

mit der Projektionslinie des primären Aminchlorhydrats gibt, auf die Di- und Triäthylaminchlorhydrat-Linie projiziert, sofort an:

Einem Aminchlorhydrat-Gemisch von einem Durchschnitts-äquivalentgewicht von 98,32 und einem Gehalt von 53,3 Mol-% primären Aminchlorhydrat entspricht ein Gehalt von 33,4 Mol-% Di- und 13,3 Mol-% Triäthylaminchlorhydrat<sup>4)</sup>.

Eine weitere und einfachere Auswertung der bekannten Werte von  $M$  und  $x$  ist durch eine **kombinierte rechnerisch-graphische Methode** möglich, wobei statt des Dreiecks-koordinatensystems ein einfaches rechtwinkeliges Koordinatensystem zur Anwendung kommt.

Entsprechend dem obigen Beispiel enthalten 3,75 mMol Aminchlorhydrat-Gemisch  $0,1630 \text{ g} = 2,0 \text{ mMol}$  Monoäthylaminchlorhydrat. Diese verbrauchen bei der Titration  $20,0 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$ - $\text{AgNO}_3$ -Lösung.

Für die restlichen  $0,2057 \text{ g}$  Di- und Triäthylaminchlorhydrat-Gemisch verbleibt somit ein Verbrauch von  $17,5 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$ - $\text{AgNO}_3$ -Lösung. Daraus errechnet sich für dieses Gemisch ein  $M$  von 117,5.

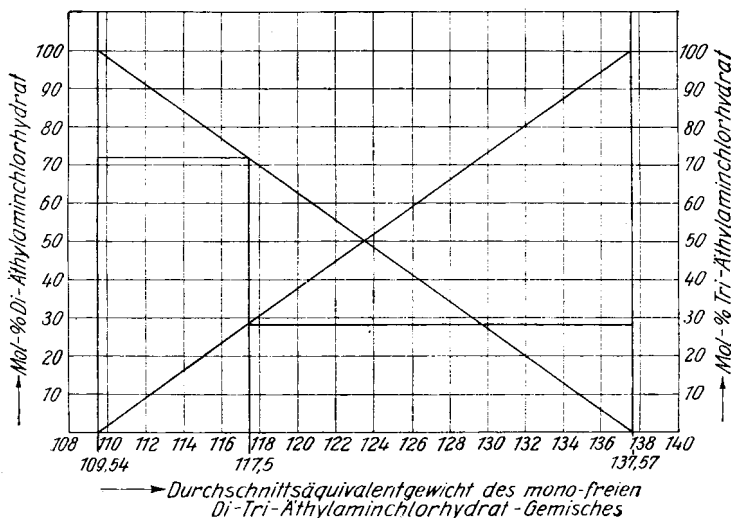


Abb. 2.

<sup>4)</sup> Dr. phil. Herbert Buchheit bin ich für wertvolle Ratschläge zu Dank verpflichtet, den ich hiermit gern abstatte.

Auf der Abszisse des rechtwinkligen Koordinatensystems werden die Zahlen von 109,54 bis 137,57 aufgetragen, auf der linken Ordinate von unten nach oben der Mol-%-Gehalt von 0—100 an Diäthylaminchlorhydrat und auf der rechten Ordinate das gleiche für Triäthylaminchlorhydrat; außerdem zieht man die Diagonalen, wie es Abb. 2 zeigt (Di- und Tri-Linie). Errichtet man nun auf der Abszisse in dem Punkt, der dem Durchschnittsäquivalentgewicht für das monofreie Di- und Triäthylaminchlorhydrat-Gemisch zukommt, eine Senkrechte, so erhält man mit dieser und der Di- und Tri-Linie je einen Schnittpunkt. Projiziert man diesen nach links und rechts auf die Ordinaten, so kann man sofort den Mol-%-Gehalt des monofreien Gemisches an Di- bzw. Triäthylaminchlorhydrat ablesen (Abb. 2).

Im vorliegenden Beispiel ergibt sich:  $0,2057 \text{ g}$  Di- und Triäthylaminchlorhydrat-Gemisch bestehen aus rd. 72 Mol-% Di- und 28 Mol-% Triäthylaminchlorhydrat. Da die  $0,2057 \text{ g}$   $46,7 \text{ Mol-%}$  der analysierten  $0,3687 \text{ g}$  Gesamtmischung enthalten, ergibt sich für die Zusammensetzung des Gemisches aller drei Komponenten: 53,3 Mol-% Mono-, 33,6 Mol-% Diäthyl- und 13,1 Mol-% Triäthylaminchlorhydrat.

Die rechnerische Auswertung ist bezüglich Genauigkeit der graphischen natürlich überlegen, aber auch die graphische Auswertung ist für die Erkennung der Zusammensetzung des Aminchlorhydrat-Gemisches, vor allem unter Berücksichtigung der Analysengenauigkeit für primäres Amin nach van Slyke hinreichend genau.

Die angegebene Analysenmethode ist auf alle aliphatischen Amin-Gemische, die auf dem beschriebenen oder einem anderen Weg von ihren Ausgangsmaterialien und u. U. anderen störenden Verunreinigungen befreit sind, sinngemäß anwendbar. Sie bedarf zur graphischen Auswertung lediglich einer entsprechenden Änderung der Durchschnittsäquivalentgewichte bei der Eintragung in die Tabelle bzw. auf die Abszisse und bei der rechnerischen Auswertung der Einsetzung der Äquivalentgewichte der zu untersuchenden Aminchlorhydrate. Im Gegensatz zu den anderen Verfahren kann die Analyse mit analytischen Mengen durchgeführt werden.

