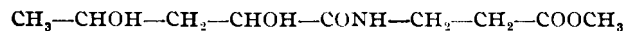
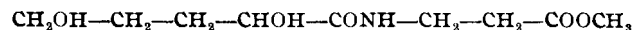


buttersäurelacton noch eine kristallisierte Verbindung  $C_7H_{12}O_3$ , des vermutlich ein Homologes dieses Lactons darstellt. Die durch Kondensation des Lactons  $C_7H_{12}O_3$  mit  $\beta$ -Alaninbenzylester gewonnene „Homopantotheinsäure“ erwies sich im Streptobakteriumtest als unwirksam. Von den gleichen Forschern wurde auch das Leucinhomologe der Pantotheinsäure synthetisiert. Dieses vermochte sogar in 500facher Dosis im Streptobakteriumtest die Pantotheinsäure nicht zu ersetzen<sup>10)</sup>.

Die von Reichstein u. Grüßner synthetisierten Produkte:



und



zeigten an Ratten nur die schwache Wirksamkeit von  $\beta$ -Alanin, während sie an einem Essigbakterium, das auf  $\beta$ -Alanin nicht anspricht, vollkommen unwirksam blieben<sup>6)</sup>.

Subbarow u. Rane stellten aus 2,5-Dioxy-valeriansäure und  $\beta$ -Alanin ein synthetisches Material her, das an Streptokokken fast die gleiche Wirksamkeit zeigte wie Pantotheinsäure<sup>14, 57)</sup>.

Es ist nun zu hoffen, daß viele biologische Fragen, die wegen der schwierigen Isolierung und Reindarstellung der Pantotheinsäure aus natürlichen Quellen bis heute noch ungelöst sind, durch die Verwendung synthetischen Materials in Kürze geklärt werden.

Eingeg. 28. Oktober 1940. [A. 101.]

<sup>57)</sup> Woolley u. Hutchings, J. Bacteriol. **59**, 287 [1940].

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Einige Beobachtungen bei der Verdampfung wäßriger NaCN-Lösungen

Von Dr. E. v. PAPP und J. POGANY, Budapest

Aus dem Laboratorium der Hydroxygen A.-G.

Da die wäßrige Lösung von Alkalicyaniden sich schon bei Zimmertemperatur zersetzt, sind die Verluste beim Eindampfen so groß, daß sie bei der industriellen Darstellung keinesfalls vernachlässigt werden können.

Als Ursache kann nach den einschlägigen Literaturangaben die Hydrolyse bezeichnet werden.

Da die Hydrolyse in verdünnten Lösungen in stärkerem Maße auftritt als in konzentrierten, arbeitet z. B. Nossalewitsch<sup>1)</sup> bei Verdampfungsversuchen mit wenigstens 4,5 n-Lösungen; konzentriertere Lösungen anzuwenden, hat keinen Zweck, da bei höheren Konzentrationen der Grad der hydrolytischen Spaltung kaum mehr abnimmt. Einige Patentschriften<sup>2)</sup> beschreiben das schnelle Eintrocknen der Lösung auf Trockentrommeln von 140–300°, um das Salz in gelöstem Zustand kürzere Zeit auf hoher Temperatur zu halten und so die Hydrolyse weitgehend zu vermeiden.

Die Hydrolyse ist eine unkehrbare Reaktion und kann als solche durch einen Überschuß von OH'-Ionen zurückgedrängt werden. Es wurden daher zunächst Versuche mit verschiedenen Zusätzen an  $Na_2CO_3$  angestellt (Nr. 1–5). Die Ergebnisse zeigen aber, daß die Zersetzung von NaCN auf diese Weise nicht beeinflußt werden kann.

(Der Verdampfungsverlust der Lösungen mit 15 und 20%  $Na_2CO_3$  ist größer, weil das Verdampfen über Nacht unterbrochen wurde und das Salz sich so längere Zeit in Lösung befand.)

Auch Verkürzung der Verdampfungszeit hat keine nennenswerte Wirkung (Nr. 6 u. 7 Verdampfen im Luftbad; Nr. 8 u. 9 Tropfenweises Verdampfen in einer heißen Quarzröhre bzw. Nr. 10 in einer heißen Porzellanschale). Setzt man dagegen etwas Alkohol zu der Lösung hinzu, so läßt sich der Zersetzungsgrad nicht unbeträchtlich vermindern (Nr. 11–13). Man darf daher vermuten, daß außer der Hydrolyse auch die Oxydation der Cyanide an der Luft für die Verluste verantwortlich ist. Die Reaktion:  $NaCN + O \rightarrow NaOCN$  kann ja bei der Verdampfungs-temperatur leicht eintreten und damit die Cyanidausbeute beeinträchtigen.

