

1:1 ergeben. Die Untersuchungen des Vortragenden führten aber in jedem Falle zu mehr als einem Mol. Dimethylglucose auf 1 Mol. Tetramethylglucose.

Die methylierten Glucosen wurden nach Bell mit Hilfe der Verteilungschromatographie fraktioniert und gravimetrisch bestimmt (vgl. den 1. Vortrag). Diese Methode führt schon mit 1–2 g Glykogen zum Erfolg und ist dem Verfahren von Haworth und Machemer (größere Substanzmengen, fraktionierte Destillation der Methylglucosen) deutlich überlegen. Bell findet bei allen bisher untersuchten Glykogenarten Einheitsketten von 12–18 Glucose-Resten im Durchschnitt. Diese Befunde decken sich mit der Endgruppenbestimmung von Hirst und Mitarbeitern (Oxydation der Polysaccharide mit  $HJO_4$  und Bestimmung der aus der Endgruppe stammenden Ameisensäure). Als durchschnittliche Molgewichte wurden von Bell für die sehr heterogenen Glykogene nach Diffusions- und Sedimentationsmethode folgende Durchschnitts-Molgewichte gefunden:

Glykogen aus Kaninchenleber (mit Wasser oder mit KOH extrahiert)	$4,4 \times 10^6$
Pferdemuskel	$4,0 \times 10^6$ (Bridge)
Kaninchen-Muskel	$2,6-2,8 \times 10^6$
Menschen-Muskel	
Ascaris	$0,77 \times 10^6$
Myc. tuberculosis	$12-13 \times 10^6$

Abbauversuche von Glykogen (12 Einheitsketten) mittels maltogenetischer Amylase liefern nach Meyer und Fuld ca. 50% Maltose. Danach müste die Verzweigungsstelle mehr als 6 Glucose-Reste vom Ende der Kette entfernt sein.

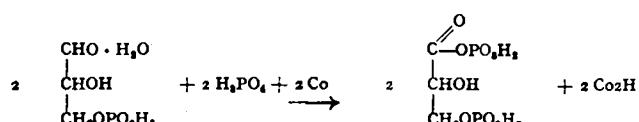
Nach Bell lassen sich 2,3-, 2,6- und 3,6-Dimethylglucose, die aus den Verzweigungsstellen des Glykogens stammen, bestimmen: 2,3-Dimethylglucose durch Oxydation mit  $HJO_4$  und quantitative Analyse der gebildeten Ameisensäure, 2,6-Dimethylglucose läßt sich erfassen, wenn man zuvor das Gemisch der Methylglucosen in die Äthylglucoside überführt und dann mit  $HJO_4$  oxydiert. Aus dem durch die 3,4-Glykol-Gruppe resultierenden  $JO_4$ -Verbrauch ergibt sich der Gehalt an 2,6-Dimethylglucose, während die 3,6-Dimethylglucose aus der Differenz ermittelt wird:

	Molekeln Dimethyl- glucose	Dimethylglucose		
		2,3-	2,6-	3,6-
Kaninchenleber	1,3	0,22	0,91	0,17
Kaninchenmuskel	3,2	0,9	1,9	0,4

Der Hauptbestandteil besteht also aus 2,6-Dimethylglucose, die Zweipunktsbindung greift in 3-Stellung an. Insgesamt ist die Menge der Dimethylglucosen größer als die der Tetramethylglucose.

### 3. Oxydative Stoffwechsel.

In den Jahren 1938–1940 konnten Cori für das Leber- und Muskelglykogen, Hanes für die Stärke und Kiessling für die Hefeglykogene zeigen, daß der erste Schritt beim Abbau der Reservekohlenhydrate ein phosphorylierter Prozeß ist: anorg. Phosphat wird unter Bildung von Glucose-1-phosphat aufgenommen. Die Energie dieser Reaktion stammt aus der Energie der glycosidischen Bindung. Eine ähnliche Reaktion fand Meyerhof und unabhängig von ihm Needham bei der Glycerinaldehyd-3-phosphorsäure:



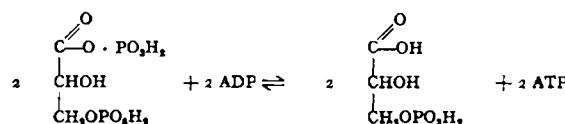
Es entsteht das gemischte Anhydrid aus 3-Phosphoglycerinsäure und Phosphorsäure und reduzierte Co-Zymase.

Thermodynamische Gesichtspunkte Lipmanns führten zu einer Einteilung in energiereiche und energiearme organische Phosphorsäure-Verbindungen. Energiearm sind die Ester und Acetate (ca. 3000 cal.), energiereich sind gemischte Anhydride, Enolester und Pyrophosphat (ca. 12000 cal.). Die energiereichen Phosphorsäure-Verbindungen lassen zwei Reaktionsmöglichkeiten zu:

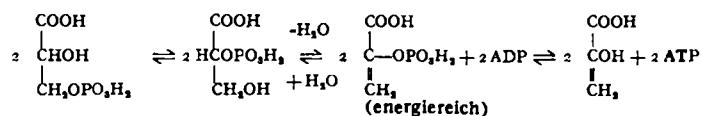
es kann sich einmal durch Reaktion mit einer alkoholischen OH-Gruppe ein energieärmerer Ester bilden unter Freiwerden von Energie (nicht umkehrbare Reaktion). Im anderen Falle bildet sich aus der energiereichen Verbindung eine andere, ebenfalls energiereiche Phosphorsäure-Verbindung (umkehrbare Reaktion).

Bei der Oxydation von Glycerinaldehyd-3-Phosphorsäure durch Co-Zymase wird energiereiches Phosphat gebildet, wobei die Energie aus der Oxydations-Reaktion von nicht resonanten Aldehydhydrat-Gruppen zu resonantem Carboxyl geliefert wird.

Mit energiereichen Phosphorsäure-Verbindungen reagiert Adenosindiphosphorsäure (ADP) zu Adenosintriphosphorsäure (ATP), so z. B.



Darauf wird dann der noch verbliebene Phosphorsäure-Anteil der 3-Phosphoglycerinsäure in folgender Reaktion abgeführt:



Insgesamt wird also bei der Glykolyse anorg. Phosphat zu ATP verwandelt. Die Energie, die beim Abbau der  $C_6$ - und  $C_3$ -Verbindungen frei wird, wird als energiereiches Phosphat fixiert.

