchten Schlagflächen vom Derbholz unter vollständiger Belassung des Reissigs; werfen der ersten Fangbaumserie am Rande der Käferlöcher, eventuell auch quer durch die gefährdeten Bestände entlang der Wege. — 2) April: Abbrennen oder Vergiften der Stöcke u. Fangbäume zur Zeit des Reifungsraßes der Käfer. — 3) Mai: Werfen der zweiten Fangbaumserie, Bespritzen aller noch nicht begifteten Fangbäume; Großflächenbestäubung mit Kontaktgiften zur Schwärmzeit bei trockenem Wetter. — 4) Sommer: Werfen u. Vergiften etwa notwendig werdender weiterer Fangbaumserien, laufendes Anschalten

neubefallener Fichten ab Beginn der Schwärmzeit, Einschlag u. Entrinden dieser Fichten im Brutzustand der Käfer (weißes Stadium) oder Bespritzen im Übergang vom Puppen- zum Hauptkäferstadium mit einer Mischbrühe von 4% Ca-Arsenat u. 3%ig. Vitonspritzmittel. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 2. 86—88. 1./15. 3. 1948.)

GRIMME. 6312

G. Wellenstein, *Die wichtigsten Gesichtspunkte zur Borkenkäferabwehr im Winter*. Ausführungs-erklärungen zu den im vorst. Ref. aufgestellten Maßnahmen. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 2. 88—89. 1./15. 3. 1948.)

GRIMME. 6312

Heinz Flohrer, *Borkenkäferbekämpfung und der „unscheinbare“ Ips amitinus*. Beschreibung des sog. Kleinen Borkenkäfers, *Ips amitinus*, seine Lebensweise u. Schadbild, sowie Vorschläge zur wirksamen Bekämpfung. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 2. 89—90. 1./15. 3. 1948. Naunhof.)

GRIMME. 6312

Guy Viel und Pierre Grison, *Bemerkungen über die toxische Wirkung einiger synthetisch hergestellter organischer Insekticide auf die Raupen des Nachtfalters Operophtera brumata L.* Unters. über die Wrkg. von Hexachlorocyclohexan (I), Dichlordiphenyltrichloräthan (II), Polychlorocyclohexansulfat (III), Diäthylthiophosphat (IV) u. Paranitrothiophosphat (V) auf Larven von Operophtera brumata L. Substanzen mit 2% Wirkstoff von II u. V sind brauchbar zur Bekämpfung der Raupen. I, III u. IV sind in der Praxis nicht verwendbar. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1843—45. 31/5. 1948.)

LÜPNITZ. 6312

G. Saccà, *Beobachtungen über die Verbreitung von Fliegen nach Behandlung mit DDT und Octachlor*. Prakt. Anwendung u. wissenschaftliche Verss. mit Octachlor u. DDT ergeben sehr unterschiedliche Wirksamkeit gegen die verschied. Fliegenarten. (Ist. super. Sanità, Rend. 11. 1354—61. Rom, Ist. sup. Sanità, Labor. Parassitolog.)

W. KELLER. 6312

T. G. Tomlinson und Margaret J. Muirden, *Überwachung der Fliegenvermehrung in Tropfkörperanlagen*. Vff. berichten über die Ergebnisse einer Reihe von im Mai bis November durchgeführter Verss. an 12 verschied. Tropfkörperanlagen zur Bekämpfung des Überhandnehmens der Psychoda-Fliegen mittels steigender Dosen von DDT u.  $\gamma$ -Hexachlorocyclohexan (Gammexan I), u. zwar an DDT 0,56—1,12 g/qm Tropfkörperoberfläche u. an I 112—224 mg/qm, aus denen hervorgeht, daß Anlagen mit relativ dünnem biol. Rasen u. in guter Verfassung besser auf die Behandlung ansprechen. Die genannten Höchstdosierungen alle 4 Wochen angewandt oder nach Vff. besser noch die niedrigsten alle 14 Tage bewirken eine 70 bis 75%ig. Verminderung in der Zahl der Fliegen. Einige orientierende Verss. zeigen jedoch, daß unter Umständen die Abläufe der Tropfkörper während der Behandlung mit DDT oder I für Forellen tox. Insekticidkonzentrationen aufweisen. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. Part 1. 168—77. 1948. Herts., Watford, Water Pollution Res. Labor.)

NIEMITZ. 6312

J. A. McLachlan und Elizabeth Hogg, *Die Überwachung der Psychoda-Fliege in biologischen Tropfkörpern auf Abwasserreinigungsanlagen*. Nach einem allg. Überblick über den Entwicklungszyklus der Psychoda-Fliege (P) u. über die verschied. chem., biol. u. sonstigen Methoden zur Überwachung bzw. Einschränkung ihrer Vermehrung berichten Vff. über die Ergebnisse einer Reihe von Verss. mit  $\gamma$ -Hexachlorocyclohexan (Gammexan I) an einem Tropfkörper n. Größe, aus denen hervorgeht, daß I das bequemste, wirksamste u. wirtschaftlichste Mittel zur einschränkenden Bekämpfung der P ist. Die Dosierungen liegen zwischen 0,1 u. 0,5 mg I/Liter, bei kleineren über einen ganzen Tag, bei größeren kurze Zeit mit 18std. anschließender Ruhezeit. Ein Einfl. der Behandlung auf die Tropfkörperleistung ist prakt. nicht feststellbar. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. Part 1. 221—26. 1948. Johannesburg City Council, Publ. Health Dept., Lab. Div.)

NIEMITZ. 6312

H. J. Atkinson, L. M. Patry und R. Levick, *Pflanzengewebe-Prüfung*. 3. Mitt. *Einfluß der Düngemittelgaben*. Die Gewebeprüfung erfolgte nach der Schnellmeth. von THORNTON sowie durch Extraktion mit Na-Acetatlösung. Bei N-Düngung von Getreide ergab sich eine gewisse Übereinstimmung zwischen dem Ernteertrag u. dem Nitratgeh. des Pflanzengewebes. Analyse der Na-Acetat-Extrakte von frischen Kartoffelstengeln zeigte, daß die Konz. von Nitraten u. K gewöhnlich abnahm mit vorgerückter Jahreszeit; die Phosphat-Konz. neigte zum Absinken gegen Ende der Wachstumsperiode. Die Mengen Nitrat u. K nahmen meist zu, wenn diese Nährstoffe im Düngemittel enthalten waren. Die Konz. der Pflanzenphosphate wurde durch P-Gaben nicht in gleichem Sinne beeinflusst. Häufig nahm mit steigender Nitrat-Konz. diejenige des Phosphats ab u. umgekehrt. Es wurde beobachtet, daß Pflanzen bei gleicher Düngerbehandlung auf verschied. Böden ca. gleiche Konz. an Nitraten, Phosphaten u. K in den Geweben aufweisen konnten, während der Ertrag von einer Fläche das Doppelte desjenigen der

anderen betragen konnte. (Sci. Agric. 28. 223—28. Mai 1948. Ottawa, Div. Chem., Sci. Service.) SCHEIFELE. 6320

G. J. Bouyoucos und A. H. Mick, *Eine Gewebe-Absorptionseinheit zur fortgesetzten Messung der Bodenfeuchtigkeit im Freiland*. Verschied. Materialien wurden untersucht, um durch Messung ihres elektr. Widerstandes die Feuchtigkeit des Bodens von voller Sättigung bis zur Lufttrockenheit zu bestimmen. Verschied. Gewebe erwiesen sich als brauchbar, um die bisher benutzten Gipsblöcke zu ersetzen, vor allem, wenn es sich darum handelte, den Verlauf der Feuchtigkeit über einen weiten Bereich zu verfolgen, sowie bei stark feuchten Böden, bei denen die Gipsblöcke nicht gut funktionieren. (Soil Sci. 66. 217—32. Sept. 1948. Michigan, Agric. Exp. Station.) A. JACOB. 6324

C. J. Schollenberger, *Bestimmung vollständig ersetzbarer Basen in Böden*. Die von BRAY u. WILLHITE (Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 1929. I. 144) vorgeschlagene Meth. der Best. vollständig ersetzbarer Basen in Böden durch Verdampfung des Ammoniumacetat-Auszuges, Überführung des Rückstandes in Carbonat, Lösen in überschüssiger Säure u. Rücktitration mit Alkali bis zum Methylrot Endpunkt versagt oft bei Böden, die durch C oder Mn-Oxyde grau bis schwarz gefärbt sind. Der gefärbte Glührückstand kann in der Säure gelöst u. seine Basicität in die Best. mit einbegriffen werden durch Hinzugabe von 2—3 Tropfen  $H_2O_2$  u. Einwirken lassen derselben für einige Minuten. Das  $H_2O_2$  beeinträchtigt die Titration nicht, wenn das Methylrot wie üblich in A. gelöst wird. (Analytic. Chem. 20. 1121. Nov. 1948. Ohio, Wooster, Agricultural Experiment Station.) WALCKER. 6324

Karl Lundblad, *Methoden zur Bestimmung des Kalkbedürfnisses organischer Böden*. Krit. Sichtung der verschied. Methoden aus dem Schrifttum, wobei sich die Meth. von EGNER am besten bewährte. Die Best. des Gesamt-S erfolgte nach ESCHKA. Als bester Ca-Geh. wurden 5000 kg/ha festgestellt, ein Überschreiten von 6000 kg/ha brachte keinen geldlichen Vorteil. (Lantbrukshögskolan, Jordbruksförsöksanst., Medd. 1948. Nr. 25. 1—30.) GRIMME. 6324

C. M. Woodruff, *Die Prüfung von Böden auf Kalkbedarf mittels einer gepufferten Lösung und der Glaselektrode*. Wenn das Anfangs- $p_H$  des Bodens unterhalb des Niveaus liegt, das für das Wachstum von Gemüse erwünscht ist, wird die Menge von Kalk dadurch bestimmt, daß die Verminderung des  $p_H$  einer gepufferten Lsg. in Berührung mit dem Boden gemessen wird. Die Meth. erwies sich als rasch durchführbar u. konnte ohne Gefahr der Überkalkung für Böden mit verschied. Austauschfähigkeit angewandt werden. (Soil Sci. 66. 53—63. Juli 1948. Missouri, Agric. Exp. St.) A. JACOB. 6324

W. J. Hanna und J. Fielding Reed, *Ein Vergleich der Methoden mit Ammoniumacetat und mit gepuffertem Bariumchlorid zur Bestimmung der Kationen-Austausch-Eigenschaften von gekalkten Böden*. Proben verschied. Böden, die durch Behandeln mit Kalhydrat u. mit Gips auf verschied. Kalksättigung gebracht waren, wurden nach der Bariumacetatmeth., der  $BaCl_2$ -Meth. bei Pufferung mit Triäthylamin u. der Ammoniumacetatmeth. untersucht. Die Meth. mit gepuffertem  $BaCl_2$  gab bei allen Graden der Basensättigung u. bei allen Böden höhere Werte. Diese Unterschiede konnten meist durch die Unterschiede der nach beiden Methoden gemessenen Mengen an austauschfähigem H erklärt werden. Diese waren bei Anwendung von  $BaCl_2$  stets höher als bei Anwendung von Ammoniumacetat. Das austauschbare Ca u. Mg erhöhte sich mit zunehmenden Zusätzen von Kalk. Bei den niedrigeren Graden der Basensättigung waren die mit Ammoniumacetat gefundenen Mengen an Ca u. Mg etwas geringer als die mit  $BaCl_2$  gefundenen. Bei den höheren Sättigungsgraden u. bei den meisten mit Gips behandelten Parzellen waren die mit Ammoniumacetat ausgezogenen Mengen an Ca im allg. beträchtlich höher, als die mit gepuffertem  $BaCl_2$  ausgezogenen Mengen. Dies zeigt, daß durch Ammoniumacetat  $CaCO_3$  in merklichem Umfange gelöst wurde, jedoch nicht durch die  $BaCl_2$ -Lösung. Bei der Best. nach der Meth. mit gepuffertem  $BaCl_2$  war die Beziehung zwischen Basensättigungsgrad u.  $p_H$  enger als bei der Best. mit Ammoniumacetat. (Soil Sci. 66. 447—58. 1948. North-Carolina, State Coll.) A. JACOB. 6324

C. A. Bower und R. B. Huss, *Konduktometrische Schnellmethode für die Bestimmung von Gips in Böden*. Als Schnellmeth. für die Best. von Gips in Böden wird eine Meth. empfohlen, bei welcher der Gips nach seiner Trennung von den anderen Salzen in dem W.-Extrakt des Bodens durch Zusatz von Aceton konduktometr. bestimmt wird. Die Ergebnisse von 10 Proben stimmten befriedigend mit denen der üblichen Meth. überein, bei der Ca u. Sulfat getrennt bestimmt werden. (Soil Sci. 66. 199—204. Sept. 1948. U. S. Dep. of Agriculture.) A. JACOB. 6324

R. Carolan, *Modifikation von Graham's Methode zur Bestimmung der organischen Substanz des Bodens durch colorimetrische Analyse*. Um die GRAHAM'sche Meth., bei welcher die organ. Substanz des Bodens nach Absetzenlassen der Trübung colorimetr.



durch Messen der gelben Farbe des überschüssigen Chromats bestimmt wird, zu beschleunigen, wird Filtration der Lsg. empfohlen. (Soil Sci. 66. 241—47. Okt. 1948.

A. JACOB. 6324

M. N. Dvornikoff und H. L. Morrill, *Bestimmung von Tetraäthylpyrophosphat in Mischungen von Äthylphosphatestern*. Nachdem durch partielle Hydrolyse in wss. 7—8%ig. NaCl bei 30° höhere Polyphosphate gespalten sind, wird quantitativ Tetraäthylpyrophosphat (I), etwas Triäthylphosphat u. wenig Diäthylphosphat (II) mit Bzl. extrahiert. Im Extrakt wird von diesen Verbb. nur I mit Alkali bei 30° 60 Min. unter kräftigem Umrühren maximal gespalten, wobei II entsteht. Überschüssiges Alkali wird zurücktitriert u. der Blindwert abgezogen; Genauigkeit  $\pm 0,5\%$ ; eine Einzelbestimmung dauert ca. 90 Minuten. Testung durch insekticide Wrkg. gibt gleiche Resultate. (Analytic. Chem. 20. 935—36. Okt. 1948. St. Louis, Mo., Monsanto Chem. Co.)

KLINGMÜLLER. 6328

W. H. MacIntire, S. H. Winterberg, L. J. Hardin, A. J. Sterges und L. B. Clements, *Analytische Bewertung gewisser synthetischer organischer Phosphate in bezug auf ihre Düngewirkung in Gefäßversuchen*. Es wird die Frage geprüft, ob verschied. P-haltige organ. Schädlingsbekämpfungsmittel im Boden eine Düngewrkg. ausüben u. ob auf diese Weise die Ergebnisse von Gefäßvers., bei denen die Pflanzen mit diesem Mittel bespritzt wurden, beeinflußt werden. Da die zur Schädlingsbekämpfung angewandten Mengen nur sehr gering sind, war dies nicht der Fall. Trotzdem wird es als notwendig bezeichnet, eine zur Best. des P-Geh. dieser Mittel geeignete Meth. auszuarbeiten. (Soil Sci. 66. 249—57. Okt. 1948. Univ. of Tennessee, Agric. Exp. Stat.) A. JACOB. 6328

O. F. Lubatti und B. Smith, *Bestimmung von Begasungsmitteln*. 20. Mitt. *Die Sorption des Methylbromids durch Kartoffeln*. (19. vgl. C. 1948. E. 475.) Mit Hilfe einer ausführlich beschriebenen Vers.-Anordnung wird die Sorption von Methylbromid, das als Schädlingsbekämpfungsmittel gegen *Gnorimoschema operculella*, *Heterodera rostochiensis* u. *Anguillulina dipsaci* verwendet wird, an Kartoffeln untersucht. Dabei werden folgende Faktoren berücksichtigt: die Konz. an  $\text{CH}_3\text{Br}$ , der Reifegrad, die Knollengröße, eine künstlich erzeugte Keimung, die Temp., sowie die Sorte der Kartoffeln. Die Sorption stellt kein Gleichgewicht dar; die höchste Konz. an  $\text{CH}_3\text{Br}$  findet sich dicht unter der Schale. Mit Ausnahme der Sorte spielen die übrigen Faktoren nur eine untergeordnete Rolle. Auch einige Verss. über die Sorption durch Lehmboden — die nur bei großer Trockenheit desselben erheblich ist — werden angeschlossen. (J. Soc. chem. Ind. 67. 347—54. Sept. 1948. Sunninghill, Berks, Empirical College, Field Station.)

HENTSCHEL. 6328

Shafik Ali El Khishen, *Die Bestimmung von Methylallylchlorid. Wiedergewinnung aus gebeiztem Korn*. Methylallylchlorid oder 3-Chlor-2-methylpropen, als ein wichtiges neues Schädlingsbekämpfungsmittel, wird zum Beizen („Räuchern“) von Korn benutzt. Da keine Methoden zu seiner Best. bekannt sind, diskutiert Vf. verschied. Rkk. der Verb., wie Hydrolyse, Oxydation u. Halogenieren zwecks Ausarbeitung zu einer Analysenmethode. Auf Grund seiner starken Flüchtigkeit ist nur die Halogenanlagerung zu seiner quantitativen Best. zu benutzen. Mit Lsgg. 1.) von Pyridinsulfatdibromid in Eisessig u. 2.) von NaBr in trockenem Methanol gelingt die Addition von Br an die Doppelbindung sofort u. quantitativ. Die Verb. wird als Fl. u. als Dampf während des Beiz-(Räucherungs-)vorganges u. als von den behandelten Körnern zurückgehaltener Dampf bestimmt. Vf. gibt noch 2 Verf. an, um Schädlingsbekämpfungsmittel in verhältnismäßig kurzer Zeit aus dem Korn wiederzugewinnen. (Analytic. Chem. 20. 1078—81. Nov. 1948. Alexandria, Egypt, Faruk I Univ., Coll. of Agriculture.)

JÄGER. 6328

## VIII. Metallurgie. Metallographic. Metallverarbeitung.

G. P. Contractor, *TTT-Kurven und ihre Anwendung. Die isotherme Umwandlung des Austenits*. Unter Hinweis auf die erstmalige Veröffentlichung von DAVENPORT u. BAIN im Jahre 1930 werden die Ermittlung der TTT (time-temperature-transformation)-Kurven u. deren Charakteristika, die Faktoren, welche die Lage der Kurve beeinflussen, Abkühlungsdiagramme u. Wärmebehandlungsarten besprochen, die mit Hilfe der TTT-Kurven die Wahl der richtigen Abkühlungsgeschwindigkeit ermöglichen, um neben einer entsprechenden Härte auch eine genügend große Zähigkeit des Werkstückes zu erzielen (Bldg. von Bainit u. Vermeidung von Härterissen). (Current Sci. 17. 43—47. Febr. 1948.)

H. SCHÖBERL. 6408

Georges Brucelle, *Untersuchung über den Einfluß einer vorausgehenden Kaltverformung auf die Eigenschaften bei hohen Temperaturen abgeschreckter austenitischer Stähle*. Eine Glühbehandlung mit anschließender Abschreckung vermag die mechan. Eig.

kaltverformter austenit. Stähle nicht wieder auf ihren Ausgangswert zu bringen. Bruchfestigkeit, Elastizitätsgrenze u. Härte liegen höher, Dehnung u. Einschnürung sind vermindert. Der Effekt ist um so größer, je höher der C-Geh. der Stähle ist. Erst durch mehrfache Wiederholung der Wärmebehandlung gelingt es, diese Werte den ursprünglichen Werten anzunähern. Der elektr. Widerstand der austenit. Stähle wird durch Kaltverformung mit anschließender Wärmebehandlung nicht beeinflusst. Die Struktur scheint unverändert, doch wird der Korrosionswiderstand leicht verschlechtert. (Rev. du Nickel 14. 65—68. Juli/Aug./Sept. 1948.) WERNER. 6408

J. D. Fast, *Schwierig darzustellende Metalle*. Vortrag. Die Bedeutung von Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Pa, Cr, Mo, W u. U für die Elektrotechnik an Hand der neueren Literatur, bes. Herst. kompakter Metalle durch Pressen u. Sintern, Löslichkeit von O<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> in Zr u. Ti, Darst. kompakter Metalle durch Dissoziation flüchtiger Verbb. sowie die neueste Entw. der Ti-, Zr-, Mo- u. W-Darstellung. (Chem. Weekbl. 44. 621—28. 30/10. 1948. Eindhoven, Holland, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Labor. voor Wetensch. Onderz.) FREYTAG. 6420

J.-M. Lejeune, *Verformung in der Kälte bei reinem Zink*. Fein rekristallisiertes Zn entsteht bei Verformung in der Kälte bei hoher Amplitude u. Geschwindigkeit. Diese letzteren Faktoren sind vom Reinheitsgrad des Zn u. von der Temp. abhängig. (Rev. univ. Mines, Metallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] 4(91). 539—46. Okt. 1948.) SCHAAL. 6426

E. L. G. Clegg, *Bemerkungen über Zinn und Wolfram in Burma und Indien*. Bericht über Vork., Gewinnung, Aufbereitung u. Verarbeitung von Sn- u. W-Erzen in Burma u. Indien. (Rec. geol. Surv. India 76. 1—168. 1944, ausg. 1948.) ENSSLIN. 6428

D. Tabor, *Reibungseigenschaften von Blei- und Zinn-Lagermetallen*. Rolle der Grundmasse und der harten Bestandteile. An Hand von Reibungsverss. bei denen ein halbkugelförmiger Gleiter auf einer glatten Platte gleitet mit einer Geschwindigkeit, die zwischen 0,01 u. einigen cm/sek. geändert wird, wird der Einfl. der in die mehr oder weniger homogene Grundm. (bestehend aus fester Lsg. u. Eutektikum) eingelagerten harten Pb-Verbb. welche vorwiegend aus Sn-Pb-Verbb. bestehen, untersucht. Die Verss. ergeben, daß die Reibungseigg. bei den Pb-Lagermetallen nur wenig von ausschließlich aus der Grundm. bestehenden Lagern unterschieden sind. Das gleiche gilt für das Abnutzungsverh. der Lager. Hierbei ist es gleichgültig, ob mit oder ohne Schmierung gearbeitet wird. Durch die Reibungsbeanspruchung werden die harten Bestandteile an der Reibungsfläche in die Grundm. eingedrückt, während diese selbst auf der Reibungsfläche verschmiert wird. Bei den ungeschmierten Sn-Lagern sind ebenfalls wenig Unterschiede festzustellen, während bei den geschmierten Sn-Lagern, bes. bei erhöhter Temp. der Unterschied zwischen dem nur aus der Grundm. u. dem mit harten Einlagerungen bestehenden Lager etwas stärker in Erscheinung tritt. Letzten Endes sind jedoch in beiden Fällen die Eigg. der Grundm. für das Reibungsverh. ausschlaggebend. Für die prakt. Bewährung der Lager spielen aber nicht nur die Reibungs- u. Abnutzungseigg., sondern auch die mechan. Eigg., wie vor allem die Härte u. ihre Änderung mit der Temp., eine bedeutende Rolle. Die Härte der Grundm. wird aber im Durchschnitt wesentlich durch die in sie eingelagerten harten Bestandteile beeinflusst. (Engineer 186. 117—19. 30/7. 1948.) WERNER. 6430

—, *Die Tiefziehprobe nach Erichsen*. Überblick über die Ausführung u. Auswertung der Probe. (Alluminio 17. 163—71. 1948.) R. K. MÜLLER. 6446

S. Tacvorian, *Die Pulvermetallurgie*. Ausführungen über die Bedeutung der Pulvermetallurgie in der modernen Technik. Vf. unterscheidet beim Sintervorgang drei Stadien: Adhäsion u. Brückenbildung bei tiefen Temp., mit zunehmender Temp. Betätigung der Oberflächenaktivitäten, bei den höchsten Temp. Fortschreiten der Oberflächenaktivität ins Kristallinnere. Beeinflussung des Sintervorganges durch die Pulverkorngröße, den Preßdruck, Sintertemp. u. Sinterzeit. Ausführungen über verschied. Pulverherstellungsarten u. die pulvermetallurg. Darst. einiger prakt. bedeutungsvoller Erzeugnisse (Hartmetalle, poröse Lager u. Filter, W, Mo usw.). (Atomes 3. 404—09. Dez. 1948. Labor. de frittage à la Division de Métallurgie de l'ONERA.) FAHLENBRACH. 6474

R. Hill, *Eine Theorie des Streckens und plastischen Fließens anisotroper Metalle*. Vf. führt unter Benutzung des HUBER-MISESSchen Begriffes des plast. Potentials ein Kriterium für die Streckgrenze in anisotropen Metallen ein. Dabei setzt er voraus, daß hydrostat. Druck das plast. Potential nicht beeinflusst u. ein BAUSCHINGER-Effekt nicht auftritt. Unter diesen Annahmen diskutiert Vf. Experimente von KÖRBER u. HOFF über das *Reißen* (necking) von dünnen Metallstreifen aus Walzmaterial, die Verfor-

mung torsionsbeanspruchter Hohlzylinder u. das Auftreten von „Ohren“ (earing) beim Tiefziehen von Schalen. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. 193. 281—97. 27/5. 1948.)

GANS. 6490

P. C. van der Willigen, *Schweißstäbe*. (Vortrag.) Übersicht über die Vorgänge beim Schweißen ohne u. mit Schutz gegen O<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub>, die Rolle des H<sub>2</sub>, die Schwierigkeiten beim Anbringen von Elektrodenverkleidungen, die Porosität u. das Reißen der Schweißen u. die Technik des Schweißens. (Chem. Weekbl. 44. 633—40. 6/11. 1948. Eindhoven, Niederlande, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Natuurkundig Labor.) WESLY. 6506

L. Mable, *Eine Übersicht über das Metallpolieren*. (J. Electrodepositor's techn. Soc. 23. 91—94. 1947/48.)

ARNDT. 6510

H. C. Clements, *Methoden und Technik des automatischen Polierens*. Es werden Entw. u. Aufbau der verschied. Typen von Poliermaschinen u. die Faktoren, die die erfolgreiche Mechanisierung beeinflussen, eingehend besprochen. Hinsichtlich der Auswahl der Schleif- u. Poliermittel erscheinen alle auch für den Handbetrieb bewährten Präpp. geeignet. Z. Zt. werden fl. Kompositionen verstärkt angewendet. In zunehmendem Umfange werden Bandmaschinen gegenüber rotierenden Scheiben angewendet. (J. Electrodepositor's techn. Soc. 23. 79—90. 1947/48.)

ARNDT. 6510

W. H. Sawyer, *Eine Analyse des Polierproblems*. Das Polierproblem erstreckt sich über das ganze Gebiet der Gewinnung u. Verarbeitung der Werkstoffe unter Fertigbehandlung der einzelnen Stücke durch Schleifen u. Polieren. (J. Electrodepositor's techn. Soc. 23. 59—78. 1947/48.)