Um Oxydation zu vermeiden, wurden deshalb die folgenden Verdampfungsversuche in Stickstoffatmosphäre ausgeführt (Nr. 14–15) und außerdem Glycerin zugesetzt, mit dem bisher die günstigsten Ergebnisse erreicht wurden (Nr. 16 u. 17).

Wie die Zahlen zeigen, könnte man also nach dieser Vorschrift schon größere Mengen von NaCN-Lösungen eindampfen, ohne allzu große Verluste befürchten zu müssen; von Nachteil ist aber, daß man unter völligem Luftabschluß, also in geschlossenen Gefäßen und mit konstantem Stickstoffstrom arbeiten muß, was natürlich die Eindampfkosten erhöht.

Um nun das Eindampfen womöglich ohne Luftabschluß durchführen zu können, wurde die Wirkung einiger kräftiger anorganischer Reduktionsmittel auf den vorliegenden Fall untersucht. Es ergab sich, daß sie, schon in Mengen von einigen zehntel Prozent der Lösung vor dem Eindampfen zugesetzt, die Oxydation von NaCN größtenteils verhindern können (Nr. 18–20).

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die beim Eindampfen von NaCN-Lösungen auftretenden Verluste hauptsächlich von der Oxydation und nur in geringem Maße von der Hydrolyse herrühren; außerdem bietet die Anwendung kräftiger Reduktionsmittel die Möglichkeit, technisch reine NaCN-Lösungen in einfachen Verdampfungsapparaten ohne nennenswerte Verluste zu verarbeiten.

Eingeg. 8. August 1940. [A. 102.]

| Nr. | Gehalt an NaCN |      | Verlust | Zusatz an $Na_2CO_3$ | Temperatur | Dauer der Verdampfung |
|-----|----------------|------|---------|----------------------|------------|-----------------------|
|     | vor            | nach |         |                      |            |                       |
|     | dem Eindampfen |      |         |                      |            |                       |
|     | g/l            | g/l  | %       | %                    | °C         |                       |
| 1   | 192            | 169  | 12      | —                    | 98         | 4 h 30'               |
| 2   | 219            | 194  | 12,2    | 5                    | 98         | 4 h 30'               |
| 3   | 219            | 194  | 12,2    | 10                   | 98         | 4 h 30'               |
| 4   | 219            | 184  | 16,15   | 15                   | 98         | 4 h 30'               |
| 5   | 219            | 184  | 16,15   | 20                   | 98         | 4 h 30'               |
| 6   | 219            | 194  | 12,04   | —                    | 115        | 20'                   |
| 7   | 259            | 228  | 12,4    | 5                    | 115        | 20'                   |
| 8   | 245            | 214  | 12,6    | —                    | 152        | 2–3''                 |
| 9   | 245            | 214  | 12,6    | 5                    | 132        | 2–3''                 |
| 10  | 245            | 192  | 21,8    | —                    | 190        | —                     |
| 11  | 245            | 225  | 8       | Äthanol              | 115        | 20'                   |
| 12  | 287            | 270  | 6,1     | Glycerin             | 1          | 15'                   |
| 13  | 287            | 277  | 3,9     | 1                    | 115        | 20'                   |
| 14  | 287            | 270  | 6,1     | —                    | 120        | 20'                   |
| 15  | 274            | 268  | 2,2     | —                    | 120        | 20'                   |
| 16  | 274            | 270  | 1,5     | 1                    | 125        | 25'                   |
| 17  | 274            | 267  | 2,4     | 1                    | 134        | 25'                   |
| 18  | 274            | 274  | —       | Zn-Staub             | 0,5        | 20'                   |
| 19  | 274            | 272  | 0,5     | $NaHSO_3$            | 0,5        | 15'                   |
| 20  | 274            | 274  | —       | 0,5                  | 120        | 15'                   |

<sup>1)</sup> Chem. Ztrbl. **1835** II, 1089.

<sup>2)</sup> Brit. Pat. 411 177, Amer. Pat. 2 029 826, Amer. Pat. 2 042 540.