Für den aeroben Abbau gilt der sogenannte Tricarbonsäure-Zyklus von Krebs. In diesem Schema tritt ein „Zweikohlenstoffradikal“ auf, das entweder aus der oxydativen Decarboxylierung der Brenztraubensäure oder aus Essigsäure stammen kann. Verwendet man Verbindungen mit isotopem Kohlenstoff, so zeigt sich, daß Brenztraubensäure beim Kohlehydratabbau, Essigsäure beim Abbau von Fettsäuren entsteht. Damit ist der Reaktionsweg in vitro festgelegt. Ähnliches gilt auch für die Oxydation in vivo, wobei  $Mg^{2+}$  und Co-Carboxylase wesentlich sind. (Anhäufung von Brenztraubensäure in Blut und Harn, wenn Vit. B<sub>1</sub>-Mangel.).

Die Schlüsselstellung nimmt im Krebschen Schema die Oxalessigsäure ein, die ihrerseits aus Brenztraubensäure (aus Kohlehydrat) oder aus Alanin (aus Eiweißstoffen) stammt. Außerdem besteht noch die Möglichkeit, daß die Oxalessigsäure aus Asparaginsäure oder  $\alpha$ -Ketoglutaräure gebildet wird.

Glucose reagiert bei Gegenwart von Hexokinase mit ATP unter Bildung von Glucose-6-phosphat unter Freiwerden von Energie. Die Hexokinase kann nach Versuchen von Cori und Mitarbeitern und Frau Needham durch eine aus der Hypophyse stammende unbekannte Substanz gehemmt werden. Diese Hemmung läßt sich durch Zugabe von Insulin aufheben. Es ist wahrscheinlich, daß der hohe Blutzucker-Spiegel bei Diabetikern in einer unbehinderten Wirkung des Hypophysenhormons besteht.

Die Umkehrung der Glykolyse (ohne Mitwirkung der Hexokinase) führt von  $C_5$ - und  $C_3$ -Verbindungen zu Glykogen. Eine Anregung des Fettstoffwechsels bedingt eine größere Acetat-Bildung, gleiches gilt für die oxydative Decarboxylierung der Brenztraubensäure. Essigsäure kondensiert sich dann mit Oxalessigsäure. Ist diese nicht im hinreichenden Maße vorhanden, dann bildet sich aus Essigsäure Acetessigsäure (nachgewiesen mit Kohlenstoffisotopen).

Zu geringe Belieferung des Zyklus mit Kohlenhydraten oder Eiweißstoffen führt daher zur Ansammlung von Acetat und zur Bildung von Ketokörpern, wie man sie bei Diabetikern und im Hungerstadium findet.

Möglicherweise besteht beim Tricarbonsäurezyklus die Fähigkeit, energiereiches Phosphat zu bilden. Ob dieses über ATP erfolgt, ist noch unbekannt.

Joseph Needham fand, daß Myosin sofort mit ATP reagiert unter Spaltung der ATP durch das im Myosin vorkommende Ferment Adenosintriphosphatase. Mit der Phosphorsäure-Abspaltung geht eine Formänderung der Proteinmolekül einher (Viskositätsmessung).

—Em.

—VB 30—

## Rundschau

Schall- und Ultraschall-Untersuchungen in Wasser und wässrigen Lösungen vermögen nach Deutungen von H. O. Kneser Aufschluß über die Struktur der Flüssigkeiten zu geben. So besitzen z. B. Mischungen mit erheblich positiver Mischungswärme ein Maximum in der Absorption des Schalles. Verzögerte Einstellung der Energie molekularer Schwingungen lassen Schlüsse auf den Bau und die Art der beteiligten Molekülen zu, insbesondere weisen assoziierende Flüssigkeiten manche Besonderheiten auf. Verf. konnte die kürzlich von A. Eucken<sup>1)</sup> geschilderten Verhältnisse beim flüssigen Wasser, die quantitative Deutung von Lösungsscheinungen gestatten, insbesondere den Assoziationsvorgang  $(H_2O)_n \rightarrow (H_2O)_n$  durch seine Versuche stützen. — (Naturwiss. 34, 53/55 [1947]).

178 —W.

<sup>1)</sup> A. Eucken, Nachr. d. Akad. d. Wiss. in Göttingen, Math.-Phys. Klasse 1946 S. 38.

Polarisierte Ultrarot-Strahlung zur Krystalluntersuchung benutzte D. A. Crooks. Seit die Frequenzen bestimmter Molekellgruppen oder ganzer Moleküle bekannt sind, gibt die Untersuchung des ultravioletten Dichroismus Aufschluß über die Molekellage im Krystall. So ist die Adsorption polarisierter UR-Strahlung am geringsten, wenn die Polarisationsebene gleich der Richtung des Wechsels der elektrischen Momente ist, die durch die Molekell-Schwingung hervorgerufen werden. Enthält der Krystall zwei Arten gegeneinander geneigter Moleküle, so ist die Absorption am größten, wenn der einfallende polarisierte Strahl den stumpfen Winkel zwischen den Richtungen der elektrischen Momente halbiert. Aus dem Verhältnis von Maximum zum Minimum der optischen Dichte kann umgekehrt auf den Neigungswinkel geschlossen werden. Bei der Untersuchungsanordnung fallen parallele UR-Strahlen im Polarisationswinkel auf einen Selen-Spiegel, und ein Konkavspiegel konzen-

trierte sie durch einen in der Polarisationsebene liegenden Spalt auf die Substanz, die dem Spalt entsprechend drehbar angeordnet ist. Die Proben wurden als dünne Schichten zwischen Steinsalzplatten geschmolzen; bei der Rekrystallisation wuchsen die Krystalle parallel. Untersucht wurde beispielsweise Bernsteinsäure, p-Benzochinon und Acetanilid. (Nature [London] 160, 17/18 [1947]). —Bo. (201)

**Mehrere Schalen bei Beryllium-Komplexen vermutet R. Fricke.** Bei Verbindungen vom Typ  $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{R}$  erscheint es aus sterischen Gründen unmöglich, die Addenden in einer Schale anzusiedeln. R bedeutet einen organischen Molekülrest wie in  $\text{BeCl}_2 \cdot 2(1\text{-Phenyl-3-methylpyrazolon}) \cdot 2\text{-Diäthyläther}$  oder  $\text{BeCl}_2 \cdot 2(2\text{-Amino-pyridin}) \cdot 2\text{-Diäthyläther}$ ; in ihnen werden wie bei  $\text{HAuCl}_4$  mit Säureamiden und Krystallwasser zwei Schalen angenommen. —(Z. Naturforsch. I, 650 [1946]). —W. (164)