ARNDT. 6510

Israel Epelhoim und Claude Chalin, *Verfahren zur Untersuchung des elektrolytischen Polierens*. (Vgl. C. 1950. I. 340.) Trägt man beim elektrolyt. Polieren den durch die Elektrolytzelle gehenden Strom  $I$  gegen die Spannung  $U$  (Elektrodenabstände 15 mm u. 2,5 mm) graph. auf, so erhält man Kurven mit einem horizontalen Ast, dessen äußerstes Ende den optimalen Bedingungen des Polierens entspricht. Bezeichnet man mit  $e$  die elektromotor. Gegenkraft der Elektrolytzelle, die man durch Extrapolation für  $I = 0$  erhält u. trägt graph.  $U - e/I$  gegen  $U$  auf, erhält man eine Kurve mit ausgesprochenem Maximum, das wieder den optimalen Polierbedingungen entspricht u. mit dem Ende der horizontalen Strecke in der Stromspannungskurve zusammenfällt. Bei verschied. Metallen. bes. bei Fe, Ni u. seinen Legierungen, in Elektrolyten vom Ty. Perchlorsäure-Essigsäure fehlt in den Stromspannungskurven das horizontale Stück, dagegen tritt in der Kurve  $U - e/I$  gegen  $U$  ein Maximum auf, u. zwar für Ni bei 19 Amp/dm<sup>2</sup> u. bei 7,3 Amp/dm<sup>2</sup> für Fe. Die Meth. wurde angewandt zur Kontrolle der elektrolyt. Politen verschied. Legierungen, wie Fe-Ni-Zn-Al; Fe-Ni 50%; Fe-Ni 76%; Fe-Ni 81%; Fe-Ni-Cu 5%. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 324—26. 26/1. 1948.)

GOTTFRIED. 6512

Giuseppe Bianchi und Raffaello Zoja, *Über die in Stählen durch Wasserstoffabsorption beim elektrolytischen Beizen entstehende Brüchigkeit*. Die an vorgekerbten Stäben (nach MESNAGER) untersuchte Schlagfestigkeit von Stählen verschied. Typs (C-, Mn-, Cr-, Ni-, CrNi-, CrV-, CrNiV-Stähle) wird durch elektrolyt. Beizen in 10%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. deutlich herabgesetzt, z. B. bei 85°, 5 Amp, 5 Std. um 12,6%, bei Zusatz von 0,03% HgCl<sub>2</sub> zum Elektrolyt um 28,5%. Der Einfl. des elektrolyt. Beizens wird erst von 40—50° an bemerkbar, durchläuft bei zunehmender Stromstärke ein breites Minimum u. steigt dann wieder zum Anfangswert, nimmt mit der Zeit zuerst rasch, dann asymptot. ab; die Abhängigkeit von Zus. des Stahls u. Vorbehandlung (Alterung, Anlassen) ist nicht eindeutig. (Ricerca sci. 18. 101—02. Jan./Febr. 1948. Milano, Politecn., Labor. di elettroch. e metall.)

R. K. MÜLLER. 6512

Richard D. Hoak, Clifford J. Lewis, Charles J. Sindlinger und Bernice Klein, *Neutralisierung von Beizlösungen. Wirtschaftliche und technologische Faktoren*. Da sich eine Verarbeitung gebrauchter Beizlsg. auf FeSO<sub>4</sub> nicht lohnt, wird diese mittels alkal. wirkender Agentien neutralisiert, die je nach den örtlichen Verhältnissen verschied. sein können, wie NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, MgO, Ca(OH)<sub>2</sub>, gelöschter Kalk u. Kalkstein (letztere 3 sowohl aus Kalk als aus Dolomit), Zement u. Acetylschlamm, die auf ihre Wrkg. u. die Absatzfähigkeit der Ndd. unter verschied. Bedingungen, wie Temp. u. Belüftung, untersucht wurden. Geeignet sind NaOH, Kalk, Dolomitmalk, gefälltes CaCO<sub>3</sub>, Zementpulver, Acetylschlamm u. Magnesia, ungeeignet Soda, NH<sub>3</sub> u. Kalkstein. Abschließend geben Vff. die Ergebnisse mit Kalk u. Dolomitmalk in einer Versuchsanlage wieder. (Ind. Engng. Chem. 40. 2062—67. Nov. 1948. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.)

GRAU. 6512

K. W. Caulfield und W. E. Hoare, *Warm-Tauch-Verzinnung von Löffeln und Gabeln aus Stahl*. Für billige Löffel u. Gabeln aus Stahl ergibt ein geeignetes Arbeitsverf. ausreichend blanke Oberflächen u. Haltbarkeit. Arbeitsgang: Trommeln der meist kalt gepreßten Rohlinge, Entfetten, Beizen u. Ätzen, Spülen, Rohverzinnung in einem

mit Flußmittel abgedeckten Bad bei 285°, Abschrecken, Feinverzinnung in einem mit Öl abgedeckten Bad bei 270°, Abschrecken in Petroleum, Reinigen. (Tin and its Uses 1948. Nr. 19. 8—11. März.)

DEUTSCH. 6524

C. H. Desch, *Abrieb, Erosion und Korrosion*. Überblick. (Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. 30. 1—5. 1948.)

J. FISCHER. 6538

## IX. Organische Industrie.

Julian C. Smith, *Kontinuierliche Nitrierung*. — Das Biazzi-Verfahren. Vf. beschreibt die vor allem in Europa entwickelten Verff. zur kontinuierlichen Herst. von organ. Nitroverb., bes. von Nitroglycerin u. von Diäthylenglykoldinitrat. Die chem. Rkk. u. Verff.-Stufen sind beim BIAZZI-Verf. die gleichen wie beim diskontinuierlichen Verfahren. Die Umsetzung der Rohmaterialien in einem gut gerührten Nitriergefäß, das Trennen der Phasen im Absatzer u. Waschen u. Stabilisieren der Nitrokörper in Rührbehältern werden kontinuierlich ausgeführt. Das Verf. hat gegenüber den bisher üblichen diskontinuierlichen Verff. folgende Vorteile: Erhöhte Sicherheit, bes. infolge geringeren effektiven Inhalts in den Rk.-Behältern, geringerer Raumbedarf, höhere Ausbeuten, reinere u. damit stabilere Prodd., höhere Wirtschaftlichkeit. (Chem. Industries 62. 929—31. Juni 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

GERHARD GÜNTHER. 6568

Louis Schmerling, *Lösungen von Aluminiumchlorid in Nitroparaffinen als Katalysatoren für Kohlenwasserstoffreaktionen*. Vf. untersucht die Wrkg. von  $AlCl_3$ -Lsgg. in Nitromethan (I), Nitroäthan (II), *n*-Nitropropan (III) u. sek. Nitropropan (IV) (die entsprechenden  $AlCl_3$ -Lsgg. V; VI, VII bzw. VIII) als fl. Katalysatoren für die Synth. von KW-stoffen.  $AlCl_3$  löst sich in den genannten Nitroparaffinen unter starker Wärmetentw. u. Bldg. von gelb, braun oder rot gefärbten Additionsverb., die abweichend von den mit anderen Lösungsm. erhaltenen auch bei großem Überschuß des Nitroparaffins (der wieder abgedampft werden kann) nichts von ihrer Aktivität einbüßen. So geben z. B. 3,699 g (0,028 Mol.)  $AlCl_3$  bei 0° in 10 g I eine gelbe Lsg., aus der nach Verdampfen bis maximal 70° bei 3 mm Hg 4,982 g gelbbraunes festes V (entsprechend 0,021 Mol. angelagertem I) hinterbleibt. Während  $AlCl_3$  in sd. reinem Bzl. nur zu 0,72 Gew.-% lösl. ist, erfolgt bei Ggw. von Nitroparaffinen glatte Lsg. bis zum äquimol. Verhältnis des letzteren mit dem  $AlCl_3$ . So werden z. B. 3 g (0,022 Mol.)  $AlCl_3$  von 40 g reinem Bzl. überhaupt nicht gelöst, u. erst nach Zugabe von 1,70 g (0,028 Mol.) I bzw. 2,0 g (0,022 Mol.) IV erfolgt vollständige Lösung. Auch V, VI, VII u. VIII sind glatt in Bzl. löslich. — Folgende Rkk. wurden untersucht: 1) Bzl. u. Propen an obigen Kontakten in homogener fl. Phase ergeben Isopropylbenzol. [Diacetaminoderiv. F. 214—215°], Diisopropylbenzol, Kp. 203—209°, u. höher alkylierte Produkte. Ausbeute prakt. quantitativ bei Ggw. von I oder II, weniger gut mit IV. — 2) Bzl. u. Äthylen am V-Kontakt liefern, je nach Versuchsbedingungen wechselnde Mengen Äthylbenzol u. höhere Alkylierungsprodukte. — 3) Bzl. u. Diisobutylen vom Kp. 100—120°, [hauptsächlich Gemisch der 2.4.4-Trimethylpentene] am VIII-Kontakt ergeben ca. 6% tert. Butylbenzol (Diacetaminoderiv., F. u. Misch.-F. 207—208°), außerdem Rk.-Prodd. mit Kp. > 240°;  $n_D^{20}$  1,4861. 4) Bzl. u. Cyclopropan bei 20—50° am V-Kontakt bilden nur *n*-Propylbenzol. (Diacetaminoderiv., weiße federartige Nadeln vom F. 208—209°) u. höher siedende Produkte, jedoch kein Diisopropylbenzol. 5) Mit *n*- oder *i*-Propylchlorid gibt Bzl. bei Ggw. von V neben höhersd. Prodd. Mono- u. Diisopropylbenzol, bei Ggw. von VIII dagegen nur wenig Isopropylbenzol u. *n*-Propylbenzol. 6) Mit Propen in An- oder Abwesenheit von HCl oder mit Isopropylchlorid am V-Kontakt gibt Bzl. nach Zugabe von NaCl, das sich unter Bldg. von  $NaAlCl_4$  als Lsg. in I in tieferer Schicht unter dem Bzl. absetzt, neben höhersd. Prodd. wechselnde Mengen Isopropylbenzol. Alkylierungsrkk. an dieser I-Lsg. von  $NaAlCl_4$  verlaufen langsamer u. bei höherer Temp. als in homogener Phase; dafür kann das Kontaktöl wiedergewonnen u. im Kreislauf geführt werden. 7) Isobutan (als Beispiel für Isoparaffine) gibt mit Propen in Ggw. von V prakt. quantitativ Heptan, bei Ggw. von VI u. VII dagegen geringere u. mit VIII schlechte Ausbeuten. Die fl. Kontakte sind in den KW-stoffen nicht lösl., sondern können als untere Schicht abgetrennt werden. Am V-Kontakt vorgenommene Unterss. über den Einfl. der Temp. zeigen bei ca. 35° eine starke Zunahme der Ausbeute an (bis 200° sd.) Bzn. mit Optimum bei ca. 60°, bei welchem die Ausbeute gegenüber 35° ca. 5fach vergrößert ist. Die RAMAN-spektren einiger Bzn.-Fraktionen zeigen als Hauptrk.-Prodd. im C<sub>7</sub>-Schnitt 2.3- u. 2.4-Dimethylpentan, im C<sub>8</sub>-Schnitt 2.2.4- u. 2.3.4-Trimethylpentan. 8) Isobutan u. Isopropylchlorid bei Ggw. von  $AlCl_3$  bilden hauptsächlich Propan, während am V-Kontakt hauptsächlich Alkylierung zu Heptan stattfindet. Bei Verwendung von Isopentan statt Isobutan werden am V-Kontakt Octane als Rk.-Prod. erhalten. 9) Isomerisierung

von Paraffinen bzw. Naphthenen tritt nicht ein. Weder *n*-Pentan noch *n*-Heptan bilden am V-Kontakt mehr als 2% der entsprechenden Iso-KW-stoffe. Ebenso isomerisiert *Methylcyclopentan* am V-Kontakt nicht zu *Cyclohexan*, während am gewöhnlichen  $AlCl_3$ -Kontakt ca. 40% Isomerisierung erfolgt. (Ind. Engng. Chem. 40. 2072—77. Nov. 1948. Riverside, Ill., Universal Oil Products Co.) KLASSKE. 6578

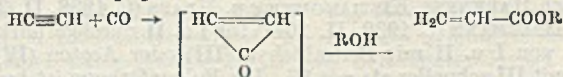
Alfred W. Francis, *Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase*. Zusammenfassende Übersicht über die Alkylierung arom. KW-stoffe in fl. Phase mit  $AlCl_3$  unter bes. Berücksichtigung der Herst. von *Äthylbenzol* als Ausgangsmaterial für Styrol u. Betrachtung des Gleichgewichtes  $C_6H_6 + C_2H_4 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot C_2H_5$  in Abhängigkeit von Temp. u. Partialdruck des  $C_2H_4$ , der Isomerisierung der entstandenen Alkylbenzole u. des Mechanismus der Alkylierungsrk. in Abhängigkeit von  $AlCl_3$  u. a. Katalysatoren ( $BF_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3$  u.  $H_3PO_4$ ). (2 Tabellen u. 79 Lit.-Zitate.) (Chem. Reviews 43. 257—69. Okt. 1948. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum Labor., Research and Development Department.) KLASSKE. 6578

James H. Boyd, *Chemische Entwicklung von technischem Butadien, Transport und Handhabung*. Bericht über die beim Umgang mit 1,3-Butadien (I) bei der Lagerung u. beim Transport in Spezialeisenbahnkesselwagen zu beachtenden Vorschriften. Es ist bes. darauf zu achten, daß I wegen der Bldg. von explosiblen Peroxyden (II) nicht mit Luft- $O_2$  in Berührung kommt. Als Inhibitor gegen II wird der Zusatz von maximal 0,002% *tert. Butylbrenzcatechin* vorgeschlagen u. die Zugabe von Gefrierschutzmitteln empfohlen, um Schwierigkeiten durch im I gelösten W. vorzubeugen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1703—07. Sept. 1948. New York, N. Y.) KLASSKE. H 520

James H. Boyd, *Chemische Entwicklung von technischem Butadien. Einzelheiten*. (Vgl. vorst. Ref.) Allg. gehaltene Betrachtungen über die chem.-techn. Entw. der Herst. von 1,3-Butadien (I) als Ausgangsprod. für die Erzeugung von synthet. Kautschuk. I wurde bis 1942 in den USA von verschied. Firmen gewonnen, seit 1943 geschieht die Erzeugung im Rahmen eines großzügigen Regierungsprogrammes. Ausgangsprod. für die Herst. von I sind hauptsächlich die bei der Erdölverarbeitung anfallenden Crackgase, in denen I zu ca. 0,5 Mol.-% enthalten ist. Die Abtrennung der  $C_2$ - $C_4$ -Fraktion u. daraus wieder die Gewinnung von I mit mindestens 98 mol.-% Reinheit wird geschildert u. die an das gewonnene I zu stellenden Anforderungen aufgezeigt. Die Bldg. von Peroxyden wird durch Zugabe von 0,02% *p-tert.-Butylbrenzcatechin* verhindert. (2 Abb., 9 Tabellen.) (Ind. Engng. Chem. 40. 1964—70. Okt. 1948. New York, N. Y.) KLASSKE. H 520

James Coull und C. A. Bishop, *Über die Wirkungsweise der Reaktoren im Alkohol-Butadien-Prozeß*. Vff. befassen sich mit der Kinetik der katalyt. Bldg. von Butadien. Bei diesem Prozeß wird in einer 1. Stufe A. zu *Acetaldehyd* dehydriert. In der 2. Stufe wird bei Ggw. von überschüssigem A. 1 (Mol) A. mit 1 Acetaldehyd zu 1 Butadien + 2 W. umgesetzt. Der Vorgang geht unter Koksblgd. am Kontakt u. Abklingen der Kontaktaktivität vor sich. Vff. zieht aus bekannten thermodynam. u. reaktions-kinet. Daten Schlüsse für die Durchführung in techn. Maßstab. (Chem. Engng. Progr. 44. 443—52. Juni 1948. Pittsburgh, Pa., Univ.) GERHARD GÜNTHER. H 520

W. E. Hanford und D. L. Fuller, *Acetylen-Chemie*. Vff. besprechen das Arbeiten mit komprimiertem  $C_2H_2$  sowie eine Reihe von katalysierten Rkk. des  $C_2H_2$ . Als *Vinylierung* bezeichnen Vff. die Rkk. des  $C_2H_2$  mit Verbb., die aktiven H enthalten, nach dem Schema:  $CH \equiv CH + ROH \rightarrow ROCH = CH_2$ . Als Katalysatoren verwendet man hierbei *K*-Salze in wasserfreiem Medium oder *Zn*- oder *Cd*-Verbindungen. Anlagerungen von  $C_2H_2$  an Doppelbindungen unter Aufrechterhaltung der Dreifachbindung nach dem Schema  $CH \equiv CH + H_2C = O \rightarrow CH \equiv C - CH_2 - OH$  wird *Äthinylierung* genannt. Als Katalysator verwendet man  $CuCO_2$  oder andere *Cu*-Verbindungen. Als *Carboxylierung* wird die Rk. von  $C_2H_2$  mit  $CO$  nach dem Schema



bezeichnet. Einzig bisher bekannter Katalysator ist *Nickelcarbonyl*. Als letzter Rk.-Typ wird die cycl. Polymerisation des  $C_2H_2$  zu *Cyclooktatetraen* besprochen, die unter Einw. von  $Ni(CN)_2$  vor sich geht. (Ind. Engng. Chem. 40. 1171—77. Juli 1948. Easton, Pa., General Aniline and Film Corp.) GERHARD GÜNTHER. H 530

C. W. Siller, *Schwefelkohlenstoff aus Schwefeldioxyd und Anthrazit*. Vf. bespricht einleitend die Thermodynamik des Syst.  $C(\beta) - S_2(g) - SO_2 - CO - CO_2 - COS(g) - CS_2(g)$ . Es werden Gleichungen für die Temp.-Funktionen der freien Energie für die Bldg. von  $SO_2$ ,  $CS_2$ ,  $COS$ ,  $CO_2$  u.  $CO$  aus den Elementen sowie für 16 weitere Gleichungen in diesem Syst. angegeben bzw. die sich daraus ergebenden Werte für 600—1200° tabuliert.

Auf Grund von Überlegungen über die therm. Stabilität bes. von COS u. CS<sub>2</sub> sowie von Ergebnissen eigener Verss., wird ein Rk.-Schema aufgestellt. Des weiteren bespricht Vf. eine Möglichkeit, die CS<sub>2</sub>-Erzeugung durch Benutzung des entstehenden CO als Heizgas für die Beheizung des Rk.-Ofens unabhängig von äußerer Wärmezufuhr ablaufen zu lassen. Die Gesamt-Rk. ist mit 62980 Cal endotherm. Durch Verbrennung der je CS<sub>2</sub> gebildeten 4 CO werden 270480 Cal frei. Es ergibt sich somit insgesamt eine mit ca. 200000 Cal/Mol CS<sub>2</sub> positive Wärmebilanz. Vf. weist auf die Wichtigkeit geeigneter Temp.-Staffelung im Ofen u. der Verwendung geeigneten reaktions-fähigen Kohlenstoffs hin. Bei gleichmäßiger Temp.-Lage von ca. 1000° sind die Ergebnisse wesentlich schlechter, ebenso bei Verwendung von Zeckenkohle oder Graphit anstelle von Anthrazit. (Ind. Engng. Chem. 40. 1227—33. Juli 1948. Palmerton, Pa., New Jersey Zinc Comp. of Pa.)

GERHARD GÜNTHER. H 880

H. G. Emblem und J. N. Read, *Die industrielle Verwendung der Kieselsäureester. Eine Zusammenfassung möglicher Anwendungen.* Das handelsübliche Äthylsilicat 40 mit 40% SiO<sub>2</sub> u. 3% W.-Geh. ist ziemlich beständig. Durch Einführung der „condensing agents“ (ohne Angabe bestimmter Stoffe) kann der Ester mit W. mischbar gemacht werden (wobei das W. in einem gemeinsamen Lösungsm. zugegeben wird) u. ist so bes. geeignet für rasch härtende MM. u. Mörtel. Wenn die „condensing agents“ gleichzeitig Emulgierungsmittel sind, haben damit erhaltene Kieselsäuredispersionen bes. Vorzüge in Verb. mit Kautschuk. Modifizierte Kieselsäureester finden Verwendung als Bindemittel für mineral. Füllstoffe, gebrannte MM. erreichen hohe Festigkeiten, bes. für feuerfeste Steine u. Schmelzriegel. In inerem Lösungsm. gelöst als Härter u. zum Wasserfestmachen von Stein u. Beton. Auch für hitzebeständige, allerdings wenig haftfeste Lacke. Durch Austauschkr. mit anderen Oxyverb. können höhere Ester erhalten werden. Äthylsilicat mit Holzpulver in der Hitze verpreßt, gibt sehr beständige Preßmassen. (Ind. Chemist 24. 608—10. Sept. 1948.) WASSMUTH. H 980

Saul Berman, Hrnt Isbenjian, Arthur Sedoff und Donald F. Othmer, *Veresterung. Kontinuierliche Herstellung von Dibutylphthalat in einer Destillationskolonne.* Vff. beschreiben eine App. zur kontinuierlichen Herst. von Dibutylphthalat (I) aus Monobutylphthalat (II), überschüssigem Butylalkohol (III) u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator. Die App. besteht aus 5 übereinander angeordneten Siedekolben; die Zus. der Fl. u. der Dampfphase in jeder Siedezone wird in ausführlichen Tabellen, ebenso wie die Daten zur kinet. Unters. angegeben. Etwa 90% der Füllung der App. bestehen aus II, weil das entstehende W. mit II azeotrop abdest. wird. Zur Ermittlung der Zus. des Rk.-Gemisches in den einzelnen Siedezonen, werden die Rk.-Partner nach folgenden Verff. untersucht: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als BaSO<sub>4</sub>, nach Abtrennung organ. Stoffe durch Soda u. Oxydation von Sulfid mit Br zu Sulfat; die Gesamtsäure wird mit 0,1nNaOH titriert u. für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der gefundene Wert abgezogen, die Differenz zeigt II an. Eine weitere Probe wird mit 2nNaOH in Methanol bei 60° verseift u. I durch Rücktitration mit 0,5nHCl bestimmt; W. wird durch elektrometr. Titration mit überschüssigem Reagens nach KARL FISCHER ermittelt. (Ind. Engng. Chem. 40. 2139—48. Nov. 1948. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.)

ZIMMER. H 1220

K. C. Edson, J. S. Powell und E. L. Fisher, *Darstellung und Eigenschaften von Methylcyclopentadien.* Methylcyclopentadien (I) entsteht in geringerer Ausbeute neben Cyclopentadien (II) bei der Pyrolyse naphthen. Erdöl-KW-stoffe vom Kp. 140—260°. Die Schwierigkeiten bei der Isolierung des reinen I liegen bes. in den Eigg. des I u. II, sehr rasch zu dimerisieren. Die monomeren Verb. können nur durch therm. Depolymerisation in Verb. mit einer sorgfältigen fraktionierten Feindest. unter vermindertem Druck erhalten werden. — I: Kp.<sub>760</sub> 73°; D.<sub>20</sub> 0,8112; n<sub>D</sub> 1,4509; Dimere-Verb.: Kp.<sub>20</sub> 98°; D.<sub>20</sub> 0,9396; n<sub>D</sub> 1,4993. Die Best. der Geschwindigkeitskonstanten der Dimerisierung wurde nach HARKNESS, KRISTIAKOWSKY u. MEARS (C. 1938. II. 3904); sowie nach KAUFMANN u. WASSERMANN (C. 1939. II. 2041) für I u. II durchgeführt. Bei der photocolorimetr. Best. von I u. II mit Benzaldehyd (III) oder Aceton (IV) („Fulven-Rk.“) reagieren I u. II mit III schneller als mit IV. Die Fulvenfärbung ist bei II intensiver als bei I, wahrscheinlich, weil I stets mit etwas 5-Methyl-1,3-cyclopentadien verunreinigt ist, das die Fulvenfärbung nicht gibt. Die quantitative Best. von I oder II in Ggw. der anderen Komponente ist nur aus der verschied. großen Rk.-Geschwindigkeit mit III oder IV zu ermitteln. (Ind. Engng. Chem. 40. 1526—28. Aug. 1948. Los Angeles, Calif., Southern California Gas Company.)

ECKSTEIN. H 1810

Allan Dahlén und Erik Bengtsson, *Diphenyl, seine Eigenschaften, Anwendung und Herstellung.* Nach Überblick über Eigg., bekannte Verwendungen von Diphenyl (I) einschl. Chlorierungsprodd. u. Herst.-Verff. wird über Labor.- u. halotechn. Verss. zur Herst. von I durch Bzl.-Dehydrierung in Metallröhren berichtet. Bzl. wird unter Ein-

leiten von CO<sub>2</sub> vergast u. das Gasgemisch in elektr. beheiztem Rohr aus rostfreiem Stahl erst auf 650°, in der Rk.-Zone auf 700—800° erhitzt. Ausbeute steigt mit Rohrdurchmesser bis zu 1 $\frac{1}{4}$ '' u. bleibt dann konstant; beste Rk.-Temp. 750—770°. Im halbt. Maßstab wird maximal bei 760—770° u. 20 kg Bzl./Std. 92% Ausbeute erzielt. Als Nebenprodd. entstehen höhere Kondensationsprodd. von diesen ist ein Geh. von 10—20% für direkte Weiterverarbeitung des Rohprod. durch Chlorieren zulässig. Rusansatz in den Rohren ist unbedeutend, bei Schmiedeeisen stark; Cu ist nicht genügend Hitzebeständig. (IVA 19. 134—39. 1948. A. B. Bofors Nobelkrut.)

V. DECHEND. H 2210

### X. Färberei. Organische Farbstoffe.

S. Saenz-Lascano-Ruiz, *Anwendung chromatographischer Trennungen zur Analyse von Gemischen synthetischer Farbstoffe*. Die Chromatographie an Aluminiumoxyd, Silicagel, Talkum u. Bentoniten gestattet die Trennung der 25 synthet. Farbstoffe, die als *Lebensmittelfarben* gesetzlich zugelassen sind, sowie eine Anzahl anderer, die als Ersatz u. Verfälschung benutzt werden. Vf. gelingt es auf diesem Wege, auch Gemische, wie sie bei kosmet. Artikeln häufig auftreten, einwandfrei zu trennen u. die Farbstoffe nach dem Grad ihrer Adsorbierbarkeit zu identifizieren. (Ann. Falsificat. Fraudes 41. 211—15. April/Juni 1948.)

NEHRING. 7086

### XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

F. I. G. Rawlins, *Luftbeschaffenheit bei der Konservierung von Gemälden*. Auf Grund der Erfahrungen in den Kriegsjahren, der Anatomie der Malschichten, der Thermodynamik des Bilduntergrundes u. biol. Betrachtungen wird die Bedeutung der Kontrolle von Temp. u. Feuchtigkeit durch Klimaanlage für die Bildkondensierung in Gemäldegalerien dargelegt. (Research 1. 357—62. Mai 1948. London, National Gallery.)

SCHEIFELE. 7090

A. Hancock und T. F. Brown, *Das Absitzen von Anstrichfarben: Laboratoriumsprüfungen*. Vortrag. Es werden natürlich u. künstlich (bes. durch Zentrifugieren) entstandene Absitz-Kuchen mit Hilfe eines speziell hergestellten Penetrometers untersucht u. auf ihre Wiederverreibbarkeit geprüft. Es zeigt sich, daß die künstlich hergestellten Kuchen härter u. schwerer verteilbar sind. (Paint Manufact. 18. 246—47. Juli 1948.)

W. WOLFF. 7092

F. J. Williams und A. R. Pitrot, *Vorschlag eines neuen Pigments*. Es wird die Entw. eines akt. *Pigments für Öl-* bes. *Leinölfarben* aus inakt. Kieselsäure mit einem Oberflächenüberzug aus monobas. Bleisulfat u. monobas. Bleisilikat beschrieben. Verschied. Zuss. der Komponenten werden auf die Eigg. als Pigment u. das Verh. in Anstrichen untersucht, u. als Optimum ein Pigment der Zus. 47,9% Bleioxyd, 47,9% Kieselsäure, 4,2% SO<sub>3</sub> angegeben. Herst. durch Erhitzen der in der Kugelmühle vermahlenden Komponenten im Ofen 2 Std. bei 625° C. Literaturübersicht. (Ind. Engng. Chem. 40. 1948—50. Okt. 1948. Brooklyn, N. Y., National Lead Co.)