Für Gemische von Alkylaminen, deren Alkyl-Reste verschieden sind, z. B. Äthyl-Butylamin-Gemische, ist das beschriebene Analysenverfahren natürlich nicht anwendbar.

Das Verfahren wurde bei vielen Analysen angewendet und hat sich gut bewährt.

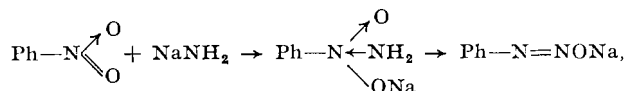
Eingeg. 21. November 1942. [A. 2.]

## RUNDSCHAU

**Eine neue Methode zur Herstellung von Thiol-carbonsäuren R—COSH** beschreiben S. Sumner u. T. Nilson. Sie besteht darin, daß man in die „Lösung“ des betr. Carbonsäurechlorids  $\text{R—COCl}$  in wasserfreiem Pyridin Schwefelwasserstoff einleitet. Die Ausbeute an reiner Thiol-carbonsäure beträgt etwa 60—65%. Hergestellt wurden u. a. Thiol-essigsäure und -benzoesäure sowie Di-thiol-adipinsäure. — (Svensk kem. Tidskr. **54**, 163 [1942].) (63)

**Neuartige Lichtreaktionen von Ketonen** mit gesättigten Kohlenwasserstoffen und mit Jod beschreibt T. Iredale. Beim Bestrahlen eines Gemisches von Aceton mit n-Hexan bzw. Cyclohexan mit ultravioletem Licht in Abwesenheit von Sauerstoff erhält man Dimethyl-n-(bzw. -cyclo)-hexylcarbinol. Beim Belichten einer Lösung von Jod in Aceton unter den gleichen Bedingungen wird das Jod entfärbt. — (Nature [London] **150**, 579 [1942].) (64)

**Über eine Möglichkeit, aus aromatischen Nitroverbindungen direkt n-Diazotate** bzw. deren weitere Umsetzungsprodukte zu erhalten, berichten F. W. Bergstrom u. J. S. Buehler. Gibt man Nitrobenzol zu einer Lösung von  $\beta$ -Naphthol in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von überschüssigem Natriumamid, so erhält man  $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -naphthol. Es wird angenommen, daß sich dabei zunächst das n-Diazotat bildet:



das dann in üblicher Weise den Azofarbstoff bildet. o- und p-Nitro-toluol verhalten sich entsprechend, ebenso p-Nitro-diphenyl. Dagegen liefern p-Nitro-dimethylanilin, p-Nitro-anisol,  $\alpha$ -Nitro-naphthalin und  $\omega$ -Nitro-styrol keine entsprechenden Produkte bzw. nur geringe Mengen davon. In Abwesenheit von  $\beta$ -Naphthol erhält man keine definierten Produkte; der entstehende dunkle Niederschlag ist explosiv (stoßempfindlich). — (J. Amer. chem. Soc. **64**, 19 [1942].) (65)

**Phthalaldehyde** erhält man nach J. C. Chandhuri in Analogie zur Synthese des Salicylaldehyds nach Reimer-Tiemann, wenn man Benzaldehyd mit Chloroform und Kalilauge umsetzt und dann die zunächst entstehenden Dichlormethyl-benzaldehyde alkalisch verkocht. Hauptsächlich wird Isophthalaldehyd, daneben etwas o-Phthalaldehyd gebildet. — (J. Amer. chem. Soc. **64**, 315 [1942].) (66)

**Antikörperbildung in vitro.** Der Eiweißkörper, aus dem im Säugetierorganismus die Antikörper gebildet werden, ist wahrscheinlich hauptsächlich das  $\gamma$ -Globulin des Blutserums. Nach der Theorie von L. Pauling findet bei dieser Reaktion eine Auffaltung der gefalteten Eiweißmoleküle statt, welche sich dann unter der Wirkung des Antigens wieder in solcher Weise zusammenfalten, daß zum Antigen strukturell komplementäre Antikörpermoleküle entstehen. Nun gelang es demselben Autor durch mild denaturierende Bedingungen in Gegenwart verschiedener Antigene (Einstellen auf  $\text{pH}$  11 und langsames Neutralisieren, Zugabe von Harnstoff und langsames Wegdialysieren oder längeres Aufbewahren bei  $57^\circ$ ) aus Rinderglobulin Eiweißkörper zu erhalten, die mit den Antigenen spezifisch unter Fällung reagieren. Als Antigene wurden ein Triphenylmethan- und Azo-Farbstoff oder das Pneumococcalpolysaccharid vom Typ III verwendet. Dieser „synthetische“ Antikörper gab auch mit Pneumococcal vom Typ III, nicht aber mit solchen vom Typ I oder II, Agglutination. — (Science **95**, 440 [1942].) (69)

**Preisaufrage der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Halle (Dr.-Paul-Parey-Stiftung).** Gesucht wird eine verbesserte Synthese des Cantharidins. Der Preis beträgt 200,— RM. Spätester Einlieferungstermin: 15. Februar 1944. Näheres durch das Rektorat der Universität Halle. (74)

**Reichsforschungsanstalt Insel Riems** ist der neue Name für die „Staatlichen Forschungsanstalten Insel Riems“, die am 1. April 1943 auf das Reich übergangen. Die Reichsforschungsanstalt Insel Riems hat u. a. die Aufgabe, die vom Reichsminister des Innern bestimmten Tierimpfstoffe herzustellen. (73)