**Sinterlegierungen von Silber mit 40 bis 60% Thorium entzünden sich unter Spontanoxydation an der Luft, wie E. Raub und M. Engel mitteilen.** Besonders ausgeprägt ist die Selbstentzündung bei Legierungen mit 50 bis 60% Th, dem Existenzbereich der intermetallischen Verbindung  $\text{Ag}_x\text{Th}_y$ , die außerordentlich unedel ist und mit  $\text{H}_2\text{O}$  sofort unter  $\text{H}_2$ -Bildung reagiert; vielleicht beruht die Reaktion aber auch auf einer Oberflächen-Oxydation des Thoriums selber mit  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei der freiwerdende Wasserstoff unter Ag-Katalyse verbrennen und die Energie zur Einleitung der Spontanoxydation geben würde. Das stimmt mit dem experimentellen Befund überein, wonach zur Selbstentzündung bei  $20^\circ\text{C}$  ein  $\text{O}_2$ -Druck von mindestens 60 mm Hg und ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfdruck von mindestens 2,6 mm Hg (= 15% rel. Feuchtigkeit) herrschen muß. Die Th-Ag-Legierungen waren mit Drueken von 1000 bis 20 000 kg/cm<sup>2</sup> gepreßt und im Vakuum zwischen 700 und  $850^\circ\text{C}$  gesintert worden. Sie glühen an der Luft unter Flammenerscheinung innerhalb 10 min auf; dabei werden Temperaturen über  $1000^\circ\text{C}$  gemessen. Ersetzt man Th durch Zirkonium, so ist der Effekt wesentlich abgeschwächt; Selbstentzündung tritt nicht ohne weiteres ein. Bei Titanlegierungen liegt nicht einmal mehr eine Reibungs-pyrophorität vor. —(Metallforsch. 2, 115/19 [1947]). —W. (197)

**Die Fällung von Platin-Metallen mit organischen Monosulfiden untersuchten J. E. Currah, W. A. E. Mc Bryde, A. J. Cruikshank und F. E. Bea-mish und fanden, daß Phenylthioharnstoff, sym.-Di-o-tolyl-thioharnstoff, Thiophenol und Thiobarbitursäure zum Niederschlagen von Platin, Palladium, Rhodium und Gold in saurer Lösung brauchbar sind. Kupfer, Nickel und Eisen fallen nicht aus. Für die gravimetrische Bestimmung von Rhodium mit Thiobarbitursäure und von Platin mit Thiophenol sind Fehlergrenzen von  $\pm 1\%$  angegeben.** —(Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 120/122 1946). —(W.) (60)

**Physikalische und chemischen Eigenschaften und Verwendbarkeit von hochkonzentrierten Wasserstoffsuperoxyd-Lösungen (90%)** wurden von E. S. Shanley und F. P. Greenspan untersucht. Überraschend war der Befund der Haltbarkeit: bis zu Temperaturen von  $100^\circ$  durchaus beständig, setzt eine schnelle Zersetzung in Wasser und Sauerstoff erst oberhalb  $140^\circ$  ein. Den untersuchten Stabilisatoren, zumeist Säuren, wird von den Verf. keine wesentliche Aktivität zugeschrieben, vielmehr soll der Reinheitsgrad der Lösungen die jeweilige Haltbarkeit bedingen. 90%iges Wasserstoffsuperoxyd hat bei  $0^\circ$  eine Dielektrizitätskonstante von 97; sie nimmt mit fallender Konzentration zu, dementsprechend ist die Leitfähigkeit von Ionen in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen um so geringer, je höher die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration ist. Die normale Zersetzungsreaktion ist stark exotherm, die freiwerdende Wärme pro Mol Umsatz beträgt 23 450 cal. Die Explosionswirkung verschiedener Systeme mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erreicht hohe Werte und liegt nur knapp unter den Werten bekannter Sprengstoffe, wie etwa Nitroglycerin. Hochkonzentriertes Wasserstoffsuperoxyd verspricht ein bedeutendes Oxydationsmittel für org. Synthesen zu werden. Nachdem R. F. Hunter u. Mitarb.<sup>1)</sup> bereits 1945 auf seine Brauchbarkeit für die Oxydation von Carotin zu Vitamin A hingewiesen hatte, wurden jetzt viele übliche Oxydationsreaktionen der org. Chemie mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erprobt und meist mit guten Ausbeuten durchgeführt. Zu den interessantesten gehören die Oxydationen von Dodeken zu 1,2-Dodekan-diol in 75%iger Ausbeute, von Diäthylamin zu Diäthylhydroxylamin (50% Ausbeute), und von Anthracen zu Anthrachinon mit 70% Ausbeute. —(Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39, 1536/43 [1947]).

174 —W.

**Die elektrischen und thermischen Eigenschaften von Uran prüften H. Ebert und A. Schulze nach und fanden andere Werte als die bisherigen Literaturangaben. Der spezifische elektrische Widerstand wurde mit  $\sigma = 0,378 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , sein Temperaturkoeffizient mit  $\alpha = 2,00 \cdot 10^{-3}$  gemessen. Die Dichtebestimmung ergab den Wert  $s = 18,31 \text{ g/cm}^3$  für  $20^\circ\text{C}$ . Die Thermokraft von Uran bezogen auf Kupfer ist  $\frac{dE}{dT} = 4,6$ ; bezogen auf Platin 12 Mikrovolt/Grad. Die Untersuchungen, zu denen Uran von 99,5 bis 99,9% Reinheit benutzt wurde, ergaben außerdem Werte für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0 bis  $500^\circ\text{C}$ .** —(Metallforsch. 2, 46/49 [1947]). —W. (119)

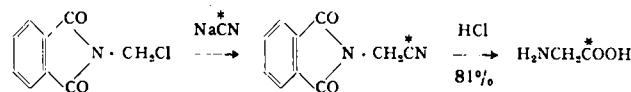
<sup>1)</sup> R. F. Hunter u. N. E. Williams, J. Chem. Soc. 1945, 554/6.