WEISE. 7092

V. Charrin, *Der Bauxit, Rohstoff der Farbenindustrie*. Übersicht über die in Frankreich vorkommenden *Bauxit*-Varietäten, unter denen nur der weiße u. der rote 1. Sorte den Indexwert Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2 SiO<sub>2</sub> = 50 erreichen, den die Al-Industrie vorschreibt. Die geringerwertigen Sorten werden, sofern der SiO<sub>2</sub>-Geh. gering ist, als Rohstoffe für Pigmente vorgeschlagen, da sie infolge ihres Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- u. TiO<sub>2</sub>-Geh. beträchtliche Deckkraft besitzen u. durch geeignete Calcination in einer ganzen Reihe verschied. Farbtöne herstellbar sind. (Peintures, Pigments, Vernis 24. 318. Okt. 1948.)

FREE. 7092

H. G. Emblem, *Kieselsäureester-Farben*. Der verwendete *Kieselsäuretetraäthylester* (I) wird aus SiCl<sub>4</sub> u. methanolvergalltem A. hergestellt u. muß vor seiner Anwendung in *Anstrichfarben* einer partiellen Hydrolyse mit berechneter Menge Wasser. Die verwendeten Pigmente sollen p<sub>H</sub> 7—8 haben; geeignet sind TiO<sub>2</sub>, Venetianisch Rot, Umbra, Terra de Siena, Cobaltblau, Cadmiumgelb u. Goldocker. Diese Farben werden auf Stein angewendet, geben aber poröse Überzüge, außer wenn durch Mitverwendung von Diacetinalkohol für langsamere Verdunstung gesorgt wird. — Alkyd-I u. andere Kieselsäureester können zur Mischfiltration von Alkyd- u. Phenolharzen verwandt werden, indem durch Kochen in geeigneten Lösungsmm. eine Umesterung erzielt wird. Ungeätt. Kieselsäureester können polymerisiert werden. — Durch Polymerisationsmittel (bes. bas. Substanzen) können die Kieselsäureester bei Zusatz wasserhaltiger Lösungsmm. in Gele verwandelt werden. (Paint Technol. 13. 309—11. Aug. 1948. Silicon Developments Ltd., England.)

W. WOLFF. 7096

H. G. Emblem, *Kieselsäureester in der Farbentechnologie. Einige neuere Fortschritte.* (Vgl. vorst. Ref.) Kieselsäureester, aus  $\text{SiCl}_4$  u. 4 ROH finden in der letzten Zeit vielfach in der Farbenindustrie als Farbstoffträger Verwendung. Die durch Hydrolyse mit kleinsten Mengen W. einsetzende Polymerisation verleiht den Ansätzen mit Erdfarben wie Cadmiumgelb, Titanweiß u. a. gute Haftfestigkeit u. Hitzebeständigkeit, kann aber auch bei zu schneller Koagulation zu ungünstigen Haft- u. Biegeeig. führen. Zusätze von Glimmerpulver, Weichmachern, wie Dibutylphthalat, waren teilweise erfolgreich. Aussichtsreich erscheint das Kochen der Si-Ester in Bzl.-Lsg. mit trocknenden Ölen, Harzen (Alkyden), höheren Alkoholen, Phenolen, Estern, Verschneiden mit Leinsaat u. Tungöl, wodurch teilweiser Austausch der organ. Gruppen stattfindet. Polymerisationsprodd. der ungesätt. (evtl. Halogen haltigen) Ester sind für trocknende Mischungen u. Überzüge geeignet. (Oil Colour Trades J. 114. 980—82. 22/10. 1948.)

ZELLNER. 7096

A. R. Penfold, *Australisches Holzöl.* Überblick über Gewinnung, Ausbenten, Produktion u. Eigenschaften. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 31. 299—303. Aug. 1948.)

W. WOLFF. 7096

T. P. Hilditch, *Laufende Arbeiten an der Universität Liverpool über neue Quellen für trocknende Öle.* *Tetracarpidium conophorum*, versuchsweise in Nigeria angebaut, liefert ein Öl („*Conophor Öl*“), das schneller als Leinöl trocknet u. einen mindestens ebenso zähen Film bildet, aber größere Neigung zum Vergilben zeigt. — *Kautschuksamenöl* enthält gewisse Mengen Kautschuk, die durch Fällen mit Aceton entfernt werden müssen. Es trocknet langsamer u. weicher als Leinöl, kann aber mit diesem zusammen ohne Schwierigkeiten verwendet werden. — Vf. hat ein Verf. zur Zerlegung fetter Öle ausgearbeitet, das im wesentlichen in einer fraktionierten Kristallisation aus Ac. bei —60 bis —65° besteht. Auf diese Weise wurde die Zus. des argentin. *Leinöls* (in Mol.-%) wie folgt ermittelt: 5 *Palmito-stearo-linolenin*, 18 *Dihydro-oleo-linolenin*, 15 *Dihydro-linoleo-linolenin*, 10 *Dihydro-dilinenin*, 5 *Oleo-linoleo-linolenin*, 22 *Oleo-dilinenin*, 24 *Linoleo-dilinenin*, 1 *Trilinenin*. — Die Konstanten u. die Zus. verschied. Muster von *Sonnenblumenöl* u. *Saffloröl* werden tabellar. wiedergegeben; es ist noch nicht klar, ob die beobachteten Verschiedenheiten im Trocknungsvermögen der einzelnen Muster auf Unterschieden in Klima u. Bodenbeschaffung bestehen. — *Stillingiaöl* enthält 5—6% einer Substanz unbekannter kurz kettigen Säure mit intensivem Absorptionsband bei 257  $\mu$  gibt mit alkal. Gelbfärbung u. enthält wahrscheinlich eine CO-Gruppe. (Paint Technol. 13. 398—400. Okt. 1948. Liverpool, Univ.)

W. WOLFF. 7096

Henry Farr, *Lacköl, hergestellt durch Lösungsmittelextraktion aus Sojabohnenöl.* Das Verf. wird großtechn. ausgeführt in Gegenstrom-Extraktions-Kolonnen, die mit RASCHIG-Ringen, besser Berl-Sätteln, gefüllt sind. Das Lösungsm., *Furfurre* (I), wird auf dem Kopf, das Öl, entschleimtes *Sojaöl*, in der Mitte zugegeben. Oben verläßt eine Lsg. von Speise-Sojaöl in I den App., die in einem Verdampfer u. durch W.-Dampfdest. von I befreit wird; JZ. 95—130. Unten fällt ein I enthaltendes Lacköl an, das in einer Waschkolonne mit Bzn. in eine Lsg. von Unverseifbarem, Farbstoffen, freier Säure u. dgl. u. in Lacköl zerlegt wird; nach Behandlung mit W.-Dampf zeigt dieses Öl JZ. 150 bis 165. Das beste Lösungsm.-Verhältnis ist 5:1, die Arbeitstemp. 40°, die der Bzn.-Wäsche 21°. I wird wiedergewonnen u. gereinigt; die Verluste sind äußerst gering. — Auch *Leinöl* kann so zerlegt werden u. gibt bei einem Lösungsm.-Verhältnis von 6:1 79% eines Öles mit JZ. 195 (Ersatz für *Perillaöl* u. *dehydratisiertes Ricinusöl*) u. 21% mit JZ. 122, das in Alkydharzen verwendet wird. — Die Fraktionierung von *Fettsäuren* liefert aus *Leinölfettsäure* 40% mit JZ. 245 u. 60% mit JZ. 147, u. es zeigt sich, daß das Verf. mit Fettsäuren sogar besser arbeitet. — *Dorschlebertran* kann in eine vitaminreichere u. eine vitaminärmere Fraktion aufgespalten werden. — *Sardinöl* wird zerlegt in 55% mit JZ. 230 (außerordentlich raschtrocknend, dem Holzöl ähnelnd) u. 45% mit JZ. 145 (Speiseöl). — Das extrahierte *Sojaöl* kann Leinöl, bes. zur *Standöl* bldg., völlig ersetzen. — Das Speiseöl wird nach Härtung auf *Margarine* verarbeitet. (Paint Technol. 13. 405—09. Okt. 1948. Pittsburgh, Plate Glass Co.) W. WOLFF. 7096

H. Mark, *Neue synthetische Rohstoffe zur Herstellung von Farben, Lacken und Firnissen.* Cellulose- u. Polyvinyllderivv., Silicone u. verschied. neue polymere Prodd. (Rk.-Prodd. von Diisocyanaten mit Glykolen, sowie von Terephthalsäure mit Äthylenglykol) werden kurz behandelt. (Chim. Peintures 11. 206—08. Juli 1948. Brooklyn, N. Y., Inst. for Polymer Res.)

PREU. 7096

F. Chapman, *Siliconharze und ihre Verwendung in der Anstrichtechnik.* Allg. Angaben über die Chemie der für die Herst. von Silicon-Harzen in Frage kommenden Si-organ. Verb. u. ihre Verwendung in Anstrichstoffen. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 31. 205—16. Juni 1948.)

W. WOLFF. 7096



H. Barnes, *Das Auslaug-Verhältnis und das Verhalten von Antifouling-Farben. Antifouling-Farben wirken auf zweierlei Weise auf lebende Organismen: Durch Giftwrkg. bei direkter Berührung u. durch Abgabe von Spuren giftiger Stoffe an die Umgebung. Die 2. Eig. kann durch Messung der Geschwindigkeit, mit der der Farbfilm tox. Substanzen an das Lösungsm. (Meerwasser) abgibt, untersucht werden. Beschreibung einer Anordnung um dieses Auslaugverhältnis messend zu verfolgen, bei der Mikroskopier-Gläser mit Farbe versehen im Meer ausgesetzt werden u. nach bestimmten Zeiträumen im Labor nach Standardmeth. auf ihre Giftabgabefähigkeit an W. in Ggw. von Luft geprüft werden. Vf. findet, daß bei  $\text{Cu}_2\text{O}$   $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Tag}$  jeden Anwuchs verhindert. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 31. 455—61. Nov. 1948. Millport, England, Marine Station.)* W. WOLFF. 7106

N. L. A. Pollard, *Industrielacke mit Oberflächenstruktur. Es werden verschied. Lacke, die beim Eintrocknen charakterist. Oberflächenformen einnehmen, sowie Verff. zur Herst. solcher Strukturen durch Lösungsm., Zusätze, Spritztechnik usw. beschrieben. (Paint Manufact. 18. 239—42. 273—76. Juli/Aug. 1948.)*

W. WOLFF. 7106

H. Masseille, *Betrachtungen über den Schutz von metallischen Schiffsböden. Schiffsböden unterliegen einem doppelten zerstörenden Einfl. durch Korrosion u. biol. Anwuchs. Nach einem Bericht über die antikorrosiven Pigmente, sowie über die zugesetzten Giftfarben u. deren Wrkg. wird die Forderung erhoben, noch wirksamere Zusatzstoffe zu schaffen, die möglichst beide Eigg. in sich vereinen. (Chim. Peintures 11. 218—21. Juli 1948.)*

PREU. 7106

Joh. Hoekstra, *Schutz- und Isolierschichten. Die chem., mechan. u. elektr. Eigg. solcher Schichten werden ausführlich besprochen. (Chem. Weekbl. 44. 649—57. 13/11. 1948. Eindhoven, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Algemene Bedrijfs Chem. Dienst.)*

WESLY. 7106

Augustin Boutaric und Jacques Bril, *Die Klärung von Gummiguttuspensionen durch  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{NaCl}$ . Die Klärung von Gummiguttuspensionen (I) bei der Zugabe von Blutserum (II) beruht auf dem Geh. des II an  $\text{NaHCO}_3$  (III). Die Auflösung der I durch III wird durch  $\text{NaCl}$  verbessert, sie beginnt erst oberhalb von  $\text{pH}$  8,0, wie Verss. mit Puffer-Lsgg. (Phosphatpuffer nach SÖRENSEN, Boratpuffer nach MC. ILVAINE) zeigten. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 461—63. April 1948. Dijon, Faculté des sciences, Lab. de physique générale.)*

CARLS. 7140

Warren W. Ewing und N. Rhoda, *Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Pigmenten. Das von den Vff. benutzte Verdrängungsverf. stellt eine Modifikation der von BAKER u. MARTIN empfohlenen Arbeitsweise dar, wobei an Stelle von Kerosin eine verd. wss. Lsg. eines Netzmittels benutzt wird. Für sehr kleine Teilchen ( $< 1 \mu$ ) ist die D. des adsorbierten Netzmittelfilms zu berücksichtigen. (Analytic. Chem. 20. 743—45. Aug. 1948. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.)*

HENTSCHEL. 7152

H. W. Chatfield und H. H. Topper, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Kobalt in Trocknern. Die beim Versetzen einer Co-Naphthenatlg. in Lackbzn. bei Zusatz von Ammoniumthiocyanat in Äthylenglycolmonoäthyläther bei Ggw. von reichlich Methylcyclohexanol auftretende Blaufärbung wird colorimetr. mit der einer Standard-Co-Lsg. verglichen. Gleichzeitiges Vorhandensein von Ölen u. Harzen stört, Ggw. auch größerer Mengen von Mn, Pb, Ce, Fe, Al, Ni u. Zn beeinflussen die Färbung nicht nennenswert. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 31. 125—33. April 1948. Jenson & Nickolson, Ltd., England.)*

W. WOLFF. 7154

H. Barnes und E. T. Wilkie, *Ein einfaches und billiges Verfahren zur Herstellung kleiner gleichmäßiger Flächen von Anstrichfarbfilmen mit bestimmter Schichtdicke. Man klebt auf einen Obichtträger einen Latex-Klebestreifen, in den ein Fenster von gewünschtem Ausmaß geschnitten ist. Der zu prüfende Lack wird in den so gebildeten Raum eingefüllt u. mehrmals mit einem 2. Mikroskopiergläschen glatt gestrichen. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 31. 470—72. Nov. 1948. Millport, England, Marine Station.)*

W. WOLFF. 7158

## XIb. Plaste (Kunstharze. Plastische Massen).

E. E. Halls, *Markierungs-Verfahren und -Mittel für Kunststoffe. 2. Mitt. (1. vgl. Plastics 12. [1948.] 570.) Vf. gibt einen Überblick über die zur Markierung von Kunststoffen geeigneten Verff., bes. Bedrucken, Heißmarkierung u. Gravieren. (Plastics 12. 636—40. 674. Dez. 1948.)*

SCHNELL. 7170

A. V. Tobolsky, F. Leonard und G. P. Roeser, *Verwendung polymerisationsfähiger Ringverbindungen bei Polymerisationen unter konstantem Volumen. Ringverbb., die unter Aufspaltung zu einer offenen Kette polymerisiert werden können u. dabei nur*

geringe Vol.-Änderungen aufweisen, besitzen bes. techn. Interesse als Gießharze usw. Vff. erörtern die Ursache dieser geringen D.-Änderungen u. untersuchen die Polymerisationsfähigkeit fl. Ringverb. (Disulfide, Siloxane) zu kautschukähnlichen Polymeren bei Raumtemperatur. Es wurde gefunden, daß cycl. Diäthylätherdisulfid u. cycl. Diäthylformaldisulfid durch wss. Na-Polysulfid (vgl. DAVIS u. FETES, C. 1948, E. 417), Mercaptide, wie Na-Butylmercaptid, durch bestimmte ion. Katalysatoren, wie FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub> oder AlCl<sub>3</sub>, u. Ringsiloxane, wie Oktamethyltetrasiloxan, durch wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vgl. PATNODE u. WILCOCK, C. 1947, 1365) zu linearen Prodd. polymerisiert werden können. (J. Polymer Sci. 3. 604—06. Aug. 1948. Princeton, N. J., Univ., Plastics Labor.) SCHÄFF. 7170

P. Spiro, *Die Erzeugung von elektrolytisch gebildeten Formen für Kunststoff und Spritzguß*. Gegenstand der Betrachtungen sind nicht die bekannten elektrolyt. Abformverfahren der Schallplattenindustrie, sondern die Herst. genauerer Formteile, die aus den Abformstoffen wie Wachs, Gelatine, niedrigschmelzende Metalle nicht mit der geforderten Genauigkeit zu gewinnen sind. Genau bearbeitete Kunststoffmodelle aus Phenol- oder Acrylharz werden auf chem. Wege mit einer Silberschicht versehen, die durch Abscheidung einer Hartnickelschicht so weit verstärkt wird, daß sie als ausreichend formbeständig angesehen werden kann. Der Elektrolyt hierfür enthält 30 g/l Ni-Sulfat, 2,5 g/l Borsäure, 1,5 g/l Na-F, 0,8 g NaCl. (J. Electrodepositors' techn. Soc. 23. 13—32. 1947/48.) ARNDT. 7170

E. Escales, *Crotonsäurevinyl- und allylester in der Kunststoffindustrie*. Nach neueren brit. u. amerikan. Patenten werden thermoplast. u. härtbare Polymerisate u. Mischpolymerisate mit Vinyl- u. Allylrotonat hergestellt. Beispiele: transparente Scheiben aus Methallylrotonat, deren Oberfläche nach dem Pressen bis zum unschmelzbaren Zustand weiter polymerisiert wird, während das Innere wesentlich niedriger polymerisiert ist. Polystyrol mit nur 1,5% Polyvinylrotonat ist in Bzl. nur noch quellbar. Mischpolymerisate aus Vinylacetat mit 1—3% Allylrotonat sind unlöslich in Aceton u. bei 120° nicht mehr plastisch. (Kunststoffe 38. 158. Aug. 1948.) TOELDT. 7172

F. Armitage, D. H. Hewitt und J. J. Sleightholme, *Weiterentwicklung auf dem Gebiete der Styrol-Mischpolymerisate*. Vff. untersuchen, inwieweit die bekannte Rk. zwischen Styrol u. pflanzlichen trocknenden Ölen durch Lösungsm., bes. Terpene, beeinflußt wird. Dabei können die Öle in Form polymerisierter Öle, in Mischestern zwischen trocknenden u. nicht trocknenden Fettsäuren u. in Alkydharzen vorliegen. Für die Verss. wird ein Standard-Ansatz mit 50% Lösungsm., 25% Styrol u. 25% Öl verwendet. — Bei Anwendung von Ricinenöl zeigt techn. Terpeninöl im Vgl. zu Xylol u. Mineralterpeninöl die größte Polymerisat-Ausbeute u. verhindert größere Viscositätsanstiege während der Reaktion. — Um den Einfl. der verschied. Bestandteile des Terpeninöls auf die Polymerisation des reinen Styrols festzustellen, werden 50%ig. Lsgg. in  $\alpha$ -Pinen, Dipenten, dl-Limonen,  $\alpha$ -Terpinen,  $\alpha$ -Terpinolen, Xylol, Xylol + 1% Hydrochinon u. CCl<sub>4</sub> zwischen 100—150° 26 Std. polymerisiert; es zeigt sich, daß mit Xylol die höchsten Mol.-Geww., mit  $\alpha$ -Pinen die größte Rk.-Geschwindigkeit erhalten wird. Bes. geeignet sind indes Mischungen von Xylol u. Dipenten. Mit ihrer Hilfe gelingt es, Mischpolymerisate mit 55% Ricinenöl (100 poises) u. 45% Styrol zu erhalten, die nach Zusatz von Siccativen einem Lack aus Holzöl u. 100%ig. Phenolharz entsprechen. Bei Mischpolymerisaten mit Holzöl u. Oiticicaöl ermöglicht die Ggw. von Dipenten die Erzielung eisblumenfrei auftrocknender Lacke. In manchen Fällen wird Benzoylsuperoxyd als Aktivator zugesetzt. — Zum Schluß erörtern Vff. die Möglichkeiten des Polymerisationsmechanismus. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die konjugierten Doppelbindungen des Öls in der gleichen Weise mit Styrol reagieren, wie Butadien. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 31. 437—54. Nov. 1948. Lewis Berger & Sons, Ltd., Homerton, London.) W. WOLFF. 7172

Robert Wilson, *Kunstharze*. Kurzer Überblick über das Wesen der Alkyd- u. Phenol-Formaldehyd-Harze. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 31. 134—45. April 1948.) W. WOLFF. 7176

E. Ziegler und R. Kohlhauser, *Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen*. 16. Mitt. Molekulargewichtsbestimmungen. Ident. mit der in C. 1949. II. 258 ref. Arbeit. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIB 157. 92—99. 1948. Graz, Univ., Inst. für Organ. u. Pharmaceut. Chem.) HERR. 7176

E. Schneider, *Polyamide in Deutschland: Zwischenprodukte, Herstellung und Anwendung*. Von den neuen Polyamiden sind bes. Igamid A u. B bei der Herst. von Kunstfasern, Borsten u. Filmen wichtig; zu ähnlichen Zwecken eignen sich auch viele andere Polyamidtypen. Alle lassen sich auch mit Vorteil auf Filme, gestreckte Bänder u.

Gurte, Spritzgußmassen u. Kunstleder verarbeiten. (Kunststoffe 38. 209—11. Okt. 1948.) GRIMME. 7180

M. Dérivé, *Allgemeine Eigenschaften der Silicone*. Übersicht über die wesentlichsten Eig. der Silicone (Fette, Öle, Harze, Kautschuk). (Chim. Peintures 11. 326 bis 328. Okt. 1948.) KLEFFNER. 7188

W. K. Given, *Der große Anwendungsbereich der Silicone*. Beschreibung neuer Verwendungsmöglichkeiten von Siliconen, bes. auf Grund von deren hervorragenden wärmetech. u. korrosionschem. Eigenschaften. (Chem. Age 59. 619. 6/11. 1948. Pittsfield, Mass., General Electric Company.) GERHARD GÜNTHER. 7188

H. Kalpers, *Kunststoffverbundlager*. Aufbau, Abmessung u. Bewährung. (Kunststoffe 38. 253. Dez. 1948.) v. KRUEGER. 7204

C. G. Philips, *Vorerhitzen mittels Dampf*. Die üblichen Preßpulver mit Cellulosefüllstoffen enthalten ca. 4—10% Feuchtigkeit. Wenn man sie in der gewöhnlichen Weise trocknet, sind sie schwerer zu verpressen, nehmen beim Lagern (auch in gut verschlossenen Gefäßen) leicht wieder Feuchtigkeit auf u. liefern beim Verpressen Artikel, die die Neigung zeigen, in 6—12 Monaten die n. Feuchtigkeit wieder aufzunehmen. Aus diesen Gründen wird ein Vorerhitzen von Kunstharzpreßpulvern in einer Atmosphäre von W.-Dampf vorgeschlagen u. ein dazu geeigneter App. beschrieben. (Ind. Plastiques 4. 352—53. Aug. 1948.) W. WOLFF. 7204

D. H. Grover, *Mitteilung über die Erkennung und Registrierung von Mängeln in transparenten Filmen*. Die Filme werden schräg bei gleichfalls schräg einfallendem Licht photographiert. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 31. 218. Juni 1948.) W. WOLFF. 7210

Gerald C. Whitnak, *Polarographische Bestimmung freier Monomere in Heteropolymerisations-Reaktionsgemischen*. Freie Monomere werden in Rk.-Gemischen, in denen Heteropolymerisation stattfindet, polarograph. in Mengen von weniger als 0,1% mit einer Genauigkeit von  $\pm 3$ —5% bestimmt. Es handelt sich um ein rasches u. zu Kontrollen geeignetes Verfahren. *Styrol-Maleinsäureanhydrid*: 0,2—1,0 g werden genau eingewogen. Man setzt 50 ml einer Pufferlsg. von  $p_H$  3,0 zu u. erhitzt unter Rückfluß bis zur Lösung. Das Auflösen beansprucht 30 Min. bis zu 3 oder 4 Stunden. Der Kühler wird mit 20 ml der Pufferlsg. gewaschen u. der Kolben auf Raumtemp. abgekühlt. Man füllt den Inhalt in einen 100 ml-Meßzylinder, wäscht mit der Pufferlsg. nach u. füllt mit den Waschfl. auf 100 ml. Die Gesamtlsg. wird in eine 125 ml-Zelle des Polarographen übertragen u. N<sub>2</sub> 10 Min. lang durchgeleitet. Man polarographiert von —0,9 bis —1,6 V. Dann ermittelt man 2 Kurven u. bezieht das Mittel auf eine Maleinsäureanhydrid-Vgl.-Kurve. Temp.-Konstanz:  $\pm 0,05^\circ$ . — *Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid*: 5 g Einwaage u. Verdünnung auf 100 ml mit Bzl. im Meßkolben. Man fügt 1 oder 2 ml eines HCl-KCl-Puffers zu, so daß das Endvol. 50 ml beträgt. Man rührt kräftig, leitet N<sub>2</sub> 10 Min. durch u. polarographiert zwischen —0,70 u. —1,35 V unter Benutzung eines 50 000  $\Omega$ -Widerstandes. Ist die Stufe kleiner als 15 Mikroamp., wählt man 400 000  $\Omega$  u. wiederholt die Messung. Der Geh. wird mit Hilfe einer Vgl.-Kurve bestimmt. Den Geh. an Vinylacetat erhält man wie folgt: 1—5 g Einwaage löst man in 25 ml 0,1nNaOH, schüttelt u. titriert den Laugenüberschuß mit 0,05nHCl mit einem Überschuß von 2—5 ml zurück. Diesen titriert man wieder mit 0,1n Lauge zurück gegen Phenolphthalein. Man berechnet die Gesamt-Milliäquivalente der vorhandenen Säure. Hier-von werden die polarograph. erhaltenen Milliäquivalente des Maleinsäureanhydrids abgezogen: Milliäquivalente Vinylacetat. (Analytic. Chem. 20. 658—61. Juli 1948. Dayton, Ohio, Monsanto Chemical Co.) FREYTAG. 7210

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

F. W. Ostendorf, *Zwei Versuche mit mehrfachen Hevea-Auffropfungen*. Beschreibung von 2 Verss. mit „einfachen“, d. h. in der üblichen Weise ausgeführten u. „Triplet“-Auffropfungen, die einen Zwischenstamm von 80—160 cm Länge aufweisen. Die Ergebnisse sind in Zahlentafeln u. Diagrammen enthalten. (Arch. Rubbercultuur 26. 1—18. April 1948. Buitenzorg, Java, Proefstation West-Java.) WESLY. 7222

J. G. J. A. Maas, *Die Zuchtwahl von Hevea in der Praxis*. Übersicht über den Einfl. der Zuchtwahl von Hevea durch vegetative u. generative Verff. auf den Kautschukertrag der Pflanzungen. — 32 Literaturangaben. (Arch. Rubbercultuur 26. 19—114. April 1948. Medan, Sumatra, Deli-Batavia Rubber-Maatschappij.) WESLY. 7222

J. C. van Schoonneveldt, *Optimum-Düngeversuch an jungem Kautschuk im Prüffeld Pewaja*. Düngeverss. zeigen, daß die Kautschuk (I)-Ausbeute je Baum unmittelbar vom Umfang, d. h. Wachstum des Baumes u. nur mittelbar von dem Einfl. der Düngung auf das Wachstum abhängt. Die Unterlassung der Düngung u. die Einschränkung der K-Düngung drücken die I-Ausbeute je Flächeneinheit herab. Ein K-Mangel des

Bodens spiegelt sich einigermaßen in den Gehh. der Blätter an  $K_2O$ ,  $CaO$  u.  $MgO$  wieder, obgleich ein klares Bild über den Einfl. der K-Düngung auf die Zus. des Laubes nicht gewonnen werden kann. Ein durch reichliche K-Düngung erzielt rasches Wachstum kann auch mit niedrigen K-Gehh. der Blätter einhergehen. (Arch. Rubbercultuur 26. 201—19. Nov. 1948. Buitenzorg, Java, Proefstation West-Java.)