**Große Laboratoriums-Adsorptionskolonnen** aus korrosionsfreiem Stahl sind von B. J. Main u. Mitarb. entwickelt worden. Sie sind 16 m lang bei einem Durchmesser von 1,9 cm oder 7,9 m lang bei einem Durchmesser von 1,0 cm; als Adsorbens wird Silicagel verwendet. Die Fließgeschwindigkeit kann durch Druck mit Hilfe inerter Gase genau reguliert werden. Bei der größeren Type, deren Fraktionierraum mit 3,7 kg Silicagel gefüllt wird, wird sie mit  $\text{N}_2$  auf 20 bis 50 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit pro Minute eingestellt. Die Arbeitstemperatur (Adsorptionswärme) wird mit Thermoelementen überwacht. Mit derartigen Kolonnen ist es möglich geworden, in einem einzigen Arbeitsgang Benzine, Leuchtpetroleum und andere Erdölfraktionen innerhalb weiter Siedebereiche zu trennen, und zwar in Paraffine, Naphthene (Cycloparaffine), einkernige und mehrkernige Aromaten. Die Übergangszonen zwischen den einzelnen Anteilen sind meist sehr klein, die Trenneffekte der untersuchten Systeme liegen zwischen 60 und 100%. Aromatische Gemische werden durchweg besser getrennt als Paraffine. Die Adsorbierbarkeit nimmt in folgender Reihenfolge ab: 2- und mehrkernige Aromaten, 1-kernige Aromaten, Cycloparaffine, Paraffine. Im einzelnen lassen sich folgende qualitative Unterschiede erkennen: mit zunehmender C-Atomzahl in n-Alkylgruppierung sinkt die Adsorbierbarkeit; normale Paraffine werden besser adsorbiert als Isoverbindungen; n-Hexan besitzt eine bessere Adsorbierbarkeit als Cyclohexan, das auch schwächer adsorbiert wird als Cyclopantan. Bei gleicher C-Atomzahl werden Polyalkylbenzole besser als n-Alkylbenzole adsorbiert. Von disubstituierten Benzolen werden die o-Verbindungen besser adsorbiert als die p- und wahrscheinlich auch als die m-Isomeren. —(Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39, 1072/1079 [1947]). —W. (173)

**Verbindungen, die gleichzeitig Anionen- und Kationen-Austauscher darstellen,** beschreibt das Amer. Pat. 2275210. Es sind feste, wenig in  $\text{H}_2\text{O}$  lösliche organische Stoffe amphoteren Charakters, die mit der jeweiligen Flüssigkeit in Berührung gebracht werden. In Frage kommen z. B.: 8-Sulfo-5-vinyl-1-

naphthyl-ammoniumhydroxyd (I), 2-(3',4'-Diamino-phenol) 1,8-dioxy-naphthalin-3,6-disulfosäure (II) oder 1-Amino-8-oxy-naphthalin-3,6-disulfosäure. —R. (107)

**Zur Herstellung organischer Verbindungen mit  $^{13}\text{C}$ - oder  $^{14}\text{C}$ -Atomen** haben W. Sakami, W. E. Evans und S. Gurin für einige Verbindungen folgende Wege mit guten Ausbeuten aufgefunden. Ausgehend von  $\text{BaCO}_3$ , das mit Perchlorsäure  $\text{CO}_2$  liefert, wird in evakuierten Gefäßen mit diesem  $\text{CO}_2$  und Natriumcyanid über eine Grignard-Reaktion  $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CO}}\text{Na}$  synthetisiert; Ausbeute 90%. Hieraus lädt sich über den Äthyläther (Darstellung durch Umsatz mit Diäthylsulfat) durch Destillation Acetessigester  $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CO}}\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  mit 40%iger Ausbeute gewinnen. Aus ihm entsteht durch Alkali-Hydrolyse  $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CO}}\text{CH}_2\text{COONa}$  (91%). Kondensiert man eine aus Äthylbromacetat hergestellte Grignard-Verbindung mit isotopischem Methylacetat, so erhält man merkwürdigerweise ein Reaktions-Na-acetacetat, das gar kein aktives C-Atom enthält. Wird dagegen die Grignard-Verbindung in Gegenwart von isotopischem Methylacetat hergestellt, so entsteht  $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CO}}\text{CH}_2\text{COONa}$ . Zur Darstellung von Na-acetacetat, das nur in der Carboxyl-Gruppe ein aktives C-Atom enthält, wird  $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CO}}\text{Na}$  nach Auwers und Bernardi in Äthylbromacetat überführt (86%), und die Grignard-Reaktion dann mit normalem Methylacetat durchgeführt. Die beste Methode zur Darstellung von isotopischem Glyzin besteht in der Kondensation von N-Chlormethylphthalimid mit NaCN gemäß



(J. Amer. Chem. Soc. 69, 1110/12 [1947]). —W. (196)

**Die Oxydation von Naphthalin** über einem mit Kaliumsulfat stabilisierten Vanadinpentoxyd-Katalysator bei  $430^\circ$  untersuchten H. E. Fierz-David, L. Blaney und W. v. Krannicheld. 1,4-Naphthochinon wurde bei einem Naphthalin-Luft-Verhältnis = 1:40 mit 15% Ausbeute erhalten. Die Versuche zeigten eindeutig, daß der Katalysator stabilisiert werden muß. Obgleich dem Bau des Reaktionsofens besondere Sorgfalt gewidmet wurde, gelang es wegen der Wärmetönung der Reaktion nicht, Zwischenstufen der Naphthochinon-Bildung zu fassen. Das Reaktionsgemisch (optimal 20% Naphthochinon, 65% Phthalsäureanhydrid und 15% Naphthalin) konnte ohne Schwierigkeiten getrennt werden. —(Helv. Chim. Acta 30, 237/65 [1947]).

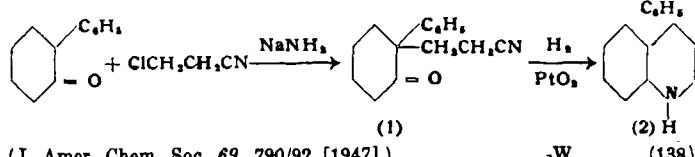
179 —Bo.

**Die Bedingungen der Mikro-Elektrophorese** untersuchten H. Labhart und H. Staub. Sie entwickelten eine Elektrophorese-Zelle, die es ermöglicht, 5 mg Eiweiß mit einer Genauigkeit von 2–3% zu fraktionieren. Die Maße der U-förmig gebauten Zelle betragen: Breite 1,5 mm, Höhe 3 cm, Tiefe 0,5 cm. Der Berechnungsindex wird mit einer besonders gebauten Anordnung interferometrisch bestimmt. Vier monochromatische Lichtstrahlen treten mit einem

gewissen Gangunterschied sowohl durch die beiden Zellschenkel als auch an zwei Stellen durch reine Pufferlösung und fallen sodann auf eine planparallele Platte. Die interferierenden Strahlen werden photographisch aufgenommen und können dann bequem ausgewertet werden. (Helv. chim. Acta 30, 1954 [1947]).

—Bo. (185)

Die Synthese von Verbindungen mit angulären Aryl-Gruppen kann ohne Schwierigkeit mit guten Ausbeuten aus Cyclohexanon-Derivaten und Chlor-alkynitrilen durchgeführt werden. Nach V. Boekelheide reagieren sie in Gegenwart von Natriumazid zu Cyano-alkyl-cyclohexanonen, die bei katalytischer Reduktion leicht Ringschluß geben. So entsteht z. B. aus 2-Phenyl-cyclohexanon und  $\beta$ -Chlor-propynitril unter Salzsäure-Austritt 2-( $\beta$ -cyano-äthyl)-2-phenylcyclohexanon (1), das durch katalytische Reduktion mit Platinoxyd in 10-Phenyl-decahydrochinolin (2) überführt werden kann.



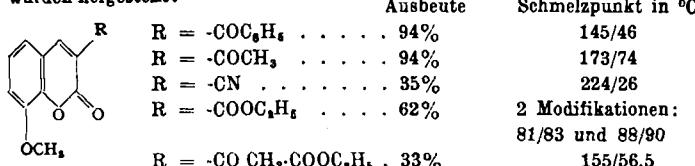
(J. Amer. Chem. Soc. 69, 790/92 [1947].) W. (138)

Als Reagens auf Alkylhalogenide schlagen H. B. Cuiter u. H. R. Golden 6-Nitro-2-mercaptopbenzthiazol, das sog. „Nitro-Captax“ vor. In alkalischer Lösung entstehen gut krystallisierte 6-Nitro-benzthiazol-alkyl-sulfide, wenn man die Jodide 15 Minuten, die Chloride und Bromide 30 Minuten am Rückflußküller mit dem Reagens kocht. Sekundäre Halogenide und solche mit verzweigter Kette brauchen die doppelte Reaktionszeit, während tertiäre Halogenide keine Derivate geben. Die Sulfide lassen sich aus Methanol umkrystallisieren oder in Eisessig mit Kaliumpermanganat zu den entsprechenden Sulfonen oxydieren. Bei Zusatz von Eiswasser fallen die Sulfone aus; sie sind aus Äthanol umkrystallisierbar und zeigen wie die Sulfide charakteristische Schmelzpunkte. Die Tabelle enthält die Schmelzpunkte einiger wichtiger Derivate.

Halogenid	Schmelzpunkt des Sulfides	Schmelzpunkt des Sulfons
Methyl — .....	134	186
Aethyl — .....	103—104	160
n-Propyl — .....	94—95	181
i-Propyl — .....	75—76	154
n-Butyl — .....	64—65	152
i-Butyl — .....	68—69	124
s-Butyl — .....	ölig	121
n-Amyl — .....	48—49	125
i-Amyl — .....	56—57	115
n-Hexyl — .....	55,5	111,5
n-Heptyl — .....	39,5	123,5
Allyl — .....	72—73	kein Derivat
Benzyl — .....	114—115	194
Cyclohexyl — ...	100—101	189

(J. Amer. Chem. Soc. 69, 831/32 [1947]). -W. (150)

Die Darstellung von Cumarin-Derivaten durch Kondensation von 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd oder seinen Estern mit aktiven Methylen-Verbindungen beschreiben E. C. Horning und M. G. Horning. Die Reaktion, die nach Knoevenagel<sup>1)</sup> unter Benutzung von Piperidin als Katalysator ausgeführt wird, geht sehr schnell, die Ausbeuten variieren mit den verschiedenen Estern. Allgemein sollen Verbindungen des 2,3-Dihydrobenzaldehyd der Kondensation zu Cumarin-Derivaten zugängig sein. Folgende 8-Methoxy-cumarine wurden hergestellt:



(J. Amer. Chem. Soc. 69, 968/69 [1947]). —W. (193)

„Acetonin“ erhielt durch Umsetzung von Aceten mit  $\text{NH}_3$ , E. Maller.  
 $\text{3} (\text{CH}_3)_2\text{O} + 2 \text{NH}_3 = ((\text{CH}_3)_2\text{C})_3\text{N}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Auf Grund zahlreicher Reaktionen ist mit Sicherheit anzunehmen, daß es sich um 2,2,4,6,6-Pentamethyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyrimidin handelt. Es ist eine farblose, sich schnell gelb färbende, mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Alkohol, Äther und Petroleum mischbare Flüssigkeit ( $K_p$  12 mm 55–56°). Mit der berechneten Menge Wasser bildet sich ein Monohydrat (Fp 43°). Während Säuren hydrolysernd wirken, ist Acetonin in alkalischem Medium beständig. Zur Darstellung wird in einen verschlossenen Dreihalskolben, der 600 g gemahlenes  $\text{CaCl}_2$  und 80 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 1180 g Aceton enthält, unter geringem Druck und Kühlung auf ~ 25°, 655 g  $\text{NH}_3$  unter Röhren eingeleitet. Nach Abtrennung der wässrigen Phase gibt Destillation die reine Verbindung in etwa 82% Ausbeute. (Helv. Chim. Acta 30, 114/1123 [1947]).

—Bo. (194)

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 2585 [1898].