WESLY. 7222

I. de Haan und G. M. van Aggelen-Bot, *Die Kautschukbildung von Hevea Brasiliensis*. Die Unters. des Bzl.-Extraktes von getrockneten u. gepulverten Proben von ganzen Pflanzen, Laub von verschied. Altersstufen u. Rinde von *Hevea brasiliensis* zeigt, daß die in neu entstandenen Geweben junger Sämlinge gebildete Menge Kautschuk (I) der Trockensubstanz proportional ist. Um festzustellen, ob der in den Geweben abgelagerte I erneut am Stoffwechsel teilnimmt, werden junge Sämlinge von ihren Samen getrennt u. im Dunkeln belassen. Diese Pflanzen verlieren 20% ihres Trockengewichtes u. 50% ihrer Kohlenhydrate (II); der I-Geh. bleibt unverändert. Die Ergebnisse der Unters. von Hevea-Laub aus verschied. Entw.-Stufen lassen den Schluß zu, daß die Laubldg. 3 Perioden aufweist: 1.) die Periode starker Entw. der Blätter, bis diese ausgewachsen sind; die abgelagerte I-Menge ist der Zunahme des Trockengewichtes proportional; 2.) die Ruheperiode, während der die Blätter sich voll entwickeln; die I-Bldg. kommt zum Stillstand; Trockengewicht u. II nehmen aber noch zu; 3.) die Periode des Knospens der nachwachsenden Blätter; Trockengewicht, I u. II nehmen bis zu einem Höchstwert zu, um dann auf die Werte der Ruheperiode zu fallen. Die Möglichkeit, den Ertrag einer Heveapflanze aus den I-Gehh. von Rinde u. Blättern vorauszubestimmen, wird erörtert. Verss. zeigen, daß die Ausbeute proportional dem Prod. aus Zapfschnittlänge u. I-Geh. je  $cm^2$  Rinde, sowie dem Prod. aus Zapfschnittlänge u. I-Geh. der Blätter ist. (Arch. Rubbercultuur 26. 121—80. Juli 1948. Buitenzorg, Java, Proefstation West-Java.)

WESLY. 7222

L. B. Smolina und Je. A. Kalabanowskaja, *Quellung von Kautschukvulkanisat in den Gemischen Benzol + Naphthalin und Benzol + Alkohol*. Unters. des Einfl. der Ggw. von A. als polare u. Naphthalin als unpolare Substanz beim Lsg.- u. Quellvorgang von vulkanisiertem Na-Butadienkautschuk in Benzol. Kennzahlen des Vulkanisats: S 7%; Asche 15,79%; D. 1,071. Nach 24 Std. wird die aufgenommene Bzl.-Menge nach DUMANSKI durch Messung von Viscosität u. D. der zurückgebliebenen Quellmischung bestimmt. Durch Ggw. von 30% Naphthalin erhöht sich die Löslichkeit des Vulkanisats von 4,73 auf 9,18%, u. der Quellwert steigt von 333 auf 392% bei einem Ansatz von 5 g Vulkanisat auf 20  $cm^3$  Lösung. Dagegen bleiben 5 bis 10% A. im Bzl. ohne Einfl. auf die Quellung. Höhere A.-Konz. verringern diese. Lediglich die niedrigeren Konz. erhöhen die Quellung. Bei 5% A. im Bzl.-Gemisch wird eine Erhöhung von 402 auf 433% bei einem Ansatz von 0,4 g Vulkanisat auf 20  $cm^3$  Gemisch festgestellt. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 369—70. Sept./Okt. 1948. Taschkent, Landw. Inst., Kolloidchem. Labor.)

ZELLENTIN. 7230

B. Dogadkin, K. Petschkowskaja und M. Daschewski, *Struktur und Eigenschaften gefüllter Gummimischungen. 3. Mitt. Kanalarußmischungen aus Natriumbutadienkautschuk*. (1. vgl. Коллоидный Журнал [Colloid J.] 8. [1946.] 31.) Ebenso wie Bentonit bildet auch Ruß (I) im Kautschuk bei entsprechendem Füllungsverhältnis eine kontinuierliche Füllstoffstruktur. Die Entstehung dieser Struktur wird an der Änderung des elektr. Isolationswiderstandes erkannt. Bei einem Füllverhältnis von weniger als 20 Vol.-Teilen I in 100 Gew.-Teilen einer reinen I + Kautschukmischung sind die I-Teilchen in durch Kautschukzwischenwände voneinander getrennt. Der Widerstand ist deshalb hoch. Zwischen 20 u. 30 Vol.-Teilen I bilden sich Ketten aus I-Teilchen, die die Isolationswerte stark herabsetzen. Nach Bldg. einer Netzstruktur aus diesen I-Ketten bei ca. 40 Vol.-Teilen I verändert weitere I-Zuführung die Leitfähigkeit nicht mehr, da die neuen I-Teilchen in die Maschen der Netzstruktur gelangen u. an der Stromleitung nicht teilnehmen. Beim Vulkanisat zeigen viele Eigg. im Moment der Vollendung der Netzstruktur (zwischen 30 u. 40 Vol.-Teilen I) ein Maximum oder Minimum. Außer dem elektr. Isolationswiderstand u. dem Quellvermögen in Toluol-A. werden Zerreißfestigkeit, Einreißfestigkeit, relative u. bleibende Dehnung, Plastizität, Elastizität, Härte, Abriebfestigkeit, Modul bei 300% Dehnung u. Wärmeentw. bei Deformation gemessen. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 357—68. Sept./Okt. 1948. Wiss. Forschungsinst. der Reifenind.)

ZELLENTIN. 7230

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

I. Matei und Elena Cocea, *Untersuchung der aus Blättern rumänischer Coniferen extrahierten Öle*. Die Unters. erstreckte sich auf *Abies alba* Mil. [*A. pectinata* OC.] [P.

*vulgaris* Lk.] (I) *Picea excelsa* Lk. (II) u. *Pinus silvertris* L. (III) von verschied. Alter. Der W.-Dampfdest. unterworfen wurden junge Zweige, Büschel der Zweigspitzen u. Blätter. Die Dest. dauerte 14—16 Std., die abgetrennten Öle wurden gereinigt u. durch Filtrieren getrocknet. Die Ausbeuten hängen vom Alter ab: I (15—35 Jahre) 0,668 bis 0,857%, I (35—60) 0,900—1,054, I (120—150) 0,658—0,660, II (15—35) 0,186—0,226, II (35—60) 0,274—0,311, III (je nach Herkunft, 30—60) 0,223—0,302. Sie sind, ausgenommen bei II, höher als bei anderen europäischen Arten. Unterschiede zeigen die Öle in den physikal.-chem. Eig. ebenfalls nach Alter u. Art. I (15—60 Jahre): D. 0,8870; Brechungsindex 1,4746;  $[\alpha]_D$  —42,90; SZ. 1,12; Ester-Z; 44,98; VZ. 46,1; Bornylacetat 15,75%. I (120—150); 0,8816; 1,4747; — 52,14; 0,92; 43,48; 44,4; 15,22. II (15—35); 0,8980; 1,4730; —39,19; 1,58; 48,92; 50,5; 17,15. II (35—60): 0,8958; 1,4743; —39,54; 4,61; 59,49; 64,1; 20,82. Gekennzeichnet wurden die Dest.-Fraktionen unter n. Druck bis 185°, sowie im Vakuum (14 mm/Hg). Die Fraktionen enthalten im wesentlichen Bornylester. (Bull. École polytechn. Jassy 3. 416—25. Jassy, École Polytechn., Fac. Chem. Ind., Inst. Nat. Rech. Technol.) FREYTAG. 7262

Denise de Dortan-Sontag, *Die analytische Prüfung der ätherischen Öle und ihrer Bestandteile*. Die wichtigsten, in den Laborr. der Riechstoffindustrie zur Unters. der Rohstoffe angewandten analyt. Verff. werden einer Prüfung unterzogen. I. Physikal. Kennzahlen. 1) *Dichte*. Außer der Mohr'schen Waage u. dem Pyknometer werden angewandt die D.-Messung durch Verschieben der Fl.-Säule in kommunizierenden Röhren, das Semimikropyknometer u. die Messung einer unter Druck stehenden Fl.-Säule. Die Messungen sind bis zur 3. Dezimale genau u. beziehen sich auf Lsgg. von 15°; der Temp.-Koeff. beträgt 0,0008 je Grad Abweichung; er wird ober-(unter-)halb von 15° hinzugezählt (abgezogen). 2) *Dehnung* der Polarisationsebene. Die gefundenen Werte werden beeinflusst von der Pflanzenart, der geograph. Herkunft, dem Pflanzenteile dem das äther. Öl entnommen ist u. der Art der Dest. (W.-Dampfdest. oder Dest. durch Erhitzung). Die Messung des Wertes  $\alpha_p$  ist bis zur 1. Dezimale genau. 3) *Brechungszahl*. Die Messungen sind bis zur 4. Dezimale genau; der Temp.-Koeff. von 0,00044 wird je Grad Abweichung ober-(unter-)halb von 20° abgezogen (hinzugezählt). Auch die spezif. Dispersion wird zur Kennzeichnung der äther. Öle herangezogen. 4) *Löslichkeit*. Die wichtigsten Riechstoffe sind O-Verbb. (Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester) u. im allg. in A. sehr lösl., im Gegensatz zu den unlösl. Terpenen u. Sesquiterpenen. 5) *F. oder E.*: Da die meisten äther. Öle bei gewöhnlicher Temp. fl. sind u. sich aus mehreren Bestandteilen zusammensetzen, weisen sie keinen einheitlichen F. auf. Man ermittelt daher den E., der den Handelswert vieler äther. Öle bestimmt. 6) *Kp.* dient nur in wenigen Fällen zur Unters. der äther. Öle. — II. Chem. Kennzahlen. 1) *SZ.* Im allg. sind freie Säuren nur in Spuren enthalten; Phenole, Laktone u. Ester werden mit KOH leicht verseift u. als Säuren gefunden. Daher ist die Best. der SZ. nur von bedingtem Wert. 2) *EZ.* Die Best. ist wichtig, weil alle äther. Öle Ester enthalten. Die Verseifung nimmt  $\frac{1}{2}$ —2 $\frac{1}{2}$  Std. in Anspruch; durch Verwendung von 0,5n. KOH in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH lassen sich alle Ester in  $\frac{1}{2}$  Std. verseifen. 3) *Alkohole*. Die Verschiedenheit der Alkohole, noch dazu in Ggw. von verwandten Verbb. (Aldehyden, Ketonen usw.) läßt keine eindeutige Best. zu. a) Viel Anwendung findet das auf der Einw. von CH<sub>3</sub>MgJ beruhende Verfahren. In einer Abänderung besteht die Best. in einer in 30 Min. ausführbaren Messung der DK. b) Die Veresterung mit HCOOH in der Kälte gestattet die Best. der gesamten Alkohole, wozu 3 Tage erforderlich sind. Im einzelnen werden bestimmt durch gewöhnliche Acetylierung: prim., sek. u. einige tert. Alkohole; durch Acetylierung in pyridinhaltiger Lsg.: prim., sek. Alkohole, Phenole; durch Phthalisierung in pyridinhaltiger Lsg.: prim. u. einige sek. Alkohole; durch Umsetzung mit Cl-C-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> u. Best. der entstehenden HCl: prim. Alkohole. Es ergeben sich: aus der Differenz zwischen der Acetylierung u. Phthalisierung die sek. Alkohole, aus der Differenz zwischen der Formylierung u. der Acetylierung oder Phthalisierung die tert. Alkohole. 4) *Aldehyde u. Ketone*. Das Bisulfitverf. ist das beste u. beansprucht in gewissen Abwandlungen 20 Min. bis 3 Std. Zeit. Die Aldehyde können auch durch Titration mit NH<sub>2</sub>OH·HCl u. 0,5n. KOH in alkoh. Lsg. bei 95° in Ggw. von Methylorange bestimmt werden. Gewisse Aldehyde (Citronellöl u. a.) werden nach 1 std. Schütteln bei 0° titriert. Ketone werden am besten nach dem NH<sub>2</sub>OH-Verf. in der Wärme nach 1std. Schütteln bestimmt. 5) *Phenole*. Sie wird mit NaOH oder KOH verschied. Stärke ausgeführt. 6) *Cineol*. Die gebräuchlichste Best. mit o-Kresol u. den Kurven von BOURDEAU durchgeführt. 7) Best. der N-Verbindungen, meist Anthranilsäurederiv., die durch Diazotieren u. Kuppeln mit  $\beta$ -Naphтол oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25%) bestimmt werden. 8) Bes. Bestimmungen u. Verfälschungen. a) Selten ausgeführte Unters. sind die Best. der Methoxylyle, die Dienzahl, die Br- oder J-Zahl. b) Falls die physikal. u. chem. Kennzahlen zur Erkennung einer Verfälschung nicht genügen, müssen bes. Verff. angewandt werden. Dazu

gehören die Feststellung von Petroleum, Cineol u. künstlichen Estern (Lauraten, Citraten) in gewissen äther. Ölen, ferner von Terpenylacetat, Phthalaten u. Tartraten. Durch Messungen der Ultraschallgeschwindigkeit u. der adiab. Kompressibilität lassen sich Öle mit vorwiegend aliph. Verbb. von solchen mit cycl. oder aromat. Verbb. unterscheiden. (Ind. Parfumerie 3. 202—11. Juli 1948.) WESLY. 7286

Anthony J. Shukis und Herman Wachs, *Bestimmung von Saflor im Öl von Ocotia cymbarum*. Saflor, das neuerdings in Brasilien durch Dampfdest. des Öl von *Ocotia cymbarum* gewonnen wird, läßt sich darin kryoskop. bestimmen. Die Befunde stimmen mit den nach etwas modifizierten bekannten Verff., bei denen Saflor als Additionsverb. mit HgCl<sub>2</sub> bestimmt wird, erhaltenen überein. (Analytic. Chem. 20. 248—50. März. 1948. Bayonne, N. J., Dodge & Olcott.) BEIRLE. 7286

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

M. Simon, *Mineraldüngung von Zuckerrüben unter belgischen Produktionsverhältnissen*. Neben einer ausreichenden N-Düngung mit Stallmist ist eine P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Düngung, aber nicht höher als 75 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha erforderlich. Bei der K<sub>2</sub>O-Düngung empfiehlt sich die Anwendung von Na-reichen Rohkalisalzen im Herbst. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave 16. 249—58. Juli/Aug. 1948.) GRIMME. 7406

André Smet, *Die neue kontinuierliche Diffusion R.T.* Die vom Vf. erdachte Diffusionsmeth. besteht darin, daß die Schnelligkeit des Diffusionsstroms verdoppelt, die Aufenthaltsdauer des Saftes im Diffuseur daher halbiert wird, ohne daß jedoch hierdurch die Schnelligkeit der Schnitzelwanderung, d. h. ihre Behandlungsdauer durch den Saft, verändert wird. Dies wird dadurch erreicht, daß der Fl.-Strom in zwei Hälften geteilt wird, die jede parallel u. im gleichen Sinne aber mit doppelter Geschwindigkeit wie ein einziger Strom fließen u. so geleitet werden, daß die auszulaugenden Schnitzel abwechselnd vom einen u. anderen Halbstrom getroffen werden. Die Produktionskapazität wird durch die neue Meth. um 30—50%, die Reinheit des Saftes um das 1 $\frac{1}{2}$ -fache erhöht. (Sucerie belge 68. 122—34. 1/15. 12. 1948.) WALCKER. 7412

F.-W. Zerban, *Das Problem der Färbung in der Zuckerfabrikation*. Die während des Zuckerfabrikationsprozesses auftretenden dunkel gefärbten Substanzen sind die Karamelle (I), Melanoide (II) u. Fe-haltige Polyphenole. I ist ein N-freies Gemisch von Anhydriden des Zuckers, dessen Zus. vom p<sub>H</sub> sowie der Dauer u. Höhe des Erhitzens abhängt u. das aus der bei der Inversion des Rohrzuckers gebildeten Glucose u. Fructose entsteht. II sind N-haltige Substanzen, die durch Kondensation reduzierender Zucker mit Aminen entstehen. Es wird dargelegt, welche Veränderungen die gefärbten Substanzen während der Reinigung, Verdampfung u. Kristallisation der Säfte erleiden. Ferner werden die durch gefärbte Substanzen verursachten schädlichen Wrkgg. auf die Prodd. der Zuckerfabrikation behandelt. Sie erstrecken sich hauptsächlich auf schlechtere Verkaufsmöglichkeit u. Kristallisation, erhöhten Aufwand für die Raffination, schaumige Gärung der Melassen u. Auftreten reduzierender, nicht vergärbarer Substanzen sowie Irrtümer bei der Zuckeranalyse. Mittel zur Beseitigung der gefärbten Substanzen sind die Anwendung von SO<sub>2</sub>, Hydrosulfiten, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ca-Salzen, Tier- u. Aktivkohle, Ionenaustauschern u. in gewissen Fällen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (Sucerie belge 67. 117—25. 1.—15/1.; 150—60. 1.—15/2. 1948. New York, Zucker-Handels-Labor. Inc.) WALCKER. 7416

L. H. Lampitt, C. H. F. Fuller und N. Goldenberg, *Erhöhung der Löslichkeit von Stärke* ist durch langes Mahlen in Kugelmöhlen möglich, weil dadurch nachweisbar das Mol.-Gew. vermindert wird. Es beträgt bei Kartoffelstärke etwa 190000 u. nach 100std. Behandlung der Stärke in einer Kugelmühle nur noch 59000, wodurch eine vollständige Wasserlöslichkeit herbeigeführt wird. Weizenstärke ist gegen diese Umwandlung widerstandsfähiger: ihr ursprüngliches Mol.-Gew. beträgt etwa 59000 u. nach 470std. Mahlen 20000, ihre Wasserlöslichkeit 77%. Nach 7000std. Mahlen ist ein Mol.-Gew. von 5600 erreicht, u. eine vollständige Kaltwasserlöslichkeit ist noch nicht eingetreten; es bestehen deutliche Unterschiede zwischen der kalt- u. der warmwasserlösl. Fraktion. (Food Ind. 20. 198. Okt. 1948.) KALIX. 7448

L. H. Lampitt, C. H. F. Fuller und N. Goldenberg, *Die Fraktionierung der Kartoffelstärke*. 3. Mitt. *Die Viscosität der wäßrigen Lösungen der Fraktionen*. (2. vgl. C. 1948. E. 1631.) Die für lineare Makro-Moll. geltende direkte Beziehung zwischen der „inneren“ Viscosität u. dem mittleren Mol.-Gew. gilt auch für wss. Lsgg. von Kartoffelstärke. Vf. untersuchten Kaltwasser- (I) u. Heißwasseranzüge (II) von ungemahlener u. verschied. lange in einer Kugelmühle gemahlener Kartoffelstärke in Konz. bis zu 0,9%. Hierbei sind die Viscositäten (III) von II höher u. steigen mit der Konz. schneller an als die von I; sie sind von derselben Größenordnung wie die einer 40%ig. Saccharose-Lsg.

bei 25°. Mit fortschreitender Mahlung werden II weniger viscos (Depolymerisation der Makro-Moll.). Im Vgl. mit Weizenstärke haben I u. II der Kartoffelstärke viel höhere III, bedingt hauptsächlich durch die höheren Mol.-Geww. u. ferner durch die größere Hydratation der Kartoffelstärke. Die Anwesenheit veresterter Phosphatgruppen im Kartoffelstärke-Mol. veranlaßt durch deren Ionisation eine negative Ladung u. damit höhere Hydratation. Durch Hinzufügen von Kationen (NaCl) werden diese Ladungen neutralisiert, die Hydratation u. somit die III sinken. Bei Weizenstärke verhindern die Phospholipide von vorn herein eine Hydratation, die III bleiben daher auf Zusatz von NaCl unverändert. Die Befunde sind in Übereinstimmung mit den anderer Autoren. Auch die hohen III von Kartoffelstärkepasten werden teilweise durch in den Pasten vorhandene gelöste Stärke bedingt. Die Best. der III wss. Lsgg. von Kartoffelstärke kann zur annähernden Ermittlung der mittleren Mol.-Gewichte dienen. Einige experimentelle Angaben. (J. Soc. chem. Ind. 67. 41—44. Febr. 1948. Lyons Laboratories, London, Hammersmith Road.)

GRAU. 7448

L. H. Lampitt, C. H. F. Fuller und N. Goldenberg, *Die Fraktionierung der Kartoffelstärke*. 4. Mitt. *Die Absorptionsspektren und die Farbtensitäten der Stärke-Jod-Komplexe*. (3. vgl. vorst. Ref.) Kaltwasser-(I) u. Heißwasserauszüge (II) von in der Kugelmühle gemahlener Kartoffelstärke geben mit J-KJ-Lsg. charakterist. u. einander ähnliche Absorptionsspektren (A. Sp.). Ein Minimum in den Extinktionskoeff. (E. K.) bei 2300—2700 Å ist der KJ<sub>3</sub>-Verb. zuzuschreiben. Das Maximum bei 6100—6300 Å hängt von der Konz. der Stärlelsgg. u. der Art der Fraktion ab, während ein kleines Maximum bei 3400—3500 Å u. ein Minimum bei 3900—4100 Å davon ziemlich unabhängig sind. I von ungemahlener Stärke ergibt mit KJ<sub>3</sub> nur eine gelbgrüne Färbung; die Lsg. besteht aus einem Gemisch einiger reduzierender Zucker, Dextrin u. etwas Stärke von relativ geringem Molgewicht. Die A. Sp. von I u. II verschied. lang gemahlener Stärke mit KJ<sub>3</sub> zeigen bei I höhere E. K. als bei II, im einzelnen bei 5700—7500 Å stärker als bei 4300—5300 Å. Nach sehr langer Mahlung (bei mehr als 100 Std.) tritt eine Depolymerisation ein, d. h. die Stärke ist in kaltem W. lösl. geworden. Hierbei sinkt die Absorption im Wellenbereich 6100—7500 Å, der Bereich bei 4300—5300 Å bleibt unbeeinträchtigt, u. der bei 5700 Å ist nur geringen Änderungen unterworfen. Bei einem Verhältnis von Stärke:Jod wie 1:1 sind die Anteile an Amylose u. Amylopektin aus den E. K. berechnet worden. Bei Beginn der Mahlung enthalten die I mehr Amylose als Amylopektin, mit fortschreitender Mahldauer kehren sich die Verhältnisse um, da durch Depolymerisation des Amylose-armen II der Amylopektin geh. von I größer wird. Ein Vgl. mit Weizenstärke zeigt qualitative Ähnlichkeit beider A. Sp. Die beim Mahlprozeß auftretende Depolymerisation, die sich durch kleiner werdende E. K. kennzeichnet, wird bedingt durch das Zerbrechen der Mole; im Fall des Amylopektins tritt der Bruch im unverzweigten Anteil des Mols auf. Bei Weizenstärke findet eine Umkehrung des Verhältnisses Amylose:Amylopektin in I bei fortschreitender Mahlung wie bei Kartoffelstärke nicht statt. Die I der Weizenstärke enthalten stets mehr Amylopektin als Amylose, wenn auch die Differenz mit der Mahldauer geringer wird. Die Ursache hierfür scheint im Geh. an Phospholipiden u. anderen lipoiden Stoffen zu liegen, die vorwiegend von Amylose adsorbiert werden u. so die Amylose in kaltem W. schwerer lösl. machen. Eine andere Erklärung ist die, daß Weizenamylose durch H-Bindungen stärker assoziiert u. so schwerer lösl. ist. (J. Soc. chem. Ind. 67. 97—101. März 1948. London, Lyons Labor.)