Eine neue technische Synthese für razemisches Menthol geben W. R. Brode und R. W. van Dolah an. Wie schon lange bekannt ist, führt die Nikatalytische Hydrierung von Thymol, das durch Kondensation von m-Kresol mit Isopropenyl oder Isopropylchlorid leicht zu gewinnen ist, zu einem Gemisch der Menthol- und Neomenthol-Isomeren; entgegen den Angaben einiger Patente ist deren Trennung jedoch sehr schwierig. Führt man dagegen die Reduktion in Gegenwart von Kupferchromit durch, so werden 60 bis 70% dl-Menthol neben nur 10 bis 20% dl-Neomenthol erhalten. Ein solches an den gewünschten dl-Menthol-Isomeren reiches Gemisch läßt sich technisch gut trennen. Die Hydrierung des Thymols wird mit Kupferchromit (1 Gew.-Teil auf 10 Gew.-Teile Thymol) in Autoklaven unter Wasserstoffdrücken von 5,5 bis 9 Atm. bei 200° C erreicht, ihr Ende kann aus dem H<sub>2</sub>-Verbrauch erkannt werden. Das fertige Rohprodukt wird mit Korbzentrifugen abgetrennt. Die Trennung der Isomere in Menthole und Neomenthole erfolgt nach einem bereits 1912 von R. H. Pickard und W. O. Littlebury beschriebenen Verfahren, nämlich durch Veresterung mit Phthalsäureanhydrid, und liefert eine 60%ige Ausbeute an Menthol von ausgezeichnetem Geruch und Geschmack (Fp. 26 bis 28° C). Eine weitere Trennung in d- und l-Verbindungen erübrigts sich, da sich die Isomeren wenig in ihren toxischen und pharmakologischen Eigenschaften unterscheiden. — (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39, 1156/1160 [1947]).

Die Tautomerie der Cyanursäure in wässrigen Lösungen untersuchten I. M. Klotz u. T. Askounis in umfangreichen Versuchen durch Aufnahme der Absorptionsspektren bei verschiedenen pH-Werten. Außer der Cyanursäure wurden verwandte Verbindungen wie Melamin (Cyanamid), Barbitursäure-Derivate, Guanidin und Cyanurchlorid zur Lösung des Problems herangezogen. Danach existiert die Cyanursäure in neutralen Lösungen in cyclischer Form mit der Carbonyl-Konfiguration. Zusatz von Säuren oder Basen verursachen eine Änderung der Struktur; es gelang jedoch nicht, die tautomere Form genau zu identifizieren. — (J. Amer. Chem. Soc. 69, 801/03 [1947]).

Zur Trennung und Identifizierung antibiotischer Substanzen benutzt W. A. Winsten ein neues Verfahren. Ein Tropfen der zu analysierenden Lösung wird an einem Papierstreifen chromatographiert. Das entwickelte Chromatogramm wird sodann auf eine besäte Agar-Agar-Platte gelegt. Nach Ablauf der Inkubationszeit kann durch Vergleich mit „bekannten“ Chromatogramm-Streifen aus der Wachstums-Inhibition auf Art und Konzentration der verschiedenen Antibiotica-Zonen geschlossen werden. (Chem. Engng. News 26, 632 [1948]).  
Bd. (205)

**Synthetisches Antianämicum.** An Stelle von Folinsäure oder konzentrierten Leberextrakten kann zur Behandlung der perniciösen Anämie auch die synthetische Pteroyl-glutamyl-glutaminsäure angewandt werden, wie *T. D. Spies u. Mitarb.* mitteilen. Die Verbindung hatte bei allen Patienten eine unmittelbare hämatopoetische Wirkung. (Southern Med. Journ. 40, 175 [1947]).

—Rau. (188)

Triethylenglykol wirkt sowohl fungicid wie bactericid, wie *M. Melody* und *E. Bigg* mitteilen. Sporen von *Penicillium notatum* werden durch „TEG“ abgetötet. Die maximale fungicide Wirkung gegen Schimmelsporen in der Luft wird mit einem TEG-Dampf von 0,035 mg/l Luft (relativer Feuchtigkeit von 55–60%) erreicht. (J. Infekt. Dis. 79, 45 [1948])

—Bau (198)

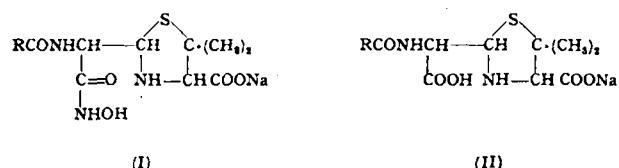
**Alloxandabetes bei Ratten** lässt sich durch Injektion von 40 mg Alloxan pro kg Körpergewicht innerhalb 48 h erzielen. Intravenöse Verabreichung von Glutathion oder Cystein 1—2 min. vor der intravenösen Zufuhr des Alloxans verhindert den Diabetes. Wird die SH-Verbindung 1 min nach Alloxan-Zufuhr gegeben, ist die protektive Wirkung gering, 3 min nach Alloxan-Zufuhr ist sie nicht mehr festzustellen. Andere Aminosäuren, Phosphatpuffer und Ascorbinsäure haben diese protektive Wirkung nicht. Maximale Dosierung: 2 Millimol SH-Verbindung pro kg Körpergewicht. 1 Millimol Cystein verhindert Alloxandiabetes bei nahezu allen Ratten, die gleiche Menge Glutathion bei weniger als der Hälfte. — Aus diesen Feststellungen schließt Lazarow auf eine Verknüpfung zwischen Alloxan- und Glutathion-Stoffwechsel und der Ätiologie des menschlichen Diabetes. Alloxan könnte aus Harnsäure entstehen, einem normalen Metaboliten. Glutathion in Blut und Gewebe schützt normalerweise vor der Alloxan-Wirkung. Die Betazellen des Pankreas schädigende Alloxan-Menge könnten bei einer Stoffwechselschädigung entstehen, wobei Anhäufung von Alloxan mit verminderter Glutathiongehalt oder einer spezifischen Schädigung der Glutathionwirkung in den Betazellen verknüpft sind. (Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 61, 441 [1948].)

—Rau. (190)

Daß die Placenta das Vitamin E-reichste Organ ist, zeigte G. Athanassi und bewies damit eine alte Vermutung. Die Untersuchungen wurden mit den von P. Karrer, A. Emmerli u. C. Engel angegebenen kolorimetrischen Bestimmungsverfahren mit Eisen(III)-chlorid und Dipyridyl für Tocopherol durchgeführt und ergaben einen Vitamin E-Gehalt der Placenta von 0,56 bis 1,07 mg-%. — (Klin. Wschr. 24/25, 170/71 [1946].) -W. (117)

Eine eisen-bindende Proteinfraktion wurde von A. L. Schade und L. Caroline aus menschlichem Plasma isoliert. Die Resorption von Eisen durch die Darmschleimhaut wird erhöht und der Transport durch den Organismus durch Verabreichung des eisen-gesättigten Proteins verbessert. Dieses besitzt auch eine bakteriostatische Wirkung auf eisenempfindliche Mikroorganismen, z. B. *Shigella dysenteriae*. (Science 104, 340 [1946]). — Rau. (190)

Zur quantitativen Bestimmung von Penicillin war von Staab, Ragan und Binkley auf der 109. Tagung der Amer. Chem. Soc. ein Verfahren angegeben worden, das mit Hydroxylamin eine Penicillin-Hydroxamsäure herstellt, welche mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen einen kolorimetrisch messbaren Farbkomplex ergibt. Die Methode war nur für Präparate zwischen 50 und 100% Reinheit brauchbar. Sie ist neuerdings von J. H. Ford genauer untersucht und auch auf Penicillin-Nährösungen ausgedehnt worden. Gleiche Volumenteile einer 4,0 molaren Hydroxylamin-hydrochlorid- und einer 3,0 molaren NaOH-Lösung werden zusammengegeben ( $p_{\text{H}} = 6,4$ ). Die Mischung, die jedesmal neu hergestellt werden muß, reagiert schnell mit Penicillin zu der in Formel I wieder gegebenen Hydroxamsäure, die mit 10%iger  $\text{Fe}^{3+}$ -Lösung in 0,1 n-HCl einen dem Beerschen Gesetz gehorgenden violetten Farbkomplex bildet, der auskolorimetriert werden kann. Störend bei dieser Bestimmung können Phosphationen wirken, doch ist deren Konzentration in Penicillin-Proben so gering, daß die Störung innerhalb der Fehlertoleranz liegt. Dagegen sind in den Nährösungen einige Ester, Anhydride, Amine, Aldehyde und Ketone vorhanden, die ebenfalls mit Hydroxylamin reagieren und dann Farbkomplexe mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen bilden können. Um ihren Einfluß auf das Analysenergebnis zu eliminieren, wird vorgeschlagen, in einer zweiten Probe Penicillin mit Penicillinas-Enzym in Penicillinsäure (Formel II) zu überführen; da die ent-



stehende Säure nicht zu reagieren vermag, ergibt sich aus der Differenz die auf den Penicillin-Anteil entfallende Farbintensität. Die Methode ist in den praktisch vorkommenden Konzentrationen von 0,4 bis 4,0 millimolaren Penicillin-Lösungen (entsprechend 240 bis 2400 O.E. pro cm<sup>3</sup>) anwendbar. Die kolorimetrische Messung muß innerhalb 2 min durchgeführt werden, da die Farbintensität bei längerer Dauer stark abfällt. — (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 19, 1004/06 [1947]). — W. (181)

Neue radioaktive Isotope wurden von D. H. Templeton, I. I. Howland und I. Perlman in Berkeley durch Beschuß einer Blei-Isotopen-Mischung mit 40 MeV  $\alpha$ -Teilchen bzw. 20 MeV Deuteronen hergestellt.  $^{207}\text{Po}$  wurde aus  $^{208}\text{Pb}$  und in schlechter Ausbeute auch aus  $^{209}\text{Bi}$  erhalten. Es geht mit einer Halbwertszeit von 5,7 h durch inverse  $\beta$ -Strahlung in ein Bi-Isotop über.  $^{206}\text{Po}$  mit einer Halbwertszeit von 3 a wird in guter Ausbeute aus  $^{207}\text{Pb}$  und  $^{209}\text{Bi}$  erhalten. Es ist ein  $\alpha$ -Strahler.  $^{208}\text{Po}$  der Halbwertszeit 9 Tage wurde aus  $^{204}\text{Pb}$  erhalten. Zu 90% geht es durch inverse  $\beta$ -Strahlung in  $^{206}\text{Bi}$  über (Halbwertszeit 6,4 Tage); 10% senden  $\alpha$ -Strahlen aus. Hauptsächlich entsteht beim Beschuß von Blei mit  $\alpha$ -Teilchen immer  $^{210}\text{Po}$  der Halbwertszeit 140 Tage. — Ein neues Bi-Isotop,  $^{204}\text{Bi}$ , wurde aus Thallium erhalten:  $^{203}\text{Te}$  ( $\alpha$ , 3n)  $^{204}\text{Bi}$ . Es entsteht aber auch aus  $^{204}\text{Pb}$  (d, 2n). Dieses neue Isotop geht in kurzer Zeit in  $^{204}\text{Pb}$  über. Ein isomeres Isotop des  $^{99}\text{To}$  (ehem. Masurium) mit einer Halbwertszeit von  $9,4 \cdot 10^5$  a wurde von E. E. Motta, G. E. Boyd und Q. V. Larson beschrieben; das bisher bekannte Isomere hat eine Halbwertszeit von 6,6 h. Das neue Isotop wurde aus  $^{98}\text{Mo}$  (Halbwertszeit 67 h), welches aus dem stabilen  $^{98}\text{Mo}$  durch Neutronenbestrahlung zugängig ist, erhalten. Es wurden 4 kg Molybdän im Clinton-Pile 112 Tage bestrahlt, bis wägbare Mengen des isomeren Technetium-Isotopes entstanden waren.

Ein neues  $\beta$ -strahlendes Wolfram-Isotop mit der Masse 181 und einer Halbwelt von  $140 \pm 2$  Tagen soll durch eine (d, 2n)-Reaktion in Berkeley durch G. Wilkinson aus Tantal hergestellt worden sein. (Chem. Engng. News. 26, 703/704 [1948]) — Bo. (212)

Die Synthese von heparin-wirksamen Substanzen aus carboxylierter Cellulose gelang K. Maurer † und E. Vincke. Sie benutzten dabei das von K. Maurer und G. Reiff entwickelte Verfahren, die Zuckerbausteine der Cellulose durch Oxydation mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  teilweise in Uronsäuren zu verwandeln. Die entstehende carboxylierte Cellulose bildet leicht lösliche Salze, die bis zu einem S-Gehalt von 14 bis 19% mit Schwefelsäure verestert werden. Die resultierenden Präparate sind sehr leicht löslich, hemmen die Blutgerinnung stark und zeigen bei einem Carboxylierungsgrad von  $\sim 15\%$  keine toxische Wirkung. E. Vincke stellte ein neodynam-haltiges Heparin der Formel  $C_{22}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{SNaNd}_2$  her, indem die blutgerinnungshemmende Wirkung des Heparin-Anions durch dieselbe, bereits bekannte Wirkung des Kations (Nd), verstärkt sein soll. — (Chem. Ber. 80, 179/193 [1947]) — W. (120)