GRAU. 7448

L. H. Lampitt, C. H. F. Fuller und N. Goldenberg, *Die Fraktionierung der Kartoffelstärke*. 5. Mitt. *Der Phosphor der Kartoffelstärke*. (4. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. wurden an verschied. Fraktionen (Kaltwasserauszug (I), Heißwasserauszug (II) u. in heißem W. unlösliches (III) der ungemahlene u. der in einer Kugelmühle verschied. lang gemahlene Kartoffelstärke durchgeführt. Während die Menge der in I gelösten Stoffe mit der Dauer der Mahlung steigt, sinkt der Anteil an Gesamt-P in I anfänglich sehr schnell; die größte Menge an Gesamt-P wird demnach gleich zu Anfang des Mahlprozesses durch kaltes W. herausgelöst, wobei der dialysierbare Anteil des Gesamt-P gleichfalls zu Beginn der Mahlung groß ist. Infolgedessen scheint die ungemahlene Stärke die Quelle des dialysierbaren P zu sein. Aus der Tatsache, daß die Menge an dialysierbarem P während des ganzen Mahlprozesses relativ konstant bleibt, ist zu folgern, daß die Umwandlung der in II vorhandenen Substanz in solche, die in kaltem W. lösl. ist, nicht auch eine Umwandlung von nicht-dialysierbaren in dialysierbaren P bedeutet. Demgegenüber sinkt die Menge der in II gelösten Stoffe mit der Mahldauer sehr stark ab, wobei jedoch die Menge an Gesamt-P konstant bleibt; nur ein geringer Teil hiervon ist dialysierbar. III bleibt während der 92 Std. Mahldauer konstant; die Menge an Gesamt-P ist wie bei II gleichbleibend gering. Wird die wss. Lsg. der Stärke mit A. gefällt, so verbleibt in der alkoh. Lsg. nach Entfernung der gefällten Stärke der

dialysierbare P-Anteil; der nicht-dialysierbare P befindet sich demnach in der A.-Fällung. Daraus schließen Vff., daß der nicht gebundene P in der alkoh. Lsg. bleibt. Eine Trennung der Stärke in Amylose u. Amylopektin nach HAWORTH (Nature [London] 157. [1946.] 19) u. (C. 1947. 1277) ergibt eine P-arme Amylose gegenüber einem P-reichen Amylopektin. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit Arbeiten anderer Forscher, nicht dagegen mit der Behauptung SAMEO's (Helv. chim. Acta 15. [1932.] 43) einer Adsorption des anorgan. P an die durch A. fällbare Stärke. Nach Ansicht der Vff. kommen in der in I lösl. Stärke auf 1 Makromol. Stärke 2 Atome P, für II 3—5 Atome P. Das Verhältnis von Amylose: Amylopektin in I u. II ist aus dem Geh. an P nicht zu ermitteln. — Im Vgl. zu Weizenstärke ist der P in der Kartoffelstärke größtenteils oder völlig als Phosphat an das Kohlenhydrat esterartig gebunden, während der P in der Weizenstärke in Form adsorbierter Phosphatide vorliegt. Weizenstärke weist im Gegensatz zu Kartoffelstärke in II gegenüber I u. III den höchsten P-Geh. auf; ein beträchtlicher Anteil vorher nicht dialysierbaren P wird durch die A.-Fällung aufgespalten. Das ist in Übereinstimmung mit der Annahme eines Stärke-Phosphatid-Komplexes. Der Anteil an gebundenem P je Stärke-Makromol. ist bei der Weizenstärke kleiner. Wesentliche Unterschiede bestehen auch in der Verteilung des P zwischen Amylose u. Amylopektin; die größte Menge des P ist an Amylose gebunden, während in Kartoffelstärke das Amylopektin P-reich ist. Hiermit verknüpft ist auch die W.-Bindung beider Stärkearten. Die Adsorption von Lipoiden durch Weizenamylose (Getreideamylose) verringert die schon schwachen wasserbindenden Eigg., während der veresterte u. teilweise ionisierte P des Kartoffelstärke-Amylopektins den an u. für sich schon starken hydrophilen Charakter noch mehr steigert. Abschließend werden einige experimentelle Hinweise gegeben. (J. Soc. chem. Ind. 67. 121—25. April 1948. London, Lyons Labor.) GRAU. 7448

L. H. Lampitt, C. H. F. Fuller, N. Goldenberg und G. H. Green, *Die Fraktionierung der Kartoffelstärke*. 6. Mitt. *Die Retrogradation von Kartoffelstärkefraktionen*. (5. vgl. vorst. Ref.) Nach kurzer Literaturübersicht über die Retrogradation (I) der Stärke werden von den Vff. eigene Unters. mit Kartoffel- (II) u. Weizenstärke (III) bekannt gegeben. Die I einer 2%ig. Lsg. bei Alterungstemp. von 3—5° ist höher als bei anderen Temp.; nur 1%ig. Lsgg. zeigen noch merkliche I. Höhere Temp., wie 21/22°, 35/38° u. 57/60° geben keine I. Merkliehe Unterschiede zwischen den Kaltwasser- (KW) u. Heißwasserauszügen (HW) u. eindeutige Beziehungen zwischen I u. dem mittleren Mol.-Gew. sind nicht vorhanden, wenn auch ein geringer Einfluß des mittleren Mol.-Gew. auf I beim KW-Auszug zu bestehen scheint. Die durch I abgetrennte Stärkefraktionen sind reicher an Amylose (IV) u. ärmer an Amylopektin (V) als die entsprechenden nicht der I unterworfenen Fraktionsanteile, während die Ausgangsfraktion in bezug auf IV u. V eine dazwischenliegende Stellung einnimmt. Bei mäßiger I hat der abgetrennte Anteil einen geringeren P-Geh. als die ursprüngliche Fraktion u. diese geringer als der nicht durch I abgetrennte Anteil. Bei starker I sind Unterschiede wegen der Fehlergrenze der P-Best. nicht bestimmbar. Eine angenäherte Best. des Geh. an IV u. V aus dem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh. ist nur möglich bei I unter 50%; mit steigender I werden die Ergebnisse sehr unsicher. Die Berechnung aus den Farbtiefen der Jod-Stärke-Verb. gibt bessere Werte als die aus dem P-Gehalt. Aus einer HW-Fraktion kann geschlossen werden, daß der durch I abgeschiedene Stärkeanteil umso reicher an IV bzw. ärmer an V ist, je kleiner I ist. Beim Vgl. mit III zeigt diese in der 2%ig. Lsg. des KW-Auszuges bei 3—5° eine sehr viel geringere I als II, hat jedoch mit Ausnahme der 2%ig. Lsg. bei den 1% u. 0,5%ig. Lsgg. des HW-Auszuges eine größere I. Die etwa gleich hohen I bei der 2%ig. Lsg. des HW-Auszuges von II u. III sind wegen der unter den Bedingungen des Vers. sehr schwachen Gelbildg. nur vorgetäuscht. Daher werden nur die 1%ig. Lsgg. zum Vgl. herangezogen. Die Ursache der verschied. starken I kann nur zum geringen Teil in den unterschiedlichen mittl. Mol.-Gew. der Stärkefraktionen gesucht werden. Wenn auch die Tiefe der Jod-Stärkebläuung bei III keine eindeutigen Ergebnisse auf den Geh. an IV u. V zuläßt, so ist die durch I abgetrennte Unterfraktion bei beiden Stärkesorten reicher an IV u. ärmer an V als die in Lsg. gebliebene Unterfraktion. Der P-Geh. ist in den durch I ausgefallenen III-Fraktionen höher als in den ursprünglichen oder den bei der Alterung lösl. gebliebenen Anteilen, während bei II der durch I ausgefallene Anteil weniger P als die Originalfraktion oder der bei der I lösl. Teil. Dies beruht auf der verschied. P-Bindung: Bei III liegt P hauptsächlich als Phospholipid in der IV vor, bei II als P-Esterguppen im V. Im allg. scheinen die Unterschiede zwischen den KW- u. HW-Auszügen bei Stärke auf den verschied. Geh. an IV u. V zu beruhen, ferner in der größeren Stabilität des mehr hydrophilen Charakters von IV u. V in II. (J. Soc. chem. Ind. 67. 179—84. Mai 1948.) GRAU. 7448

G. Harvey Benham und John E. Despaul, *Glucose, eine direkte colorimetrische Methode für die Bestimmung von Kohlenhydraten*. Die Molybdänblau-Rk. wird so ein-



gerichtet, daß die Best. von Glucose (I) auch in Ggw. von anderen Di- u. Trisacchariden quantitativ möglich ist: in 25 cm<sup>3</sup> sind enthalten 0,004 mg Kaliumdihydrogenphosphat, 3% Ammoniummolybdat, 1...3 mg Zucker, p<sub>H</sub> 5,3; Farbentw. durch 30 Min. langes Erhitzen im Autoklaven durch Wasserdampf von 100°. Ablesung bei 650  $\mu$ , 19 mm Schichtdicke. — Unter diesen Bedingungen läßt sich Glucose in allen Konz. neben Saccharose nachweisen; denn eine Inversion tritt nicht ein; andererseits reagieren alle Monosaccharide ebenfalls sehr stark, während Disaccharide, auch reduzierende, nicht erfaßt werden. (Analytic. Chem. 20. 933—35. Okt. 1948. Illinois Inst. Techn., Quartermaster Food a. Container Inst. for the Armed Forces, Chicago 9, Ill.)

KLINGMÜLLER. 7488

## XV. Gärungsindustrie.

Zoltán G. Bánhidi, *Genetische Untersuchung einer ungarischen Weinhefe*. (Arch. biol. hungarica [2] 18. 369—83. 1948. Tihany, Lake Balaton, Hungarian Biol. Res.-Inst.) K. MAIER. 7506

H. J. Bunker, *Einige wissenschaftliche Aspekte bei der Bierherstellung*. Zusammenfassender Überblick unter bes. Berücksichtigung der Eiweiß- u. Haltbarkeitsfrage sowie der biol. Verhältnisse. (Chem. and Ind. 1948. 339—44. 29/5.) JUST. 7550

Hugo Krause, *Schutz des Eisens gegen die Säuren des Mostes*. Um zu vermeiden, daß aus dem Kelterlack nachteilige Geruchs- u. Geschmackstoffe bes. durch die Lösungsm. des Lacks u. die zugesetzten Weichmacher in den Traubensaft gelangen, schlägt Vf. vor, als Kelterlack wss. Kunstharzemulsionen zu verwenden, u. zwar solche aus Vinylacetatpolymeren (z. B. Vinnapas oder Movilith) oder besser noch von Polymerisationsprod. der Acrylsäureester (Plexigum, Acronal) evtl. unter Zusatz von Kaolin. (Weinbau 3. 301. Okt. 1948. Aschaffenburg.) KIELHÖFER. 7552

A. Marescalchi, *Das erste Antibioticum in der Önologie: das Bioamicin*. Bericht über Verss. von CERLETTI u. TOCI. Das Bioamicin (I) stammt aus einem saprophyt. Pilz der Ordnung der Zygomyceten. Das Na-Salz ist ein weißes kristall. Pulver, leicht salzig, wenig hygroskop., leicht in H<sub>2</sub>O, wenig in A. löslich. I entwickelt physiolog. eine antibiot., physikal.-chem. klärende Wirkung. Zur Verhinderung der Gärung eines Mostes, der mit Ammonphosphat versetzt u. reich an Hefe ist u. sich unter günstigen Temperaturbedingungen befindet, genügen Mengen von 0,6—0,8‰, in Gegenwart von A. reichen 0,3—0,4‰ aus. Kleine Mengen verlangsamen die Gärung. Hinsichtlich der Klärung wirkt Bioamicin ausflockend. (Bull. Office int. Vin 21. Nr. 214. 100. Dez. 1948.)

KIELHÖFER. 7552

C. Fleury, *Der Apfelsäure-Milchsäure-Abbau und die Schwefelung der Moste*. Verss. beim Jahrgang 1945 u. 1946 haben gezeigt, daß ein Zusatz von 100—150 mg/l SO<sub>2</sub> zu Most eine deutliche Giftwrkg. auf die Erreger der Apfelsäure-Milchsäure-Gärung ausübt. — Penicillin als Antibioticum an Stelle von SO<sub>2</sub> ist in alkoh. Milieu nicht stabil, dagegen zeigt Präp. 5020/8 (HOFFMANN LA ROCHE, Basel) in einer Konz. 2:100000 eine deutliche Wrkg. gegenüber der Bldg. von flüchtiger Säure (Essigstich), nicht jedoch gegenüber der Kahmbildung. — Ein an Stopffengeschmack erinnernder Beigeschmack wird wahrscheinlich durch Schimmelpilze der Art Botrytis verursacht, welche die Korkschicht der Traubenkämme zersetzen. Das Braunwerden der Moste u. Weine, verursacht durch eine Oxydase (Oenoxydase), indem dabei aus einem Substrat von Phenolnatur braune Farbstoffe nach Art des Melanins entstehen, kann außer durch SO<sub>2</sub> auch durch H<sub>2</sub>S verhindert werden, nicht jedoch durch Diäthylthiocarbamat u. Thioharnstoff, nur teilweise durch Cystein u. Cystin u. Vitamin C, dagegen durch Zusammenwirken von Vitamin C u. geringer Mengen SO<sub>2</sub>. — Günstige Wrkg. einer Vergärung mit verschied. Reinheferassen. Auch eine Vergärung unter SO<sub>2</sub>-Zusatz (100—150 mg/l) wirkt günstig. (Bull. Office int. Vin 21. Nr. 206. 30—34. April 1948. Lausanne, Stat. Federale.)

KIELHÖFER. 7552

E. Kielhöfer, *Kelterlack — seine Prüfung auf Eignung*. Es wird über Geschmacksfehler bei Weinen berichtet, die durch Verwendung von ungeeignetem Kelterlack verursacht wurden. Gegenüber den früher benutzten Kelterlacken aus natürlichen Harzen mit Spiritus als Lösungsm. werden seit einiger Zeit auch für die Kelterlackherst. Kunststoffe benutzt u. an Stelle von Spiritus mannigfache andere Lösungsm. unter Zusatz von synthet. Weichmachern. Um eine Beeinflussung des Mostes u. Weines gerade hierdurch zu vermeiden, ist deshalb eine vorherige Prüfung der Kelterlackproben notwendig. Vf. gibt ein Prüfungsverf. an, das er seit längeren Jahren mit Erfolg benützt. (Weinbau 3. 237—38. Sept. 1948. Trier.)

KIELHÖFER. 7554

A. Osterwalder, *Vom Mäuselgeschmack der Weine, Obst- und Beereneine. Eine Erwiderng*. Unter Bezugnahme auf andere Autoren unterscheidet Vf. im Gegensatz

zu SCHANDERL scharf zwischen dem Mäuselgeschmack u. dem Rahn- u. Luftgeschmack. Typ. Mäuselgeschmack ist sehr selten. Unter 300 Proben mit Geschmacksfehlern im Jahre, wurden 3—5 mit Mäuselgeschmack festgestellt. Der durch O<sub>2</sub> hervorgerufene Geschmack ist von dem Mäuselgeschmack verschieden. Typ. Mäuselgeschmack ist vom Vf. niemals bei Weinen oder Obstweinen in angebrochenen Fässern, die also der Luft ausgesetzt waren, beobachtet worden; dagegen in moussierenden CO<sub>2</sub>-haltigen Flaschenweinen sowie Obstweinen, die im Glase nachdunkeln, also vorher zu wenig O<sub>2</sub> enthielten. Mit dem Mäuselgeschmack ist immer Erhöhung der flüchtigen Säure infolge Milchsäurestichs (nicht Essigstichs!) verbunden. Vf. hat früher den Nachweis erbracht, daß B. mannitopoeum in Ggw. von Zucker den typ. Mäuselgeschmack hervorzurufen vermochte u. bringt hierfür einige Beispiele. Im Gegensatz zu der Ansicht von SCHANDERL tritt demnach der Mäuselgeschmack nicht erst dann auf, wenn der Zucker vergoren ist, sondern schon während der Gärung, also in Verb. mit Reduktionsvorgängen. Auch bei vergorenen Weinen wurde im Gefolge der Weinsäure- oder Glycerinzers., z. B. durch B. tartarophthorum (wobei ebenfalls Essigsäure u. Milchsäure entsteht), Mäuselgeschmack beobachtet, jedoch nicht immer, sondern nur in einigen Fällen. Es müssen deshalb bes. Umstände bei der Entstehung dieses Geschmacksfehlers zusammentreffen, sei es, daß nur gewisse Bakterien dazu befähigt sind, oder daß die chem. Zus. nicht ohne Einfl. ist (in einer Weise, wie z. B. bei dem gelegentlichen Bitterwerden der Rotweine in Verb. mit der Glycerinzersetzung). (Schweiz. Z. Obst- u. Weinbau 57. 397—99. u. 420—21. Nov. 1948. Wädenswil.) KIELHÖFER. 7556

S. W. Challinor und L. F. Burroughs, *Die Rolle des Stickstoffs bei der Gärung. 1. Mitt. Änderungen des Stickstoffgehaltes von Apfelsaft während der Gärung.* Bei der Best. der N-Verb. in Apfelsaft ist zu unterscheiden zwischen Gesamt-N u. lösl. N. Ersterer wird bestimmt im Gesamtsafte, letzterer im zentrifugierten Saft nach der Miorokjeldahlmethode. Die Saftproben waren zur Gärung im Holzfaß bzw. Glasballon angesetzt. Der Gärungsverlauf wurde laufend durch N-Best. verfolgt, zunächst täglich, später in größeren Intervallen. Dabei zeigte sich, daß der Gesamt-N sowohl wie der gelöste N ständig abnehmen; der Hefen-N dagegen nimmt laufend zu. Die D. nimmt während der Gärung laufend ab. Generell konnten beim Gärungsverlauf im Faß u. im Ballon keine Unterschiede festgestellt werden. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton, Bristol 1948. 182—206.) GRIMME. 7556

L. F. Burroughs und S. W. Challinor, *Die Rolle des Stickstoffes bei der Gärung. 2. Mitt. Stickstoffbeobachtungen in Beziehung zum Mechanismus der Gärungskontrolle von Cidern mit der Zentrifugenmethode.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. haben festgestellt, daß in gärendem Most mit fortschreitender Gärung auch die D. laufend sinkt. Man kann somit den Gärungsverlauf kontrollieren durch ständige Kontrolle des Geh. an lösl. im zentrifugierten Saft u. Best. der Dichte. In einer weiteren Mitt. sollen die Gesetzmäßigkeiten zwischen lösl. u. D. aufgezeigt werden. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton, Bristol 1948. 207—15.) GRIMME. 7556

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Aksel G. Olsen, *Einige neue Entwicklungen in der Nahrungsmitteltechnologie.* Literaturübersicht über die teils erwünschte, teils unerwünschte Rk. zwischen Aminosäuren u. Zuckern (sog. MAILLARD-Rk.), die Wrkg. von Hitze auf den Nährwert von Proteinen, Antioxydantien, Verhinderung des Verderbens durch geeignete Verpackung. Methoden zum Nachweis tier. Verunreinigungen, Orangensafterst., Trocknung, Verwendung radioakt. Elemente bei physiol. Vorgängen, Anwendung von Elektronenstrahlen bei der Herst. u. dielekt. Erwärmung von Lebensmitteln. (IVA 19. 149—63. 1948. Hoboken, General Foods Corp.) GRAU. 7630

S. Windisch, *Neuere Beispiele der Anwendung mikrobiologischer Erkenntnisse in der Lebensmittelindustrie.* Sammelbericht über die Auswertung mikrobiolog. Erkenntnisse bei der Pentosenvergärung, dem Fettehefeproblem, bei der Vergärung, Verhefung u. Entschmackung von Molke, bei der Stärkeverzuckerung u. endlich bei der Gewinnung von antibiot. wirkenden Arzneimitteln. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 263—66. Dez. 1948. München.) GRIMME. 7630

C. L. Bedford und Margaret A. McGregor, *Dehydroascorbinsäure in gefrorenen und in nach dem Kochen gefrorenen Vegetabilien.* Da mit der Möglichkeit der Bldg. von Dehydroascorbinsäure (I) während des Gefrierens u. Lagerns im gefrorenen Zustand gerechnet werden muß, wird ein Vgl. des Geh. an Ascorbinsäure (II) u. I in frischen, abgetriebenen u. bei 0° gefrorenen u. 6 Monate gelagerten Vegetabilien (Artischocken, Spinat, Bohnen u. Erbsen) durchgeführt. In frischen Pflanzen fand sich eine beachtliche Menge von I, die beim Abbrühen abnahm u. während der Kühlung wieder

zunahm. Kochen der gefrorenen Pflanzen zerstörte I völlig. Bei abgebrühten u. gekochten, gefrorenen Vegetabilien betrug der Geh. an I 12% oder weniger des gesamten II-Gehalts. I geht bei abgebrühten u. nicht abgebrühten Pflanzen während des Lagerns im gefrorenen Zustand verloren. (Science [New York] 107. 251—52. 5/3. 1948. Pullman, State College of Washington.)  
LANGBECKER. 7636

Jolán Mészáros, *Die Herstellungsverfahren für ascorbinsäurehaltige Lebensmittel*. Vorliegender Auszug aus der Dissertation des Vf. gibt einen kurzen, krit. Überblick über die Ascorbinsäurebestimmungsmethoden sowie über die Haltbarkeit synthet. u. natürlicher Ascorbinsäure in verschied. Lebensmitteln. (Magyar (hem. Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 51/53. 42—45. 1945/47, ausg. 1948. Tansz, József Nádor Műszaki és Gazdaságtudom. Egyet., Élelmiszerkém.)  
V. PILINSZKY. 7642

A. Patschky, *Gewinnung von Vitamin C-Extrakten aus Naturstoffen*. Vortrag. Es werden die für die Herst. von Vitamin C-Konzentraten in Betracht kommenden gangsstoffe besprochen. Fichtennadeln erweisen sich als ungeeignet, weil von der Bereitstellung der Fichtenzweige bis zum fertigen Konzentrat Verluste von rund 80% zu gewärtigen sind. Bei Sanddornbeeren ist mit Verlusten von 20—30% zu rechnen; vorteilhaft erscheint die Verarbeitung von Sanddorn-Konzentraten in Marmelade u. *Kunsthonig*. Die Erhaltung des Vitamins C bei Fruchtsäften, Konzentraten usw. ist trotz vielfacher bisheriger Fehlschläge unverändert wichtig. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 198. Sept. 1948. München, Inst. für Lebensmitteltechnologie.)  
TÄUFEL. 7642

Bernard L. Oser, *Vitaminquellen und Vitaminverwendung*. Allg. Betrachtungen u. Beispiele für den Zusatz von Vitaminen zu Nahrungsmitteln, die bei der Verarbeitung einen Verlust an Vitaminen erlitten haben oder von Natur aus nur einen sehr geringen Geh. daran besitzen (Mehl, Margarine, Milch, bes. in konz. u. pulverisierter Form, Zucker, usw.). (Food Ind. 20. 90—92. u. 218. Okt. 1948. Food Research Lab., Long Island City, N. Y., U.S.A.)  
KALIX. 7642

Walter Hachmann, *Verarbeitung von Milocorn in Schälsmühlen*. Milocorn ist ein hirseartige Frucht mit etwas höherem Fettgeh. als unsere Getreidearten. Mehlausbeute 85—90%. Kleinanfall 8—10%. Wegen zu geringer Bindigkeit zur Brotherst. wenig geeignet. Es findet Verwendung für Kaffee-Ersatz u. zur Nahrungsmittelherst., als Milograuben-, flocken-, grütze. Die Herst. der Prodd. können in Graupenanlagen, auf Retorschälmaschinen, auf Schälanlagen mit Schleifgängen, Exelsiormühlen u. a. durchgeführt werden. Während des Hafermangels haben die meisten Hafermühlen mit nachfolgendem Schleifgang befriedigende Ergebnisse erzielt. Ausbeute bei Hafermühlen 72—78%, sonst bei Spezialgerstenschälsmühlen 78—84%. (Getreide, Mehl, Brot 2. 138—39. Sept. 1948. Elmshorn.)  
GLIMM. 7670

W. Hachmann, *Verarbeitung von Milocorn in Schälsmühlen (Nachtrag)*. In einem Nachtrag zu der früheren Veröffentlichung (vgl. vorst. Ref.) werden Diagramme über Verarbeitung von Milocorn zu Graupen, Flocken u. Grütze, sowie über behelfsmäßige Schälanlage, sowie Verarbeitung auf einer Hafermühle u. 2 Ausbeutezusammenstellungen bekannt gegeben. (Getreide, Mehl, Brot 2. 167—69. Okt. 1948. Elmshorn.)  
GLIMM. 7670

I. Fränz, *Über den Einfluß der dielektrischen Erhitzung auf die Quellfähigkeit von Roggen*. Behandlung von Roggenmehl im Hochfrequenzgenerator führt zu gleichmäßiger u. schneller Erwärmung; es erhöht die größte Quellfähigkeit nach kurzzeitiger Erhitzung auf 150°. Unters. derartiger bis auf 190° erhitzter Mehle auf Diastase, Phosphatase u. Viskosität läßt zwei gegeneinander wirkende Prozesse erkennen: Zerstörung der stärkeverflüssigenden Fermente, die zur Erhöhung der Quellfähigkeit führt, u. die beim Erhitzen allmählich einsetzende Dextrinierung, welche die Quellfähigkeit verringert. Da ersterer Prozeß von der erreichten Endtemp., letzterer von der Erhitzungsdauer abhängt, wird die Quellfähigkeit um so besser, in je kürzerer Zeit die krit. Temp. von 150° erreicht wird. An der verflüssigenden Wrkg. eines Zusatzes weniger erhitzten Mehles erkennt man die Notwendigkeit gleichmäßiger Erhitzung. Für die industrielle Herst. gut quellfähigen Rk.-Mehles wie auch für viele andere Prozesse, bei denen es auf schnelle u. gleichmäßige Erwärmung schlechter Wärmeleiter ankommt, ist daher die Hochfrequenz-Erwärmung ein bes. geeignetes Verfahren. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 92—97. Mai 1948. Berlin-Dahlem, Inst. für Ernährung u. Verpflegungswissenschaft.)  
THOMAS. 7670

Paul Pelshenke, *Grundsätzliche Fragen bei der heutigen Brot- und Gebäckherstellung*. Übersicht über die bei der Brot- u. Gebäckherst. vorzunehmenden Arbeiten, ihre Durchführung u. evtl. Abänderung den vorliegenden Rohstoffen entsprechend. Der Ausmahlungsgrad soll nicht so hoch getrieben werden, damit eine genügende Reinigung des Kornes stattfinden kann u. die Mehle nicht durch Bakterien u. Schimmelpilze

infiziert werden. Die anfallende Schälkleie könnte als Viehfutter Verwendung finden. Der Zusatz von Maismehl soll möglichst niedrig gehalten werden. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 111—14. Juni 1948. Detmold, Reichsanst. f. Getreideverarbeitung.)

GLIMM. 7674

**P. Pelshenke, Mehltypen und Brotsorten.** Durch die erhöhte Ausmahlung beim Brotgetreide, wobei noch für die Nährmittelherst. ein bedeutender Teil als Grieß gezogen wird, erhält das Backmehl einen noch höheren Geh. an Rohfaser. Infolgedessen ist die Lockerung schlecht, u. das Vol. beträgt bei Roggenbrot  $\frac{2}{3}$ , bei Weizenbrot ungefähr die Hälfte des Normalen. Die Lockerung der Brote ist vom Feinheitsgrad u. vom Fettgeh. der Mehle abhängig. (Getreide, Mehl, Brot 2. 81—82. Juni 1948.) GLIMM. 7674

**P. Pelshenke, Über Spezialbrote.** Vf. berichtet über die Anforderungen, die an Spezialbrote zu stellen sind. Sie müssen unter Verwendung von Mahlerzeugnissen des Brotgetreides, die einem besonderen Verarbeitungsgang unterworfen, oder aus Mahlerzeugnissen hergestellt werden, die nicht aus Brotgetreide herrühren. Verwendung von Rohstoffen, die sonst nicht üblich sind oder Benutzung eines besonderen Herstellungsverf. kann bei Spezialbroten anerkannt werden. Es muß ein höherer Wert des Brotes vorhanden sein, entweder durch kalorienreiche Zusätze oder durch medizin. Beimengungen. (Getreide, Mehl, Brot 2. 81. Juni 1948.) GLIMM. 7674

**Dilys James und Alice Crang, Das Enzymssystem und die Bräunung von Birnenkonserven.** Die Neigung geschnittener Birnen zur Bräunung hängt ab von ihrem Geh. an Catecholtannin. Dieser ist nicht nur eine Sorteneig., sondern hängt auch ab von dem Standorte u. der Lagerung der Frucht, sowie von dem Reifegrade. Die Bräunung wird hervorgerufen von der Tätigkeit einer Peroxydase u. eines organ. Peroxyds, welche eine Oxydase bilden, welche die Gerbstoffoxydation bewirkt. Die Oxydaseaktivität wächst bis zu Temp. von 150—160° F, weitere Temp.-Steigerung wirkt hemmend, bei 180 bis 187° F wird die Oxydase vollkommen inaktiviert. Hitzeinaktivierte Oxydase kann nicht wieder regeneriert werden. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton, Bristol 1948. 234—40.) GRIMME. 7688

**A. J. Ede und K. C. Hales, Die Physik des Trocknens in erhitzter Luft mit besonderer Berücksichtigung von Früchten und Gemüsen.** Ausführliche Unterss. über die physikal. Vorgänge bei der Heißlufttrocknung von Früchten u. Gemüsen mit zahlreichen Kurvenbildern u. Tabellen. (Dep. sci. ind. Res., Food Invest., spec. Rep. Nr. 53. 1—50. 1948. London, Dep. of Sci. and Ind. Res.) KRUSEN. 7690

**A. F. Lindner, Alkoholfreie Getränke.** Begriffsbest., Anforderungen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 253—56. Dez. 1948. München, Staatl.-chem. Unters.-Anst.) V. KRUEGER. 7706

**Clarence T. Mason und Lloyd A. Hall, Ein neuer eßbarer kolloider Pflanzengummi aus Leinsamenpreßkuchen.** Der Gummi konnte durch Extraktion der Preßkuchen mit NaCl-Lsg. von 60° dargestellt werden. Man setzt z. B. 100 g pulverisierten Preßkuchen unter dauerndem Rühren zu einer Lsg. von 20 g NaCl in 4 Liter W. von 60° zu u. stellt den  $p_H$ -Wert der Lsg. durch  $Na_2CO_3$  oder  $NaHCO_3$  auf 7,0—7,2 ein (genaue Einhaltung von Temp.,  $p_H$ -Wert u. W.-Menge ist sehr wichtig). Nach 20—30 Min. wird dekantiert, die Extraktion gegebenenfalls noch zweimal wiederholt, die vereinigten wss. Lsgg. zentrifugiert, mit Aktivkohle geklärt, gebleicht u. desodorisiert u. schließlich im Vakuum eingedampft. Die konz. Lsg. wird in das doppelte Vol. Alkohol (oder in ein andres nichtpolares, mit W. nicht mischbares Lösungsm.) gegossen, wobei der Gummi ausfällt. Er wird abfiltriert, mit A. gewaschen u. im Vakuum bei möglichst niedriger Temp. zu einem Pulver getrocknet. Dieses enthält Kohlehydrate, Glucoside u. hochmol. Proteine; die Analyse ergibt: 10—12% W., 5—6% Asche, 3—4% Total-N, 19—25% Proteine (= 6,25 N), N-freie Bestandteile 57—65%, reduzierende Zuckerarten (keine, hydrolysierbare Zuckerarten in Spuren, keine Rohfasern). Die Asche enthält 8,0—8,5%  $P_2O_5$  u. 0,75—1,0% Chloride, ihre 1%ig. Lsg. hat einen  $p_H$ -Wert von 8,7. Diese Gummart ist als Emulgator u. Verdickungsmittel für alle Zwecke in der Nahrungsmittel- u. Getränkeindustrie verwendbar, die Viscosität der 1%ig. Lsg. beträgt bei 25° 1,8—2,0 Cp. Der extrahierte Rückstand ist wie bisher als Futtermittel verwendbar; er enthält noch: 10,80(%) W., 37,10 Proteine, 9,95 Asche, 4,0 Rohfasern u. 24,85 N-freie Stoffe. 100 (Teile) Preßkuchen geben etwa 15—19 Gummi u. 55—60 Rückstand. (Food. Ind. 20. 112—13. März 1948. Tuskegee Inst., Alab., USA.) KALIX. 7742

**G. J. H. van den Broek, Untersuchung über die bakterientötende Wirkung der Aalräucherung.** Aus den sehr ausführlichen Unterss. läßt sich folgern: Infektionen durch Genuß geräucherter Aale können nur durch das Zusammenwirken zahlreicher Einfl. entstehen u. sind daher ziemlich selten. Die wichtigsten dieser Einfl. sind Paratyphusfälle in dem Erzeugungsgelände, verknüpft mit schlechten hygien. Bedingungen gegen Kriegsende u. Mangelhaftigkeit des Räucherens. Infektionen können vermieden werden,

wenn in Fällen einer Typhus- oder Paratyphusepidemie rechtzeitige Maßnahmen getroffen werden, um eine Verseuchung der Aale durch das Hafenwasser zu verhindern. (Centr. Inst. Voedingsonderzoek T. N. O., Utrecht Publ. Nr. 72. 1—119. 1948. Utrecht, Centraal Inst. voor Voedingsonderzoek.) WESLY. 7752

Claudio Antoniani und René Maria Cioffi, *Die Verringerung der Trypsinverdauung von Eiweiß in vitro von kältekonservierten Eiern*. Die Trypsinverdaulichkeit von Eiweiß in kalkkonservierten Eiern war gegenüber frischen Eiern um rund 95% verringert, bei durch Kälte konservierten Eiern betrug die Verdaulichkeitsabnahme ca. 80%, bei nach der Meth. von LESCARDI-EVERAERT konservierten Eiern ca. 70%. (Ann. Sperimentaz. agrar. [N. S.] 2. 397—405. 1948. Mailand. Kältevers.-Stat.) GRIMME. 7754

Antonije Hadzi-Antic, *Die Milchsäurestreptokokken und Degenerationserscheinungen im Säurewecker*. Verschied. Stämme der Säurewecker wurden auf ihre morpholog. u. physiolog. Eigg. hin untersucht. Degenerierte Kettenarten wurden durch einen Zusatz von 1—100 mg/100 cm<sup>3</sup> Kaliummetabisulfit regeneriert. Die Vakuummeth. der Brauwissenschaft von KOLBACH, WINDISCH u. SCHILD wurde für die milchbakteriolog. Praxis umgearbeitet, u. zur Best. der flüchtigen Säuren verwendet. Verss. ergaben, daß zwischen hetero- u. homofermentativen Milchsäurestreptokokken auf Grund der Bldg. von flüchtiger Säure keine Unterschiede bestehen. Mischkulturen mehrerer Stämme vermeiden die Degeneration von Milchsäurebakterien. (Milchwissenschaft 3. 260—62. Sept. 1948. Weißenstephan, Süddtsch. Versuchs- u. Forschungsanstalt f. Milchwirtschaft.) KORTE. 7756

Günther Heydt, *Möglichkeiten der stufenweisen Eindickung von Nährstofflösungen*. Besprechung des Dampfverbrauches bei den verschiedenartigen möglichen Arten der Einengung von enteiweißter Molke mit Zweistufen-Vakuumverdampfer, Trockenschrank, Zweiwalzentrockner u. Sprühturmtrockner u. Sprühwalzentrockners an Hand von 4 Beispielen. (Molkerei-Ztg. 2. 118. 10/4. 1948.; Sonderdruck Nr. 9/1948. 5 Seiten.) KUNZMANN. 7756

Jean Pien, *Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd in der Molkerei*. Die verschied. Ursachen für die mangelhafte Haltbarkeit der Milch beim Transport werden angeführt. Pasterisation allein genügt bei unsauber gewonnener Milch nicht, auch starke Abkühlung gewährt für längeren Transport keinen genügenden Schutz. Bei Verwendung von 1 bis 3 cm<sup>3</sup> 13 Vol.-%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Liter werden zwar die Vitamine in 36 Std. in ihrer Wirksamkeit vermindert u. Vitamin C wird fast völlig zerstört, dagegen wird die Bakterienwirksamkeit stark zurückgedrängt. Das zugesetzte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist bereits nach 10 Std. zu  $\frac{9}{10}$  verschwunden u. der Rest nach 20 Std. nicht mehr nachweisbar. Verss. an Kindern von 4 bis 24 Monaten zeigten eine gute Aufnahme der Milch, n. Gewichtszunahme u. bessere Assimilation als bei nicht behandelter Milch. (Ann. Falsificat. Fraudes 41. 178—83. April/Juni 1948.) GLIMM. 7756

J. Antonini und P. Creac'h, *Fabrikation und Zusammensetzung der einheimischen Butter aus Tschad*. Die Gewinnung der Milch u. die Butterei werden beschrieben. Die von den Eingeborenen gewonnene Butter ist sehr weich u. feucht, ranzig u. stark verunreinigt, während die in einer französ. Molkerei in Fort Lamy nach modernen Methoden gewonnene Butter der Analyse nach der europäischen gleichwertig ist. Wegen der geringen Haltbarkeit muß die Eingeborenenbutter auf offenem Feuer geschmolzen, abgeschäumt u. zur Desodorierung mit etwas Hirsemehl oder rohen Zwiebelscheiben geschmacklich verbessert werden. Das Butterschmalz soll geschmacklich einwandfrei sein u. wird vielfach exportiert. Die Prüfung von Verfälschungen durch Zusatz von Arachisöl, Sesamöl, Rinder- u. Hammeltalg usw. wird nach den Methoden von VALENTA u. CRISMER durchgeführt. Die in Tabellen angegebenen Analysenwerte u. Kennzahlen entsprechen denen von n. Butter. (Ann. Falsificat. Fraudes 41. 183—91. April/Juni 1948. Brazzaville et Fort-Lamy, Laboratoires des hôpitaux.) GLIMM. 7758

Nis Petersen, *Die Butterbehandlung im walzenlosen Butterfertiger*. (Vgl. Molkerei-Ztg. 2. [1948.] 333.) Ausführliche Beschreibung der Arbeit im walzenlosen Butterfertiger u. ihrer Besonderheiten. Die günstigsten Bedingungen sind noch nicht völlig klargelegt. (Molkerei-Ztg. 2. 369. 2/10. 1948.) v. GIZYCKI. 7758

Je. Runow und A. Sokolskaja, *Kombinierte Säuerung für Sowjetkäse*. Zur Herst. von Sowjetkäse dient eine kombinierte Säuerung (Kulturen milchsaurer Streptokokken u. Stäbchen). Vff. untersuchten die Eigg. dieser Mischkulturen bzgl. der Dauer der Säuerung, des Säuregrades, des mkr. Bildes, der Beständigkeit bei Verpflanzung u. des Geruchs u. Geschmacks des Käses. Bei Temp. von 45—50° entwickeln sich die milchsauren Stäbchen akt. u. bleiben bei wiederholter Verpflanzung in den Kulturen erhalten. Der Käse ist nach Geschmack u. Geruch zu 70% als extragut u. zu 30% als gut zu bezeichnen. (Молочная Промышленность [Milch-Ind.] 9. Nr. 9. 27—29. Sept. 1948. Inst. d. Käse-Ind.) R. Richter. 7760

Isaac Barshad, *Molybdängehalt von Weidepflanzen in Beziehung zu ihrer Giftigkeit für das Vieh*. Leguminosen auf Böden des San Joaquin Valley von Californien, auf denen Vieh schädlich beeinflußt wurde, enthielten stets abnorm hohe Beträge von Molybdän. Dort, wo die Krankheitserscheinungen am stärksten ausgeprägt waren, enthielten auch gewisse Nichtleguminosen tox. Mengen von Molybdän. Der Mo-Geh. der Pflanzen nimmt scheinbar mit ihrem Alter zu. Der Mo-Geh. der Böden ist an den Stellen, wo die Krankheit auftritt, nur wenig höher als der n., aber seine Löslichkeit ist relativ hoch, wofür zum Teil die Alkalinität dieser Böden verantwortlich ist. Die Leguminosen sind in der Lage, schädliche Mengen von Mo aus Böden aufzunehmen, die nur 1,5—5,0 Millionstel Teile an Gesamtmolybdän haben. Die größte Mo-Konz. wurde meist in den Blattscheiden u. den akt. wachsenden Pflanzenteilen gefunden. Verfüttern von trockenem Rauhfutter verhinderte die Schäden, denen das Vieh unterworfen war, wenn es frische Leguminosenbestände in den fraglichen Gebieten beweidete. Ein Überschuß an Mo in grünen Pflanzen ist zweifellos für junge Kälber, sicherlich auch für ältere Tiere schädlich, auch wenn die Pflanzen selbst in keiner Weise geschädigt waren. (Soil Sci. 66. 187—95. Sept. 1948. Univ. of California.) A. JACOB. 7782

W. O. Robinson und Glen Edgington, *Giftige Erscheinungen von Molybdän in der Vegetation*. Viehschädigungen treten auf, wenn im Grünfutter 20 oder mehr Teile je Million Mo enthalten waren: bei Alfalfaweiden wurden sie bereits bei einem Geh. von 10,3 Teilen Mo festgestellt. Die Pflanzen nehmen Mo unter alkal. Bodenbedingungen leicht auf, nur wenig dagegen unter sauren Bedingungen. Da molybdänreiche Pflanzen vielfach auch einen hohen Se-Geh. aufweisen, wird die Frage aufgeworfen, wieweit die Giftigkeit dieser Pflanzen auf ihren Geh. an Mo oder an Se zurückzuführen ist. Es wird eine Tab. über den Mo-Geh. einer Anzahl von Pflanzenproben wiedergegeben. (Soil Sci. 66. 197—98. Sept. 1948. U. S. Dep. of Agriculture.) A. JACOB. 7782

S. Orla-Jensen, A. na D. Orla-Jensen und Agnete Snog-Kjaer, *Biologische Untersuchungen bei der Silierung*. Bei der Silierung von Nahrungsmitteln, bes. pflanzlichen Futtermitteln ist die schnelle Erreichung eines genügend tiefen  $p_{\text{H}}$  durch Bakterien allein ohne jeden Zusatz zu unsicher u. meistens mit einer starken Wertminderung oder gar einem Verderben durch Bldg. unerwünschter flüchtiger Säuren verbunden. Eine schnelle Säuerung wird nach VIRTANEN durch  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. in USA. durch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  erreicht. Eine kräftige milchsäure Gärung kann durch Zugabe von Salz oder Zucker stark gefördert werden. Eine genügende Fl.-Menge ist für das anaerobe Wachstum der Milchsäurebakterien wichtig. Vff. halten einen Gesamt-Geh. von 10—20% Fl. für geboten. Vff. verwenden als guten Bakteriennährboden eine mit wenig Zuckerrübenmelasse (I) versetzte Molke, die einen für die Silierung genügenden Zuckergeh. aufweist. Zur Vermeidung einer buttersäuren Gärung soll das  $p_{\text{H}}$  schnell auf etwa 4 erniedrigt werden. Zur Erreichung dieses Zieles setzten Vff. der Nährflüssigkeit Mn-Salze zu, da in Ggw. von Mn die Streptobakterien etwa 10mal so schnell Milchsäure entwickeln wie ohne Mn-Zusatz. Das Optimum des Mn-Zusatzes lag bei 10 mg  $\text{MnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /Liter. Bei Anwesenheit von I kann jedoch auf den Zusatz von Mn verzichtet werden, da I an sich Mn-haltig ist. Zuckerreiches u. N-armes pflanzliches Material (Blätter von Weißkohl u. Zuckerrüben) läßt sich leicht silieren, zuckerarme u. N-reiche Substanz (Luzerne) dagegen schwer. Bei der milchsäuren Gärung ist auf Bldg. der d-Milchsäure zu achten, da die l-Form physiolog. nicht verwertet wird. Eine Silierung von trockenem Luzernepulver, dem soviel W. zugemischt wurde, bis der W.-Geh. der natürlichen Luzerne erreicht war, in Ggw. von Molken-I, mit insgesamt 3—4% Zucker, zeigte nach 5 Wochen bei 30° ein  $p_{\text{H}}$  von 3,7 u. als Säure nur Milchsäure neben Spuren von  $\text{NH}_3$  u. flüchtiger Säuren. Bei Verwendung frischer Luzerne war die Zus. wie oben. Ein Geh. von nur 2% Zucker reichte nicht aus, das  $p_{\text{H}}$  tief genug zu halten. Der größte Teil der Proben wurde beimpft mit einer reifen Kultur von Sbm. casei 303, einige blieben unbeimpft. Andere Proben wurden mit Bromat bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bzw. mit vorher gekochter Luzerne angesetzt. Sämtliche Proben wurden bei 30°, später bei 20° 5 Monate lang stehen gelassen. Bei allen Proben war  $p_{\text{H}}$  unter 4 gesunken. Bei den gekochten Proben war Bldg. von A. u. flüchtigen Säuren am geringsten. Die unbeimpften Proben zeigten höheren Geh. an flüchtigen Säuren als die beimpften. Buttersäure war bei allen Proben nicht gebildet worden. Dampfbehandlung der Luzerne, Bromat- u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Zusatz verhinderten den Eiweißabbau,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  verhinderte aber nicht die weitere Entw. von Milchsäure. Dasselbe war der Fall bei den unbeimpften Proben. Auch wurden 2 Großvers. mit je 400 kg angesetzt, einer davon nach VIRTANEN. Er zeigte Ansätze von Verdorbenheit, was Vff. der zu hohen Außentemp. zuschreiben. Der Vers. nach eigenem Verf. hatte gute Ergebnisse. Notwendig für das Gelingen sind Anwesenheit von Molke, Pasteurisierung u. Säuerung des Molken-I-Gemisches. Rübenblätter können in fein geschnittener Form auch ohne Molke siliert werden. Die der I anhaftenden

fremden aeroben u. anaeroben Bakterien werden bei guter Entw. der Milchsäurebakterien gehemmt. Bei der Silierung von Luzerne entwickeln sich Sbm. plantarum u. Sbm. casei schnell. Letztere wird später durch Pentose, bes. Arabinose vergärende Bakterien (Bbm. pentoaceticum) unwirksam gemacht, die Pektin, Hemicellulosen u. andere Pentosane der Luzerne verbrauchen. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., biol. Skr. 6. 1—14. 1948. Kopenhagen.) GRAU. 7782

E. G. V. Percival und A. G. Ross, *Colorimetrische Alginsäurebestimmung in Seegrasarten*. Eine krit. Nachprüfung der Meth. von DISCHE zur Alginsäurebest. durch Hydrolyse zu Uronsäure u. deren colorimetr. Best. mit Carbazol u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (J. biol. Chemistry 167. [1947.] 189) ergab deren gute Brauchbarkeit. Es wird jedoch empfohlen, die für 0,1 g Rohmaterial empfohlene Zugabe von 0,2 cm<sup>3</sup> 0,1%ig. Carbazollsg. (in A.) auf 0,3 cm<sup>3</sup> zu erhöhen. Die Meth. liefert gut reproduzierbare Werte in guter Übereinstimmung mit den Werten der Alginsäuretitation. (J. Soc. chem. Ind. 67. 420—21. Nov. 1948. King's Buildings, Edinburgh.) GRIMME. 7820

Constantin Pyriki, *Beitrag zur Zusammensetzung der Tabakarharze*. Der nach der Alkoholmeth. des Vf. (C. 1942. II. 2958) bestimmte Geh. an Harzen u. Wachsen in 14 oriental. Tabaksorten betrug 7,42—12,15%, die unverseifbaren KW-stoffe (C<sub>27</sub>H<sub>56</sub> u. C<sub>31</sub>H<sub>64</sub>), als „Wachse“ bezeichnet, waren zu 0,31—0,74%, im Mittel (i. M.) 0,49% des Tabaks vorhanden. Eine Trennung der vom Wachs befreiten Harze in „Weichharz (I) u. „Härtharz“ (II) erfolgte aus der Chlf.-Lsg. mittels PAe., worin I lösl. ist. Die Anteile an I u. II im Harz waren 57,87—79,26%, i. M. 68,87%, bzw. 21,25—42,13%, i. M. 31,25%, die weitere Zerlegung der I-Fraktion wurde mit 5%ig. Sodalsg. u. 5%ig. KOH vorgenommen. Aus den alk. Ausschüttelungen wurden durch Ansäuern u. anschließender Ac.-Extraktion 1,77—3,45%, i. M. 2,46% des I an freien Säuren u. 18,41—29,40%, i. M. 23,03% des I an anderen Säuren erfaßt. Behandlung beider Säuregruppen mit Pb-Acetat gab wenig (14,19 bzw. 19,50%) fällbare „β-Säuren“ u. viel (88,81 bzw. 80,50%) nicht fällbare „γ-Säuren“. Die bei der alk. Behandlung nicht erfaßbaren I-Anteile wurden nach der heißen Verseifung mit alkoh. KOH wieder nacheinander mit 5%ig. Sodalsg. u. 5%ig. KOH behandelt; hierbei gingen 25,11—40,56%, i. M. 32,50% in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 0,40—2,65%, i. M. 1,45% in KOH über, der angenehm arom. riechende Rest von 56,02—70,64%, i. M. 64,46% bestand aus Resenharzen u. äther. Ölen. Die sauren Anteile des Harzgemisches liegen wahrscheinlich als Lactone vor, sie zeigten nach Isolierung ausgesprochenen Isovaleriansäuregeruch. — Nach Verseifung der II-Fraktion, Ansäuern u. Ausäthern wurden folgende Anteile gefunden: in Sodalsg. übergegangen 32,38—43,18%, i. M. 36,37%, mit KOH ausschüttelbar 1,34—6,43%, i. M. 3,08%, ätherunlös. Braunstoffe 38,31—50,85%, i. M. 45,61%, davon in der angesäuerten wss. Lsg. ungelöst geblieben 15,87—27,30%, i. M. 22,91%, gelöst 16,46—27,05%, i. M. 22,70%, Resenharze u. äther. Öle 11,94—19,49%, i. M. 15,46%. Verh. der in die Sodalsg. übergegangenen Säurefraktion gegenüber Pb-Acetat: 16,08—39,40%, i. M. 27,59% fällbare „β-Säuren“ u. 60,60—83,92%, i. M. 72,41% nicht fällbare γ-Säuren. Die mit Pb-Acetat fällbaren Anteile der Braunstoffe betragen 64,76—80,77%, i. M. 71,93% (α-Tabakensäure), die nicht fällbaren Bestandteile waren nach Reinigung mit heißem A. weiß, kristallin. u. zeigten keinen einheitlichen F. (Tabakoresinol?). Die vereinigten Resene von I u. II wurden zur Abtrennung der äther. Öle der W.-Dampfdest. unterworfen, dabei wurden 5,82—15,48%, i. M. 9,58% = 0,289% des Tabaks an äther. Ölen gefunden. Die Menge der äther. Öle steigt mit der Qualität des Tabaks u. bedingt das Aroma des Rauches. Insgesamt bestanden 95,37% der Harze aus 57,75% Säuren u. 37,62% Unverseifbarem; von den Säuren waren 37,25% nichtfällbare γ-Säuren, 12,41% fällbare α-Säuren u. 8,09% fällbare β-Säuren. Die in KOH übergegangenen u. die ätherunlös. Anteile waren mengenmäßig nur gering. Vgl. mit den Ergebnissen anderer Autoren zeigen wenig Übereinstimmung. Zwei überseeische Zigarrentabake wurden gleichfalls untersucht, die Ergebnisse zeigten keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den Orienttabaken. (Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 88. 372—90., ausg. Aug. 1948. Dresden.) GRAU. 7836

W. Kopaczewski, *Physikalisch-chemische Untersuchung der Milch*. 1. Mitt. *Physikalisch-chemische Eigenschaften*. Durchgeführte Unterrs. an französ. u. marokkan. Frischmilchen, kondensierter Milch (gezuckert u. ungezuckert) u. Trockenmilch sind angeführt u. haben folgende Ergebnisse gezeitigt: D. 1,029—1,033; Gefrierpunkt —0,550 bis —0,560°; Refraktometer 1,345—1,347; Leitfähigkeit  $\times 10^{-4}$  42,0—47,4;  $\rho_H$  6,5—6,6; Tension 50,6—54,2; Viscosität 1,6—2,4. Das Ausflocken findet bei einem Säuregeh. von 0,5 bis 2% statt. Die Milch enthält hydrophile Kolloide. Der koll. Charakter unterliegt verschied. Einflüssen. Regulierende Kräfte treten in der Magermilch in Erscheinung. Auf die elektr. u. capillarelekt. Erscheinungen wird hingewiesen. Schaubilder u. Tabellen sowie Literaturangaben. (Lait 28. 113—41. März/April 1948.) GLIMM. 7856

**W. Kopaczewski**, *Physikalisch-chemische Untersuchung der Milch*. 2. Mitt. *Ausflockung der Milch und ihrer Bestandteile*. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach histor. Einleitung über die Ausflockung der Milch durch spontane Säuerung oder durch Labfällung werden Unterss. über D., Acidität, Ionenkonz., Oberflächenspannung, Viscosität, elektr. Ladung, Hydrationsgrad u. regelnde Capillar- u. Ionenkräfte angestellt u. die Ergebnisse tabellar. zusammengefügt. Vf. kommt zu folgenden Resultaten: Die Capillaranalyse liefert schwer zu deutende Werte. Ausflockung zeigt sich bei der Milch am Pluspol, bei Molke am Minuspol. Die reduzierende Kraft der Milch ist nicht nur auf den Reichtum an Mikroorganismen zurückzuführen, sie besitzt vielmehr eigene reduzierende Kraft in der Molke. Die notwendige Zeit, um eine Entfärbung der Farbindicatoren herbeizuführen, entspricht nicht der gemessenen Red.-Intensität. Die elektropositiven Kolloide verzögern die spontane Ausflockung der Milch mitunter 5 Tage, während die elektro-negativen ohne Einfl. sind, sie werden durch das Milchgel absorbiert. Sie bestätigen so die Änderung der elektropositiven Ladung des Kolloidalkomplexes der Milch nach der Ausflockung u. werden elektropositiv. Die Synärese des Milchgels im Verlauf der spontanen Ausflockung entwickelt sich weder durch die Farbcharge noch durch den Grad der Dispersion; vielleicht kann man es in Übereinstimmung bringen mit dem mycellären Hydrationsgrad der angewandten Farbstoffe. (Lait. 28. 237—56. Mai/Juni 1948.) GLIMM. 7856

**K. S. Rangappa**, *Kryoskopie und Lichtbrechungsvermögen der Milch*. Von frischen Einzel- u. Sammelmilchproben von 5 Rinderrassen (Sindhi, Crossbred, Sanival, Gir u. Tharparkar) u. von Murrah-Büffeln wurden D., Brechungsindex u. Gefrierpunkt bestimmt. Im Gegensatz zum Milchserum (C. 1948. I. 1223) wurde verständlicherweise in der Gesamtmilch keine Beziehung zwischen Gefrierpunktserniedrigung u. Brechungsindex gefunden. Dies ist erklärlich, da der Brechungsindex von allen nicht fetten festen Bestandteilen der Milch abhängt, während der Gefrierpunkt nur von den in echter Lsg. befindlichen Bestandteilen (Milchzucker, Mineralsalze) beeinflusst wird. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 207—09. Juni 1948. Bangalore, Indien, Ind. Inst. d. Wissensch., Biochem. Abt.) CARLS. 7856

**K. S. Rangappa**, *Beitrag der Hauptbestandteile der Milch zur Gesamt-Refraktion*. Um den Anteil aller Hauptbestandteile der Milch am Brechungsindex zu bestimmen wurden die Bestandteile der Reihe nach durch Methoden entfernt, die die Refraktion, der resultierenden Fl. nicht stören. So wurde Casein (I) durch Zugabe minimaler Mengen Lab (HANSEN) koaguliert u. durch Ultrafiltration oder Zentrifugieren abgetrennt. Sowohl bei der Ultrafiltration der Milch als auch des Milchserums werden Laktalbumin (II) u. -globulin (III) abgetrennt. II u. III haben den größten Refraktionsanteil, der größer ist als der von I. Zwischen dem Brechungsindex u. dem Laktosegeh. der Milch besteht kein linearer Zusammenhang. (Vgl. C. 1948. I. 1223 u. vorst. Ref.) (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 210—16. Juni 1948. Bangalore, Indien, Ind. Inst. d. Wissensch., Abt. f. Biochemie.) CARLS. 7856

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel usw.

**T. P. Hilditch**, *Neue Fortschritte in der Untersuchung der konstituierenden Säuren und Glyceride von natürlichen Fetten*. Überblick über die Fortschritte der Fettchemie. Citer. Betrachtungen über den Aufbau der natürlichen Glyceride nach den Regeln der „even (widest)“ bzw. der „random distribution“, wobei erstere Gesetzmäßigkeit angenähert für alle natürlichen pflanzlichen u. tier. Fette gilt bis auf die Milch- u. Depotfette der Landtiere, die der Regel von der „random distribution“ folgen; letztere wird als Sonderfall der „even distribution“ betrachtet. Aus dem Bereiche der method.-experimentellen Fortschritte werden behandelt die spektrophotometr. Best. höher ungesätt. Fettsäuren unmittelbar bzw. nach ihrer Isomerisierung (Konjuenisierung) mit Alkali in glykol. Lsg., die Fraktionierung der Gesamtfettsäuren durch vorgeschaltete Kristallisation aus Lsgg. bei tiefer Temp. als Verbesserung der bisher angewandten Meth. der frakt. Dest. der Methyl ester der Fettsäuren; die Tieftemp.-Kristallisation aus Lsg. ist auch auf die Fraktionierung der Glyceridgemische der Fette anwendbar (Beispiele). Es kann ein guter Überblick über Zus. u. Konst. der natürlichen Fette gegeben werden, wobei die experimentellen Befunde rechner. auszuwerten sind (Beispiele für tier. Depot- u. Milchfette, für pflanzliche Fette). Ausführungen über die Veresterung von Glycerin u. Fettsäuren in der Hitze mit geeigneten Katalysatoren (Sulfonsäuren, Zinnsalze usw.) sowie über die katalyt. Umesterung (Na-Methylat, -äthylat usw.); bei diesen Prozessen erfolgt im allgemeinen eine Glyceridbildung nach der Regel der „random distribution“ im Gegensatz zur „even distribution“ beim physiol.-chem.



enzymat. Aufbau der Glyceride. (Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] 5. 72—100. 1948. Liverpool, Univ.)  
TÄUFEL. 7870

M. Loncin, *Hydrierung von Fettstoffen*. Vf. gibt eine ausführl. Darst. der Fetthydrierung, wobei er seine Arbeit nach folgenden Gesichtspunkten gliedert: 1) Allg. Betrachtungen über den Chemismus der Fetthydrierung; 2) Theorie der Hydrierung; Faktoren, die die Hydrierung beeinflussen (Temp., Druck, Bewegung, Katalysator), therm. Phänomene bei der Hydrierung; 3) Darst. des Ni-Katalysators, Meth. der Darst. im Öl durch Anwendung von Ni-Formiat, das sich beim Erhitzen zersetzt; 4) Herst. u. Reinigung von H (Elektrolyse, Wassergas, Verfahren nach Bosch, Bamag u. a.); 5) Apparate für die Hydrierung (Gefäße mit u. ohne Rührvorrichtungen nach versch. Herstellern); 6) Technik der Hydrierung. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 3. 155—68. Okt. 1948. Inst. National des Industries de Fermentation.) R. KÖNIG. 7880

S. K. Chatterjee und H. N. Das-Gupta, *Untersuchungen an Ganges-Schlamm*. 2. Mitt. Seine Verwendung bei der Ölraffination. (1. vgl. C. 1948. E. 2854. Zur Aktivierung wurden 100 g Ganges-Schlamm (I) mit W. dick aufgeschlämmt, mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 cm<sup>3</sup> 1:1) versetzt u. 3—5 Std. strömender W.-Dampf hindurchgeleitet, säurefrei gewaschen, getrocknet u. gesiebt. Seine Adsorptionsfähigkeit für NaOH u. Essigsäure wurde bestimmt. Vff. bleichten mit dem aktivierten I Erdnuß-, Leinsamen-, Nim- (Margosa-) u. Leuchtöl bei 84—85°; die beste Bleichwrkg. erzielte aktiviertes bei 400° calciniertes I. Mit HCl behandeltes I bewirkt an verschied. Ölen durch Bleichung bei 84—85° eine gewisse Änderung der SZ. (ca. 0,6—3,1 weniger). Schon für Aktivierung verwendete H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konnte noch einmal für denselben Zweck benutzt werden. (J. Indian chem. Soc., ind. News Edit. 11. 103—04. 1948.)

WINGCHEN. 7886

T. P. Hilditch, *Die rationelle Prüfung trocknender Öle. Einige praktische Möglichkeiten in Hinblick auf das Leinöl*. Die technolog. Prüfung neuer unbekannter trocknender Öle sollte nicht in der bisher üblichen Weise, z. B. durch Best. der Trockenzeit, ausgeführt werden; denn eine hohe SZ. kann beispielsweise das Ergebnis fälschen. Zur richtigen Beurteilung eines Öles muß man seinen Geh. an Säuren der Typen: Linolen-, Linol-, Öl- u. Stearinsäure kennen u. sich ein Bild machen über die Art ihrer Vereinigung zum Triglycerid. Zur Lsg. der ersten Aufgabe dienen Bestimmungen von JZ. u. Rhodan-Z. in Verb. mit spektrophotometr. Methoden. Die 2. Frage wird durch fraktionierte Extraktion bzw. Kristallisation aus Aceton u. anderen Lösungsm. bei —40 bis —50° gelöst; man erhält einheitliche Glyceride, deren Zus. mit obigen Methoden ermittelt wird. Der %-Geh. an den verschied. Fettsäuretypen u. an den verschied. Glyceriden von *Perilla*-, *Conophor* (*Tetracarpidium*-), *Lein*-, *Lumbang*-, *Soja*-, *Kautschuksamen*-, *Nigersaat*-, *Sonnenblumen*-, *Saflor*-, *Sesam*-, *Mais*- u. *Baumwollsaatöl* werden tabellar. angegeben. Aus den Werten wird der Schluß gezogen, daß dann gut trocknende Öle vorliegen, wenn mindestens 65%, besser 70% der Gesamt-Fettsäuren dem polyethenoiden Typ (Linol- u. Linolensäure) angehören u. wenn fast alle Triglyceridmoll. 2 oder 3 Polyethenoidsäuren enthalten. Aus der Zus. der Öle entwickelt Vf. den Begriff der „*Trocknungs-Zahl*“ (*Quick drying index*): % Polyethenoidsäuren × % Linolensäure × 10<sup>-2</sup>; sie beträgt z. B. für *Perilla*- u. *Conophoröl* 50, für *Leinöl* 35, für *Sojaöl* 5 u. für *Sonnenblumen*-, *Sesam*-, *Mais*- u. *Baumwollsaatöl* 0. Tabellar. Übersicht über die *Ölausbeuten* an oben genannten Ölen aus ihren Saaten. — Zur Vermeidung des *Ranzigwerdens* von Ölen u. Ölsaaten das durch Zunahme der SZ. u. Nachlassen der Trockenfähigkeit gekennzeichnet ist, genügt es, die Saaten sofort nach der Ernte einige Std. auf ca. 100° zu erhitzen; hierbei wird die *Lipase*, die für das Ranzigwerden verantwortlich ist, zerstört. — Zukünftiges techn. Interesse dürften *Conophoröl* (JZ. 200), *Lumbang*- u. *Kautschuksaatöl* bieten. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 31. 1—24. Jan. 1948. Liverpool, Univ.) W. WOLFF. 7894

Horst Riethus (unter Mitarbeit von K. Täufel), *Zur Gewinnung von Öl aus Tabaksamen*. Tabaksamenöl wurde auf Verwendung als Speiseöl geprüft. Nach Trocknen u. Ausdreschen wurden bei 200 atü aus 40 kg Samen 9 Liter Öl gepreßt u. die chem. Daten bestimmt. Der Geh. des Preßrückstandes an Fett u. Rohprotein kam dem des Sonnenblumenpreßkuchens nahe. Nicotin war in Öl u. Preßrückstand nicht nachzuweisen. Bei der Best. der Peroxyde nach LEA herangezogen, ergaben sich keine Unterschiede gegenüber anderen Fetten u. Ölen. Ein besonderes Verf. zur Reinigung, Klärung u. Entsäuerung wird beschrieben. Die Verwendungsmöglichkeit als Speiseöl wurde durch Verabreichung von Bratkartoffeln an Vers.-Personen eindeutig bestätigt, so daß die relativ leichte Ernte der Tabaksamen zur Ölgewinnung sehr vorteilhaft erscheint. (Natur u. Nahrung B. 2. 78—79. Aug. 1948. Potsdam-Rehrücke, Inst. für Ernährung- u. Verpflegungswiss.)

v. GIZCKI. 7894

John Holmberg, *Eine analytische Studie des Seifekochens*. Beim Seifekochen wird nach der Verseifung zunächst in gekörnte Seife u. Ablauge u. dann die gekörnte Seife durch Wassern in Feinseife u. Schwärze (nigre) getrennt. Es wird nun durch einen sorgsamem Analysengang der Verbleib der einzelnen Fettsäuren in den verschied. Phasen verfolgt. Die Seifen der Fettsäuren bis C<sub>16</sub> werden bevorzugt in den Ablaugen u. Schwärzen, die mit C<sub>18</sub> u. mehr in den Seifenfraktionen gefunden. Es wurden folgende Trennweisen angewandt: 1) *Seife vor dem Aussalzen*. Die Säuren werden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Freiheit gesetzt mit H<sub>2</sub>O- destilliert (Spur von Capronsäure) etwas Capryl- u. Vaprin säure; dann wurde die nicht flüchtige Säure 10× mit Ae. bei -40° umkristallisiert, das Unlösliche 10× mit Ae. bei -20° getrennt, unlösl. A., lösl. B, das Lösliche der 1. Ac.-Fraktion wird 10× mit Aceton umkristallisiert, unlösl. Fraktion C, lösl. Fraktion D. In den einzelnen Fraktionen wurden die Oxysäuren durch Extraktion mit PAe. entfernt, dann wurden die Methyl ester hergestellt, wobei Harzsäuren nicht verestert werden. Die Ester werden fraktioniert dest. u. in jeder Fraktion SZ. u. JZ. bestimmt. 2) *Säuren in der Ablauge*. Auch hier nach dem Ansäuern zunächst Abtrennung der flüchtigen Säuren durch W.-Dampfdestillation. Der Rückstand wird mit Ae. von Fettsäuren befreit u. dann werden Harz- u. Oxysäuren durch PAe. fraktioniert. Weiter Aufarbeitung durch Esterfraktionierung. 3) *Seifen nach dem Aussalzen*. Hier erfolgt zuerst Abtrennung der Oxysäuren, dann Verestern der Fettsäuren u. Abtrennung der Harzsäuren. Die Ester bis C<sub>14</sub> werden fraktioniert destilliert, die höheren fraktioniert kristallisiert. 4. *Feinseifen*. Wie bei 3, jedoch werden die Ester der Säuren über C<sub>14</sub> zunächst mit Ae. bei -50° (10×) umkristallisiert u. die lösl. Fraktion nochmals bei -65° 10× mit Aceton zerlegt u. erst dann weiter getrennt. 5. Die Säuren in der Schwärze wird bei 4 aufgearbeitet. Die erhaltenen Werte sind in Tabellen zusammengestellt. Die Genauigkeit der Werte für die einzelnen Säuren (Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myritin-, Palmitin-, Stearin-, Arachidin-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Öl-, Linol-, Linolen-Säure, ungesätt. Säuren mit C<sub>20</sub> u. C<sub>30</sub>, Oxy- u. Harzsäuren) beträgt in allen Fällen unter ±0,5%. (Svensk. kem. Tidskr. 60. 267—81. Dez. 1948. Äppelvikens, Schweden, Forschungslabor. LKB.) JÜRGEN SCHMIDT. 7910

K. M. Brobst, *Wasserbestimmung in Lecithin und Sojabohnenrohöl*. Nach Vers. des Vf. versagen bei Lecithin u. Sojabohnenöl die üblichen Methoden zur Best. von W. (direkte Trocknung bzw. Dest. mit Toluol) infolge unerwünschter Bldg. von dampfförmigen Zers.-Produkten Gute Ergebnisse wurden mit der galvanometr. Titrationsmeth. von KARL FISCHER erzielt. Die Genauigkeitsgrenze liegt zwischen 0,4 u. 0,9 % des Gesamtwassergehaltes. Die Meth. ist auch anwendbar bei Maisöl u. Hexan-Sojaölgemischen. (Analytic. Chem. 20. 939—41. Okt. 1948. Decatur, Ill.) GRIMME. 7932

Ralph T. Holman und Lennart Hagdahl, *Verdrängungsanalyse bei Lipiden. Vorbereitende Studien mit normalen gesättigten Fettsäuren*. Zur weiteren Ausgestaltung der im Schrifttum angegebenen, aber noch nicht befriedigenden Trennung von Fettsäuregemischen auf dem Wege der Chromatographie werden Vers. nach dem Verf. der Verdrängungsanalyse mit gesätt. Fettsäuren in kombinierter Filterschicht (Carboraffin Supra + Hyflo Super bel im Verhältnis 1:1 als Adsorbentien) u. Cetyl-Pyrridoniumchlorid sowie Pikrinsäure (besser als ersteres) als Verdrängungsmittel durchgeführt; die Fettsäuregemische (aus Stearin-, Palmitin-, Myristin- u. Laurinsäure) werden in abs. alkohol. Lsg. chromatographiert. Das Ergebnis der Verdrängung wird refraktomet. (bzw. spektrometr. bei konj. ungesätt. Fettsäuren) verfolgt. Die Vers. lehren, daß die Verdrängungsanalyse nach dem jetzigen Stand qualitativ u. quantitativ noch unbefriedigend ist, daß aber der weitere Ausbau ein wertvolles analyt. Hilfsmittel auf dieser Grundlage erwarten läßt. (Arch. Biochemistry 17. 301—10. Mai 1948. Uppsala, Schweden, Univ., Biochem. Institut.) TÄUFEL. 7936

## XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

A. Wacek und G. Eisner *Über die Aufnahme gebundenen Phenols durch Fichtenholz*. Aus stark verd. Lsgg. (Xylol) war eine weitgehende Phenolaufnahme nicht erzielbar. In Aufschlußvers. mit unverd. Phenol konnten Vf. eine Bindung von etwa 0,22 g Phenol durch 1 g Holz erzielen, wobei die Erhöhung der Temp. von 80° auf 120° einen wesentlich größeren Einfl. hatte als eine weitere Erhöhung auf 160°. Die optimale Bindung war nach 2 Std. u. Zusatz von 1,34 cm<sup>3</sup> HCl erreicht; doch zeigte sich bei einer weiteren Erhöhung des HCl-Zusatzes, daß bei gleicher Phenolaufnahme ein größerer Anteil des entstandenen *Phenollignins* ätherlösl. war. Methodik wird im Einzelnen beschrieben. (Mh. Chem. 79. 564—69. Dez. 1948; S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-

naturwiss. Kl., Abt. IIb. 157. 564—69. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor., Organ. Abt. u. Abt. f. Chemie des Holzes.) BASFELD. 7952

Iwo R. W. Lominski und S. A. Hutchison, *Eine sichere Technik des differenzierten Färbens von lignifizierten Zellwänden*. Eine gelbe Färbung von lignifizierten Zellwänden wird nach 30—60 Sek. erreicht durch eine gesätt. Lsg. von Benzidin in Eisessig, während Zellwände, die nur Cellulose, Cutin oder Suberin enthalten, farblos bleiben. Die Gewebe können tagelang in der Lsg. liegen bleiben. Die Färbung wird nicht durch A., Xylol oder Licht zerstört. (Nature [London] 162. 415. 11/9. 1948. Glasgow, Univ., Dep. of Bacteriol. and Dep. of Botany.) WERGIN. 8002

### XVIIIb. Textilfasern.

L. Peters, *Die Rheologie in der Textilindustrie*. Bericht über eine Diskussionstagung am 19. u. 20. März 1948 über die rheolog. Eigg. von Textilmaterialien. Es werden Arbeiten von D. R. COX, R. MORIDITH, W. E. MORTON u. F. PERMANIER, H. J. WOODS, R. R. MUKHERJE, M. K. SEN, L. PETERS u. I. B. SPEAKMANN, L. ROSE u. J. D. GRIFFITH u. F. S. WARBURTON diskutiert, über die im Journal of the Textile Institute berichtet wird. (Nature [London] 161. 737. 8/5. 1948.) UMSTÄTTER. 8022

José M. Brignoni, *Oberflächenaktive Verbindungen und ihre Anwendungen in der Textilindustrie*. Vff. bringen eine chronolog. Übersicht über die Entw. der capillarakt. Mittel sowie Angaben über Zus., Klassifizierung u. Anwendungsmöglichkeiten in den verschied. Industriezweigen. Die Vorzüge dieser Mittel, in denen sich polare Hydrophile Gruppen mit unpolaren hydrophoben Gruppen die Waage halten, sind Verträglichkeit gegen kalkhaltiges W., bis zu  $p_H$  10, teils auch Wirksamkeit in saurem Medium von  $p_H$  1—8. Als Meßmethoden der Oberflächenspannung werden die Tropfenzählmeth. (Stalagmometer) u. das Standard-Verf. von DRAVES (AATCC) angewandt, wobei die Sekundenzahl bestimmt wird, die bis zum Untersinken eines 5 g schweren Zeugstückes in einer Lsg. bestimmter Konz. u. Temp. (40°) vergeht. (Quim. ind. [Montevideo] 1. 325—33. April 1948.) ZELLNER. 8028

P. H. Hermans, *Einige allgemeine Gesichtspunkte und Ergebnisse der neuzeitlichen Faseruntersuchung*. Vor dem 2. Weltkrieg tauchen neben den Spinnstoffen auf Cellulosebasis neue, aus anderen Rohstoffen, wie Casein, Sojabohnen, Protein, Hühnereiweiß, hergestellte Fasern auf. Daneben sind auch Spinnstoffe voll synthet. hergestellt worden, wie Nylon. Abgesehen von Metallfaden- u. Glasgespinnst stellen alle Spinnstoffe organ. makromolar. Systeme von langen Kettenmoll. dar. Die Spinnstoffstruktur ist gekennzeichnet durch die (fast) parallele Zusammenfügung von (fast) linear gereckten Kettenmoll. zu einem Ganzen. Die Verf. zur Kunstspinnstoffherst. gehen von Moll. aus, die bereits polare Gruppen enthalten. Da die Kohäsionskräfte hier viel größer als bei den KW-stoffen sind, ist es meist nicht möglich, die Moll. durch Recken einer amorphen u. isotropen festenen M. zu einer geordneten Faser zu richten. Die Moll. der Nylonfäden werden durch Kaltreckung parallel gerichtet. Polyamide sind Bastarde einer Paraffin- u. Polypeptidkette. In der amorphen M. sind die stark polaren CO-NH-Gruppen von Paraffinresten umgeben. Im Nylogitter befinden sich abwechselnd Paraffinketten u. Lagen von polaren CO-NH-Gruppen mit starkem gegenseitigem Zusammenhang. Methyliert man die NH'-Gruppen u. schwächt man auf diese Weise die Polarität, so erhält man elast., kautschukartige Stoffe. Eine Zeichnung veranschaulicht die Zusammenfügung fast paralleler Ketten zu einem aus kristallinen u. amorphen Gebilden bestehenden Komplex, in dem die W.-Moll. in die amorphen Gebiete dringen u. ein homogenes Syst. mit der Cellulose bilden. Dieses Verhalten des W. gilt für Cellulose, Wolle, Nylon u. andere Fasern. Zwischen der Fähigkeit zur W.-Aufnahme u. der D. besteht eine Beziehung, woraus man den Geh. an krist. Stoff in natürlichen u. künstlichen Fasern auf 60—70% u. 20—40% schätzen kann. Diese Werte stimmen mit den nach anderen Verf. gefundenen Zahlen überein. Das W. bewirkt die Geschmeidigkeit u. Biagsamkeit der Faser, weil es die starke Kohäsion in den amorphen Gebieten vermindert; es wirkt also als Weichmacher. Außerdem ist die Wasseradsorption wichtig für den Wärmehaushalt der Faser. Für Faserstoffe mit niedrigem Mol.-Gew. ist die Röntgenunters. der Kristallstruktur von Bedeutung; sie gibt Aufschluß über die Anordnung der Mikrokristalle in der Faser u. über die Größe der kristallinen Gebiete. Neuerdings ist eine quantitative Best. der Intensitätsverhältnisse der Interferenzen u. der diffusen „Untergrundschwärzung“ ausgeführt worden; daraus lassen sich Schlüsse über den Anteil an kristallinen Stoffen ziehen. (Chem. Weekbl. 44. 2—7. 3/1. 1948.) WESLY. 8040

Gösta Lindeberg, *Zugfestigkeit und chemische Zusammensetzung der Mittellamelle von Flachsfasern*. Da bei mit heißem W. behandelten Flachsfasern die Festigkeit der

interzellularen Zwischensubstanz, der sogenannten Mittellamelle, viel geringer als die der eigentlichen Fasern ist, so stellt bei Versuchslängen oberhalb der Elementarfaserslänge die Naßfestigkeit in erster Linie ein Maß für die Reißfestigkeit der Mittellamelle dar. Werden die Proben vor der Festigkeitsprüfung mit verschied. Chemikalien behandelt, so kann die Festigkeit der Interzellularsubstanz in drei ganz bestimmten Stufen bis auf Null herabgesetzt werden. Die 1. Stufe wird erreicht durch Behandlung mit Lösungsm. für Pektin (verd.  $\text{NH}_4$ -Oxalat- oder Kaliumhexametaphosphat-Lsg.), die 2. durch solche für Lignin (Wechselbehandlung mit  $\text{ClO}_2$  u.  $\text{KHSO}_3$ ), die 3. durch verd. Alkali-Lsg., so daß mithin die Mittellamelle der Flachsfaser verschied. miteinander verbundene Systeme enthält, die neben Lignin u. Pektin noch eine in Oxalaten unlösl., alkalilösl. Komponente enthalten, so daß bei Entfernung aller Zwischensubstanz durch alkalihaltige Lösungsm. für Pektine u. Lignine die Reißlänge der Faserproben erwartungsgemäß auf 0 absinkt. (Experientia [Basel 4. 476—77. 15/12. 1948. Dalsjöfors, Schweden, Labor. of Almedahl-Dalsjöp.) WALTER SCHULZE. 8050

Joel Lindberg und Nils Gralén, *Einfluß einiger Antischumpfbehandlungen auf die Reibung zwischen Wollfasern*. Zur Messung der Reibung zwischen 2 Fasern wurde ein neues Gerät entwickelt. 2 Fasern werden verzwirnt (wenige Drehungen [n]) u. die 4 Faserenden mit gleichen Kräften  $P_1$  belastet. Die Belastung am einen Faserende wird bis zum Abgleiten der Fasern erhöht (Kraft  $P_2$ ). Es gilt dann folgende Beziehung:

$$\text{für den Reibungskoeff. } \mu \text{ (}\beta = \text{Winkel zwischen den beiden Fasern)} \quad \mu = \frac{\ln P_2/P_1}{\beta \pi \cdot n}$$

Man kann die Reibung in u. gegen die Schuppenrichtung messen, da der Apparat symm. aufgebaut ist. Untersucht wurde der Einfl. von Behandlungen mit Na-Hypochlorit bei  $p_{\text{H}} 1$  u. alkohol. KOH, wobei eine Zunahme der  $\mu$ -Werte gefunden wurde. Chloren verringert die Differenz zwischen den Reibungen in bzw. gegen Schuppenrichtung, während alkohol. KOH ohne Einfl. auf diesen Unterschied ist. Ferner verursacht Chloren eine beträchtliche Zunahme der Reibung nach einigen Abgleitungen im App., u. die Differenz in den beiden Richtungen verschwindet. Das Nichtfilzen beruht auf der Aufhebung der Reibungsunterschiede in den beiden Richtungen. Die Behandlung mit alkohol. KOH erhöht zwar die Reibung, ohne den richtungsabhängigen Unterschied zu eliminieren. (Natura [London] 162. 112—13. 17/7. 1948. Gothenburg, Schweden, Inst. Textilforsch.) ZAHN. 8060

## XIX. Brennstoffe Erdöl. Mineralöle.

H. Brusset, *Die kolloidale Struktur der Kohlen. (Streuung der Röntgenstrahlen bei kleinen Winkeln.)* Neben verbreiterten DEBYE-Interferenzen geben die verschied. Kohlenarten (Anthrazit, Steinkohle, Lignit) eine diffuse Streustrahlung bei kleinen Winkeln. Von anderer Seite war beobachtet worden, daß das Intensitätsmaximum der diffusen Streustrahlung nicht zentral gelagert ist u. daß deren Intensität nicht gleichmäßig vom Zentrum aus abnimmt, u. daß sie die Form eines Ringes von kleinem Durchmesser hat. Diese diffuse Streustrahlung deutet auf das Vorhandensein von Bereichen verschied. Größe hin mit einem mittleren Radius von etwa  $50 \text{ \AA}$ ; wobei diese Bereiche eine Elektronendichte besitzen, die verschied. ist von der sie umgebenden Substanz. Die schwache Intensität der zentralen diffusen Streustrahlung entspricht einer geringen Differenz der Elektronendichte zwischen diesen Bereichen u. dem sie umgebenden Stoff. Es läßt sich daraus schließen, daß die Kohle aus Mizellen von Kohlesubstanz gebildet wird, deren Elektronendichte etwas verschied. ist von der sie umgebenden Substanz. Behandelt man Lignit mit einem organ. Lösungsm., so erhält man vor u. nach dieser Behandlung die gleiche  $\log J/f(e^2)$ -Kurve; die absolut. Intensitäten der Streustrahlung sind jedoch nach der Behandlung wesentlich höher. Man kann hieraus schließen, daß der Bitumen des Lignits intermizellar ist, da das Verschwinden des Bitumens den Unterschied der Elektronendichte zwischen der Mizelle u. der umgebenden Substanz erhöht, ohne jedoch die Größe zu ändern. Kombiniert man die experimentellen Ergebnisse der Kleinwinkelaufnahmen von natürlichen Kohlen vor u. nach verschied. Behandlungen (Trocknung, Verkokung, Einw. von Lösungsmitteln) mit denen, die man mit den aus den Kohlen extrahierten Huminsubstanzen erhält, dann ergibt sich das folgende Bild: die Struktur des Zementes, der die vegetabil. Bruchstücke umschließt, ist amorph glasig; in dem Maße nun, wie weit der Kohlungsprozeß der Rückstände fortgeschritten ist, nähert oder entfernt sich die Struktur dieser Überreste der des glasigen Zements. Über die gegenseitige Anordnung der Kristallite u. der mizellaren Substanz wird ausführlich berichtet. (Bull. Soc. chim. Belgique 57. 373—80. Sept. 1948. Paris, Faculté des Sciences, Labor. de chimie générale.) GOTTFRIED. 8120

**Torsten Widell**, *Thermische Untersuchungen bei der Holzverkohlung*. Vf. skizziert zunächst den Rk.-Verlauf bei der Holzverkohlung, der sowohl von der von außen zugeführten Wärme als auch von endothermen u. exothermen Prozessen während der Verkohlung bestimmt wird. Nach einem Überblick über diese therm. Unterss. betreffende frühere Arbeiten beschreibt Vf. eine Vers.-Anordnung, bei der vor allem auf eine exakte Temp.-Messung geachtet wird. Die Verss. werden mit zylind. Körpern durchgeführt, die von innen u. außen elektr. erhitzt werden. Die größte Anzahl von Messungen wird an Kiefernholz durchgeführt, aber auch norweg. Fichte, Birke, Buche u. Espe werden untersucht. Ausgehend von der Differentialgleichung für ungleichmäßige Wärmeleitfähigkeit sind Berechnungen der therm. Effekte aus den Temp.-Messungen möglich, die in zahlreichen Kurven wiedergegeben werden. Nach den Verss. findet eine geringe endotherme Rk. bei 80° statt, beim weiteren Erhitzen auf 250° tritt wieder ein endothermer Effekt auf, der jedoch nur dem Entweichen der Feuchtigkeit im Holz mit ca. 10% Feuchte) zuzuschreiben ist. Über 250° beginnt eine exotherme Rk. (bei ca. 300—400°) mit sehr geringer Rk.-Geschwindigkeit; bei schnellerem Erhitzen jedoch, wenn genügend Zeit für die Rk. fehlt, entwickelt sich die exotherme Wärme bei höheren Temp., d. h. diese exotherme Rk. wird zu höheren Temp. hin verschoben. Nach diesen Messungen läßt sich eine allg. Kurve für den therm. Prozeß, d. h. für die verbrauchte Wärmemenge u. die während der Verkohlung frei werdende, angeben. (Ing. Vetensk. Akad., Handl. 1948. Nr. 199. 1—35. Acta polytechn. [Stockholm], Chem. includ. Metallurgy Ser. 1. Nr. 6. 1—35. 1949. Stockholm, Royal Swedish Acad. of Engineering Sciences.) JÄGER. 8140

**Walther Wunsch**, *Koksofengas als Energieträger und Rohstoff*. Überblick über die Verwendung des Koksofengases. (Bergbau-Arch. 9. 105—13. 1948. Essen.)

WÜRZ. 8156

**M. Maccormac**, *Herstellung von Spitzengas durch Teilverbrennung von Öl*. Die Gas Light & Coke Co. hat eine eigene Arbeitsweise zur Herst. von Spitzengas durch Ölvergasung ausgearbeitet. Nach Besprechung der Verbrennungsverhältnisse bei KW-stoffen u. dem Einfl. des Drucks auf Zündbereich u. Zündtemp. wird die Vers.-Anlage beschrieben. Einfl. des Verhältnisses Luft:Öl u. der Vorwärmung auf die Ergebnisse. Brennkennwerte des Gases, das trotz Abweichungen von den n. Werten brauchbar ist. Teer- u. Gaswasseranfall. Wärmebilanz des Prozesses. (Gas J. 254 (100). 485—88. 2/6. 1948.) F. SCHUSTER. 8160

**P. Bouyeure**, *Teere, Teerrückstände und Paraffine und ihre Gefahren*. Schädliche Bestandteile der verwickelten Gemische aus organ. Verbindungen. Schadensmöglichkeiten bis zum Auftreten von Krebs. Möglichkeit, durch Qualitätsfestlegungen die Schädlichkeit zu beseitigen oder zu verringern. (Chim. et Ind. 59. 87—89. Jan. 1948.) F. SCHUSTER. 8176

**Zdzisław Pazdro**, *Die Ölschiefer der Karpaten*. Angaben über allg. Ölschiefervork. über jene in den Karpaten u. über ein Analysenergebnis (2 weitere von der Redaktion der Zeitschrift). Die karpat. Ölschieferschichten von 15—50 m Mächtigkeit steigen östlich bis auf 250 m an. (Nafta [Kraków] 4. 161—64. Mai 1948.)

V. WILPERF. 8180

**Herman W. Zabel**, *Die Zukunft der erdölchemischen Industrie, der Industrie der „Petrochemicals“*. Darlegung der wirtschaftlichen Aussichten u. voraussichtlichen Entw. der Erdöl-Industrie. Von den zur Behebung der Brennstoffnot möglichen Lsgg. werden erörtert Rohöleinfuhr aus Mittel-Ost u. den Cariben, CO-Hydrierung, Kohlehydrierung u. Ölschieferschmelzung. Aliph. Verb. wären auch herstellbar in geringem Umfange durch Holzdest., dann durch Gärung, die vor Aufbau der erdölchem. Industrie 85%, 1945 nur 28% dieser Verb. lieferte, u. aus Acetylen. (Chem. Industries 62. 390—93. März 1948.) F. HEINRICH. 8186

**B. de Borde**, *Die Legierungen des Nickels in einer großen chemischen Industrie: der Petroleumindustrie*. Ausführliche Darst. der in der Petroleum-Industrie auftretenden Korrosionsprobleme u. des Verhaltens von weichen Stählen, 18-8-Stählen ohne u. mit Mo sowie von Monel u. Inconel gegenüber den verschiedenen Beanspruchungen. Nutzen besonderen Oberflächen-Schutzes. (Rev. du Nickel 14. 51—64. Juli/Aug./Sept. 1948.) WERNER. 8186

**J. Ostaszewski und A. Waliduda**, *Brenner für Erdgas zu häuslicher (eigenwirtschaftlicher) Nutzung*. Im Anschluß an die früher beschriebenen Brenner Nr. 3, 4 u. 7 wird der Brenner „2 U“ von OSTASZEWSKI abgebildet u. die Wrkg. der Regulierung des Durchzuges u. der Luftzufuhr, sowie der Schamotteziegel u. der Schamottegitter, an denen das Gas vorüberstreicht, tabellar. beschrieben. Die Außentemp. der Öfen betrug nach Verbrennen von 5 m<sup>3</sup> Gas bereits 80° u. stieg nach der Abdrosselung der Gaszufuhr noch im Verlauf einer weiteren 1/2 Std. an. — Es werden 3 transportable Öfen

(„B“, „K“ u. „J.O.“), aus Blech erbaut, beschrieben u. diese, sowie 7 weitere (zum Teil Modifikationen) teils unter Verwendung der neuen Brenner (3, 4, 7, „2 U“), teils unter Verwendung älterer, auf ihre Leistungsfähigkeit geprüft. Die neuen Brenner, bes. „2 U“, brachten geringere Kaminverluste in ruhenden Öfen mit sich als die älteren Brenner; der Unterbrecher wurde wegen Montage-schwierigkeiten fallen gelassen. Die therm. Leistungsfähigkeit der transportablen Öfen u. die Verbrennung befriedigten höhere Ansprüche; Beschädigungen durch den Gebrauch wurden nicht beobachtet. — Bei der Prüfung von Küchenbrennern erwiesen sich die Brenner Nr. 11 u. bes. Nr. 3 als weit geeigneter als die alten Brenner. — Im ganzen wurden 12 Gasöfen- u. 12 Küchenofenbrenner geprüft, dazu 4 Spezialöfen für Zimmer- u. 10 Öfen für Heizplattenheizung. Es ergab sich (im Laufe der Gesamtunters.) daß die Brenner zwar eine wirtschaftlichere Nutzung der Erdgasheizung zur Folge hatten, jedoch die wirtschaftliche Nutzung der Raumheizung dadurch allein nicht gelöst wurde. Diese wird erst durch Anwendung von Feuerziegeln, Durchzugklappen, sowie Verengerungen der Ausfuhrwege erreicht. Mit den neuen Brennern konnte die Raumheizung um 15, die Küchenheizung um über 50% wirtschaftlicher gestaltet werden, wobei Eisenöfen eine Effektivität von 90, Heizplatten eine solche von 60% aufwiesen. (Nafta [Kraków] 4. 174—77. Mai. 215—18. Juni. 252—55. Juli/Aug. 1948. Naphtha-Inst.) v. WILPERT. 8186

Roman Glaser, *Analysen typischer polnischer Rohöle unter besonderer Berücksichtigung der in ihnen enthaltenen Bestandteile an (Schmier-)Ölen*. Es wurden 8 Rohöle analysiert, u. zwar nach dem Verf. von PÖLL (C. 1932. II. 1869), welches 4 Fraktionen grundsätzlich trennt: Ölteile, Rohharze, Rohasphalt, fester Asphalt; ferner nach einer Abänderung dieses Verf., das jedoch (nach Beleg-Analyse) fast genau dieselben Ergebnisse liefert. Der Paraffingeh. wurde nach HOLDE (im Crackrest) u. nach einer Abänderung (im Öl) bestimmt. Analyseergebnisse in einer Tabelle. (Nafta [Kraków] 4. 189—93. Mai 1948. Naphtha-Inst.) v. WILPERT. 8192

W. W. Kraft, *Vakuumdestillation von Erdölrückständen*. Die nicht dem Hochvakuum der Laborverss. vergleichbare Vacuumdest. der Erdölraffinerien bezweckt die Aufarbeitung des Topprückstandes zu den verschied. (meistens 3—5) Schmierölschnitten bei gleichzeitiger Gewinnung eines für Straßenbauzwecke noch brauchbaren Asphaltückstandes, d. h. es soll ein vorzeitiges Cracken der schweren KW-stoffe unter gleichzeitiger Koksblgd. vermieden werden. Vf. bespricht die Anwendung der Dest. unter vermindertem Druck (50—80 mm Hg) in der Erdölindustrie u. gibt einen Überblick über den diesbezüglichen gegenwärtigen Stand. Über Bau, Fahrweise, Belastbarkeit u. Wirkungsgrad solcher Vacuumanlagen wird berichtet und die Grenze des Anpassungsvermögens bestehender Anlagen an die verschied. Ausgangsrohöle bzw. deren bereits abgetoppte Zwischenprodd. beleuchtet. Es werden Möglichkeiten aufgezeigt, um bei der Konstruktion u. Erstellung von Neubauten sowohl die ganze Anlage, sei es als einfache Vacuumdest., sei es als Vacuumfraktionieranlage, als auch deren wichtigste Einzelteile (Röhrenofen, Vacuumkolonne ohne u. mit seitlicher Abtreibe- u. Fraktionierkolonne, Kondensatoren u. Vacuumerzeugung) hinsichtlich größtmöglicher Wirtschaftlichkeit berechnen zu können. (Ind. Engng. Chem. 40. 807—19. Mai 1948. New York, N. Y., Lummus Co.) KLASSEK. 8192

J. V. Hightower, *Organische Chemikalien aus Erdgas*.  $CH_4$  u.  $C_2H_6$  die im Erdgas reichlich vorkommen, waren bisher nur lästige Abfallprodd. für die Erdölraffinerien, die entweder als Heizgas im Betrieb selbst oder zur Streckung von Stadtgas verwendet wurden. Vf. beschreibt den Aufbau einer in Winnie, Tex., von der McCarthy Chemical Co. neu errichteten Anlage (2 Abb.), in der diese Gase nach dem Herauswaschen von Naturgasbn.,  $C_4H_{10}$  u.  $C_3H_8$  zu  $CH_3OH$ , Formaldehyd (I) u. Acetaldehyd oxydiert werden. Der dazu benötigte  $O_2$  von 90—95% Reinheit wird einer LINDE-FRANKL-Anlage entnommen. Die Oxydationsprodd. werden mit W. herausgewaschen u. aus diesem durch Fraktionierung im Vacuum wieder abgetrennt. I kann außer auf diesem Wege noch durch katalyt. Oxydation des erhaltenen  $CH_3OH$  am Cu-Kontakt erhalten werden; eine solche Anlage ist gleichfalls vorgesehen. — Übersichtliches Verf.-Schema mit kurzem Text u. 9 Bildern. (Chem. Engng. 56. 92—94. 132—35. Jan. 1949.) KLASSEK. 8194

Stefan Niementowski, *Anwendung des Propans zum Entasphaltieren und Entparaffinieren in der polnischen Rohpetrolindustrie*. Bericht über Laborverss., Modellverss., sowie über eine bewegliche App. zum Entasphaltieren u. Entparaffinieren. Die Rohölrestfraktionen werden in der  $C_3H_8$ - $C_4H_{10}$ -Fraktion (I) bei 30—50° gelöst, wobei sich die Asphalt-Harz-Teile abscheiden (um so mehr, je mehr I angewandt wird). Nach dem Abdest. von I ist das entasphaltierte Öl (in einer Schicht von mehreren mm) durchsichtig. Anschließend wird die Lsg. fast bis zum Kp. des Lösungsm. abgekühlt u. ein Teil des Lösungsm. abgedampft; dabei scheidet sich auch das Paraffin aus.

Das verbleibende Öl ist viel rascher filtrierbar als das sonst erhältliche Paraffinöl, da der I-Rest die Viscosität stark vermindert. (Nafta [Kraków] 4. 227—32. Juni 1948.)

v. WILPERT. 8194

Stefan Niementowski, *Anwendung des Propans zum Entasphaltieren und Entparaffinieren in der polnischen Rohpetrolindustrie.* (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung des Entasphaltierungsvorganges, verknüpft mit Entparaffinierung; Beschreibung der (an sich sehr einfachen) App. u. der Anwendung des  $C_3H_8$  zu Raffinationszwecken nach dem Kriege. (Nafta [Kraków] 4. 258. 266—69. Juli/Aug. 1948.)

v. WILPERT. 8194

Roman Glaser, *Der katalytische Crackprozeß „Suspensoid“*. „Suspensoid“, ein katalyt. Prozeß, der dem gewöhnlichen Crackprozeß überlagert wird: Bericht über 6-jährige Verss. der Imperial Oil Ltd., Temp. 563—569 u. 582—588°; Katalysator: natürliche u. aktivierte Bleicherde, 0,9 kg je 159 Liter, ferner Katalysator „3A“ (4,5 kg). Der Prozeß ergibt mehr Bzn. u. zwar von höherer Octanzahl als das therm. Cracken allein; die Zus. (Herkunft) des Rohöls beeinflußt sehr wesentlich die Güte der Crackprodukte. (Nafta [Krakow] 4. 298—300. Sept. 1948.)

v. WILPERT. 8196

C. M. Cawley, *Die Chemie der abbauenden Hydrierung.* Es wird die abbauende Hydrierung von Kohle u. Teer bei hohem Druck u. hohen Temp. in Ggw. von Katalysatoren besprochen. Erwähnt wird z. B. die Chemie der Umwandlung von Kohle zu Schwerölen, deren Umwandlung zu Leichtölen, Cracken u. Kondensieren, die Entfernung von O aus Phenol, Naphthol, Diphenylenoxyd, Carbonsäuren u. von N u. S aus den in Frage kommenden Verb.; ferner die Isomerisation, z. B. von Cyclohexan zu Methylcyclopentadien, u. Ringöffnungen. 23 Literaturzitate. (Research 1. 553—61. Sept. 1948. Fuel Res. Station, Dep. of Scientific and Industrial Research.)

MATTNER. 8198

Buell O'Connor, *Durchlauf durch Silicagel. Anwendung auf Synthol.* Vf. trennt ein Synthol (I) der FISCHER-TROPSCH-Synth. in seine Einzelkomponenten durch chromatograph. Adsorption an Silicagel. Eine bes. gebaute, sich stufenweise nach unten verjüngende Kolonne (Zeichnung) wird mit Silicagel (Korngröße 75% > u. 25% < 325 Maschen) gefüllt. Als Auffanggefäß dient eine bes. gebaute, als Syphon wirkende Vorlage (Zeichnung), die einmal Tropfen für Tropfen zu beobachten gestattet, die sich aber andererseits nach der Füllung jeweils selbsttätig in ein Refraktometer entleert. Die Charakterisierung der Komponenten geschieht dann durch  $N_D$ -Messung. Adsorption aus n-Pentan bzw. n-Heptan (II), als Desorptionsmittel werden  $CH_3OH$ , Propanol-(2), Butyl-Cellosolve (III), Äthanolamin, 1,4-Diaminobutan, Essigsäure u. W. untersucht. Bei einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$  eignet sich die Meth. zur schnellen Trennung u. Best. der im I enthaltenen KW-stoffe. Bei Zusatz eines öllösl. Azofarbstoffes lassen sich mit  $\pm 1\%$  Genauigkeit neben den KW-stoffen noch die  $O_2$ -haltigen Verb. (Alkohole, Aldehyde, Ketone, Fettsäuren) bestimmen; Farbstoff erscheint mit dem Auftauchen der letzteren im Eluieren. Bei Anwesenheit von Alkoholen gelingt deren Desorption u. damit ihre Best. sehr schlecht; ebenso werden dann von den KW-stoffen nur 95 bis 97% wieder eluiert. Kurven  $n_D$  gegen Vol. für 2 verschied. I-Schnitte u. für eine synthet. Mischung von II, Octen-(1), Bzl., Methylamylketon, Butanol-(1) u. III. (Ind. Engng. Chem. 40. 2102—03. Nov. 1948. Tulsa, Okla., Stanolind Oil and Gas Co.)

KLASSE. 8200

L. T. Yule und R. B. Bennett, *Eine Hydroforming-Versuchsanlage.* In Anlagen dieser Art wurden während des letzten Krieges aus Cyclohexan u. seinen Homologen durch Dehydrierung die entsprechenden arom. KW-stoffe hergestellt, wobei man bes. auf die Gewinnung von Toluol (für Trinitrotoluol) bedacht war. Nach dem Kriege wurden in dieser Vers.-Anlage die Bedingungen zur Verbesserung der Octanzahl (OZ.) von Benzenen mit niedriger OZ. durch katalyt. Hydroforming untersucht. Als Katalysator dient ein  $MoO_3$ -Kontakt auf  $Al_2O_3$ . An einem Beispiel [Bzn.-Schnitt 200—270° F mit OZ. (Research) 60, Rk.-Temp. 850—970° F, Druck 215 lbs/squin (15 at), Durchsatz 1 cm<sup>3</sup> Bzn. je cm<sup>3</sup> Kontakt je Std. u. einem  $H_2$ -Zusatz von 2500 cu ft je barrel Bzn.; Ausbeute ca. 83% mit OZ. (Research) ca. 80] wird die Wirkungsweise der Anlage erläutert. Der verwendete Kontakt wird durch Ablagerung von C mit der Zeit unwirksam u. muß dann durch Erhitzen im bis zu 10%  $O_2$  enthaltenden  $N_2$ -Strom wieder regeneriert werden. Die verschied. Änderungen der Rk.-Bedingungen auf Ausbeute u. Eigg. (bes. OZ.) der Hydroformingbenzine wird festgestellt u. die Ergebnisse dieser Vers.-Anlage mit denen großtechn. Anlagen verglichen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1995 bis 1998. Okt. 1948. Baytown, Tex., Humble Oil and Refining Co.)

KLASSE. 8200

Jerzy Kwietniewski, *Verwendung von (Natur-) Gas für Verbrennungsmotoren (innerer Verbrennung).* Einige ganz kurze Anweisungen für die Verwendung von verschied.

Heizgasen in Verbrennungsmotoren: Druckgas (in Stahlbomben). Leuchtgas, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>; Red. des hohen Drucks; fl. Gas; Umbau der Motoren; Gasverbrauch u. dessen Heizwert, u. a. (Nafta [Kraków] 4. 187—89. Mai 1948.) v. WILPERT. 8204

**D. S. Velikovskii**, *Die wahre und extrapolierte Viscosität von Schmierölen bei tiefen Temperaturen*. Übersetzung aus „Symposium on the Viscosity of liquids and Colloidal Solutions“, Acad. of Sciences USSR. Erhöhte Aufmerksamkeit wird heute der Viscositätsmessung bei tiefen Temp. gewidmet, bes. bei Flugmotorenölen, die unter starken Temp.-Schwankungen arbeiten müssen. Es wird daher die wirklich in Viscosimetern gemessene Viscosität mit den durch graph. Extrapolation nach verschied. Viscositätstemp.-Funktionen ermittelten Viscositätswerten verglichen. Untersucht wurden die Funktionen von WALTHER, TANAKA, TAMMANN u. OSWALD-LEE. Das Ergebnis der Unters. ist, daß die Walther'sche Formel die Messungen am besten, wenn auch nicht in allen Fällen befriedigend, wiedergibt. Bemerkenswert ist, daß die wirklich gemessenen Werte stark vom Geschwindigkeitsgradienten abhängen, bei denen die Viscosität bei tiefen Temp. gemessen wurde. Am besten stimmen diejenigen Werte mit den berechneten überein, die bei extrem niedrigen Geschwindigkeitsgradienten gemessen wurden. Die extrapolierten Werte sind daher nicht zu niedrig. Diese sog. Strukturviscosität spielt eine immer größere Rolle bei tiefen Temp. u. ist bes. bei koll. Schmierölen ausgeprägt. (Petroleum [London] 11. 105—12. Mai 1948.) UMSTÄTTER. 8220

**Michel Bestougeff und Robert Darmois**, *Fraktionierung der Asphaltene durch stufenweise Fällung*. Vff. berichten über ein Verf. zur Gewinnung von Asphaltenen (I) aus Rohölen, das auf der Extraktion von I mit heißem Lösungsm. u. einer ersten rohen Trennung der I durch stufenweise Ausfällung beruht, wobei als Fällungsm. zunächst ein Gemisch aus Bzl. u. zunehmendem Geh. an n-Heptan (II) (letzteres bis 100% ansteigend) verwendet wird, das dann später durch ein Gemisch von II u. zunehmendem Geh. an n-Propanol (bis zu 100% ansteigend) ersetzt wird. Die Arbeitsweise wird kurz beschrieben; tabellar. Mitt. der Ausbeuten an I u. der wichtigsten Analysendaten. (C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 227. 129—31. 12/7. 1948.) KLASSE. 8224

## XX. Schieß- u. Sprengstoffe. Zündmittel.

**R. Lefevre**, *Versuche über das Arbeitsvermögen von Sprengstoffen mit verstärkten Mänteln*. Mit belg. Bergbausprengstoffen beim Vortrieb von Flözstrecken (Nachreißen des Liegenden) erzielte Ergebnisse werden verglichen. Einbezogen sind Dynamit 3 (I), Securit B (gelatinöser Wettersprengstoff aus 36,5% gelatinösem Nitroglycerin (II), 23,5% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> u. 40% NaCl), ferner einzelne Mischungen der Typen „brisants“ u. „S.G.P.“ (= Sécurité Grisou Poussières). Bes. untersucht wurde der Einfl. einer gleichmäßigen Verteilung der Energie auf die gesamte Bohrlochlänge, erzielt durch Senkung der durchschnittlichen linearen Energiekonzentration. Diese Variation wurde bei I durch Anbringen von Hohlräumen zwischen den Patronen beim Laden (Hohlraumschießen), bei den anderen durch Herabsetzung des Sprengstoffdurchmessers unter gleichzeitiger Verstärkung der aus Gründen der Schlagwettersicherheit angewandten seitlichen Ummantelung auf 10 mm bei einem Gesamtdurchmesser der Patronen von 40 mm erreicht. Verwendet wurden ein inerte Mantel aus 90% NaHCO<sub>3</sub> u. 10% Zement, sowie ein „aktiver“ Mantel der Zus. 15% II, 82% NaHCO<sub>3</sub>, 2% Gur, 1% Talkum. Die je 100 g Sprengstoff (wobei das Gewicht des Mantels, auch des „aktiven“, nicht mitgerechnet ist) verladene Gesteinsmenge steigt durch die vorerwähnten Maßnahmen zur Herabsetzung der linearen Energiekonz. um 25%; durch Übergang vom inerten zum akt. Mantel um weitere 15 bis 25% je nach Sprengstofftyp, so daß durch beide Schritte zugleich ein Gewinn bis zu 50% erhalten wurde. Die Maßnahmen, angewandt auf den Typ S.G.P., führten wegen seines an sich niedrigen Energieinhalts, zu Ausfällen in der Wrkg., u. wegen der notwendigerweise geringeren Bohrlochabstände zu Schußbeeinflussungen bei Verwendung von Zeitzündern bei 5 von 16 Versuchen. — In keinem Falle wurden Sprengstoffreste infolge Stehenbleibens der Detonation beobachtet. (Ann. Mines Belgique 47. 85—98. 1947/48. Mons, 2<sup>e</sup> Arrondissement des Mines.) AHRENS. 8304



**Besitzen Sie alle Ergänzungsbände zum  
CHEMISCHEN ZENTRALBLATT ?**

Für die Jahrgänge 1943 bis 1955 sind erschienen bzw. in Vorbereitung:

1943	Nachdruck des kompletten Jahrganges . . . . .	vorgesehen
	Sachregister . . . . .	vergriffen
	Formelregister . . . . .	DM 12,—
1944	I. Quartal (II.—IV. Quartal vergr.) . . . . .	DM 55,—
	Sach- und Formelregister . . . . .	DM 47,—
	Autoren- und Patentregister I. Halbj. (Nachdr.) . . . . .	vergr.
	Autoren- und Patentregister II. Halbj. (Nachdr.) . . . . .	vergr.
1945	1. Vierteljahresband (Nachdr.) . . . . .	DM 55,—
	2. Vierteljahresband (einschl. Autoren- und Patentregister I. Halbj.) . . . . .	in Bearbeitung vergr.
		Nachdr. geplant
	3. Vierteljahresband (Nachdr.) . . . . .	DM 55,—
	4. Vierteljahresband (Nachdr.) . . . . .	vergr.
	Autoren- und Patentregister II. Halbj. . . . .	DM 8,—
	Formelregister . . . . .	in Bearbeitung
	Sachregister . . . . .	in Bearbeitung
1946	I. Halbjahr Band 1 . . . . .	vergr.
	I. Halbjahr Band 2 . . . . .	DM 48,—
	I. Halbjahr Band 3 . . . . .	DM 52,—
	I. Halbjahr Band 4 . . . . .	DM 51,—
	II. Halbjahr Band 5 . . . . .	DM 58,—
	II. Halbjahr Band 6 . . . . .	im Druck
	II. Halbjahr Band 7 . . . . .	im Druck
	II. Halbjahr Band 8 . . . . .	in Bearbeitung
	Autoren- und Patentregister I. Halbj. (einzeln) . . . . .	DM 16,—
	Formelregister . . . . .	in Bearbeitung
	Sachregister . . . . .	in Bearbeitung
1947	Heft 1/2 bis 34. . . . .	nur noch einzelne Hefte lieferbar
	Autoren- und Patentregister . . . . .	vergr.
	Sach- und Formelregister . . . . .	DM 70,—
	Ergänzungsband 1 . . . . .	DM 52,—
	Ergänzungsband 2 . . . . .	DM 60,—
	Ergänzungsband 3 . . . . .	in Bearbeitung
1948	I. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) nur noch einzelne Hefte lieferbar	
	II. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) einschl. Autoren- und Patentregister . . . . .	DM 110,—
	Autoren- und Patentregister I. Halbj. (einzeln) . . . . .	DM 8,—
	Autoren- und Patentregister II. Halbj. (einzeln) . . . . .	DM 8,—
	Sach- und Formelregister . . . . .	DM 62,—
	Ergänzungsband 1 . . . . .	DM 51,—
	Ergänzungsband 2 . . . . .	DM 43,—
	Ergänzungsband 3 . . . . .	DM 62,—
	Ergänzungsband 4 . . . . .	DM 66,—
	Ergänzungsband 5 . . . . .	im Druck
1949	I. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) einschl. Autoren- und Patentregister . . . . .	DM 110,—
	II. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) nur noch einzelne Hefte lieferbar	
	Autoren- und Patentregister I. Halbj. (einzeln) . . . . .	DM 8,—
	Autoren- und Patentregister II. Halbj. (einzeln) . . . . .	DM 8,—
	Formelregister . . . . .	in Bearbeitung
	Sachregister . . . . .	in Bearbeitung
	Ergänzungsband 1 . . . . .	DM 60,—
	Ergänzungsband 2 . . . . .	DM 54,—
	Ergänzungsband 3 . . . . .	vergr.

Fortsetzung s. umstehend

1949	Ergänzungsband 4 . . . . .	DM 60,—
	Ergänzungsband 5 . . . . .	DM 52,—
	Ergänzungsband 6 . . . . .	im Druck
	Ergänzungsband 7 . . . . .	im Druck
	Ergänzungsband 8 . . . . .	im Druck
	Ergänzungsband 9 . . . . .	in Bearbeitung
1950	I. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) einschl. Autoren- und Patentregister . . . . .	DM 125,—
	II. Halbjahr (Heft 1 bis 26) einschl. Autoren- und Patentregister . . . . .	DM 125,—
	Autoren- und Patentregister I. Halbjahr (einzeln) . . .	DM 12,—
	Autoren- und Patentregister II. Halbjahr (einzeln) . .	DM 16,—
	Sach- und Formelregister . . . . .	DM 80,—
1951	I. Halbjahr (Heft 1 bis 25) (Autoren- und Patentregister vergr.) . . . . .	DM 125,—
	II. Halbjahr (Heft 1 bis 25) (Autoren- und Patentregister vergr.) . . . . .	DM 125,—
	Sach- und Formelregister . . . . .	DM 80,—
1952	Jahresbezugspreis einschl. Autoren- und Patentregister für die Ausgabe auf holzfreiem Papier . . . . .	DM 320,—
	Sach- und Formelregister . . . . .	DM 96,—
1953	Jahresbezugspreis einschl. Autoren- und Patentregister für die Ausgabe auf holzfreiem Papier . . . . .	DM 320,—
	Sach- und Formelregister . . . . .	DM 96,—
1954	Jahresbezugspreis einschl. Autoren- und Patentregister für die Ausgabe auf holzfreiem Papier . . . . .	DM 370,—
	Sach- und Formelregister . . . . .	DM 96,—
1955	Jahresbezugspreis einschl. Autoren- und Patentregister für die Ausgabe auf holzfreiem Papier . . . . .	DM 370,—
	Sach- und Formelregister . . . . .	im Druck
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 . . . . .	im Druck
	7. Lieferung . . . . .	im Druck
Generalregister X (1940 bis 1944)		
	Teil I: Autorenregister, 1. bis 3. Lieferung zur Zeit nicht lieferbar	
	4. bis 7. Lieferung . . . je	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 . . . . .	in Bearbeitung
	Teil II: Patentregister . . . . .	DM 33,—
	Teil III und IV . . . . .	vorgesehen
Trivialnamenregister (alphabetisches Verzeichnis der Trivialnamen der organischen Verbindungen mit den dazugehörigen Bruttoformeln) . . . . . in Bearbeitung		
Periodica Chimica (Verzeichnis der im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften mit den genormten Titelabkürzungen) . . . . . DM 35,—		

Lieferungsmöglichkeit vorbehalten

**A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N**  
**V E R L A G C H E M I E · G M B H · W E I N H E I M / B E R G S T R .**