$^{233}\text{U}$  wurde aus Thorium in einem Uran-Graphit-Pile in Hanford, Washington, hergestellt, wie G. T. Seaborg mitteilte. Bisher wurden einige hundert Milligramm des reinen Metalls gewonnen.  $^{233}\text{U}$  soll beträchtliche Energien liefern können. Da die Thorium-Vorkommen der Welt bedeutend größer sind als die an Uran, ist diese Entdeckung von besonderer Wichtigkeit. (Herald Tribune 8, 3. 48)

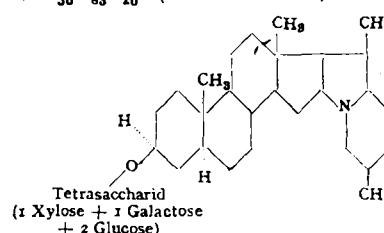
— Bo. (213)

Graphitbifluorid,  $[\text{C}_{24}]^+\text{HF}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{F}_2$ , eine blaue, salzartige, in ihren Eigenschaften bekannte Graphitsalze, wie dem Graphitbisulfat u. a. völlig gleichende Verbindung, stellte W. Rüdorff durch anodische Oxydation von Graphit in wasserfreier  $\text{H}_2\text{F}_2$ , oder vorteilhafter durch Oxydation mit strömendem Fluor dar. Weiterer Umsatz dieses blauen Salzes mit metallischem Graphit führt zu definierten Verbindungen niedriger Oxydationsgrades. (Z. anorg. Chem. 254, 319 - 28 [1947].) — Ku. (218)

Der amerikanische Emersol-Prozeß zur Gewinnung von Fettsäuren geht nach einem Bericht von R. L. Demmerle von natürlichen Fetten, wie Sojaöl, Olivenöl, Leinöl, Sardinenöl und Abfallfetten der Konservenindustrie, aus. Nach Verseifung und Reinigung durch Destillation zur Entfernung von Geruch, Geschmack, Farbe und Unverseifbarem wird mit 90%igem Methylalkohol extrahiert, der danach eine Trennung von Fettsäuren durch einfache Filtration erlaubt. Außerdem ist er am billigsten und am besten wiedergewinnbar. Ebenfalls geeignet sind Petroläther, Äthylalkohol, Aceton und einige chlorierte Kohlenwasserstoffe, doch treten hierbei Schwierigkeiten bei der nachfolgenden Krystallisation ein. Während bei der Extraktion Temperaturen um 100°C angewendet werden, muß danach die Temperatur soweit gesenkt werden, daß sie unterhalb der Schmelzpunkte der abzutrennenden Fettsäuren liegt (für Ölsäure wird mit 2°, für Palmitin- und Stearinsäure mit 40 bis 50° gearbeitet). Bei Benutzung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  besteht die Gefahr einer Veresterung, die Reaktion muß daher möglichst schnell durchgeführt werden, außerdem darf die Temperatur nicht zu hoch steigen. Die technische Lösung dieser Probleme ist in besonderen aus korrosionsfreien Stählen errichteten Anlagen gelungen, die in Kreisprozessen arbeiten. Grundsätzlich kann mit Hilfe des Emersol-Prozesses eine Reindarstellung der Fettsäuren erreicht werden. In der Praxis wird bisher meist ein Gemisch aus 45% Stearin- und 55% Palmitinsäure hergestellt, weil diese Mischung auf Grund der alten Verfahren (Auspressen der Verseifungskuchen mit mechanischen Mitteln) handelsüblich geworden ist. Die Gesamtdauer des Prozesses beträgt 24 h, die Wiedergewinnung des Methanols wird mit 95% Ausbeute durchgeführt. Die Ausbeute an Fettsäuren hängt von dem Ausgangsmaterial ab und schwankt zwischen 50 und 80%. Gegenüber den alten Verfahren konnte der Preis für Fettsäuren in den USA. um 65% gesenkt werden. — (Ind. Engng. Chem., ind. Ed. 39, 126/131 [1947]). — W. (191)

Tetraäthyl-pyrophosphat ist die wirksame insektizide Verbindung des „Hexaäthyl-tetraphosphates“. Hexaäthyl-tetraphosphat wird durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Äthylalkohol bei 120 bis 150 Torr erhalten ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{P}_4\text{O}_{10}$ ). Es ist eine hygroskopische, in Wasser und zahlreichen org. Lösungsmitteln (Aceton, Äther, Chloroform,  $\text{CCl}_4$ , Benzol, Toluol u. a.) lösliche Flüssigkeit. Es enthält verschiedene Ester, wie Äthyl-metaphosphat, Triäthylorthophosphat, Tetraäthyl-pyrophosphat und vermutlich auch Pentaäthyltriphosphat. Tetraäthyl-pyrophosphat konnte aus dem Gemisch isoliert werden und wurde auch auf verschiedenen anderen Wegen synthetisiert. Bei etwa 20° spaltet es Äthylen ab. In Wasser hydrolysiert es spontan und bildet Diäthyl-orthophosphorsäure in einer Reaktion erster Ordnung. (Ind. Engng. Chem. 40, 649 [1948].) — Bo. (216)

Demissin, ein Alkaloidglykosid aus den Blättern von *Solanum demissum*, einer in Mexiko heimischen Kartoffelpflanze, deren Blätter von den Larven des Kartoffelkäfers nicht befallen werden, isolierten R. Kuhn und Irmentraud Löw. Das in Alkohol leichter, in Wasser schwerer als „Solanin“ lösliche Demissin hat die Bruttoformel  $\text{C}_{50}\text{H}_{88}\text{O}_{20}\text{N}$  (s. Strukturformel). Das durch Säurehydro-



lyse erhaltene Aglykon schmilzt in farblosen Nadeln bei 216-218° und unterscheidet sich in seiner Bruttoformel  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{ON}$  von der durch C. Schöpf und R. Herrmann für das Solanidin ermittelten durch den Mehrgehalt von 2 H-Atomen. Die resistenten Demissin-Blätter liefern 10-15 mal mehr krystallisiertes Alkaloidglykosid als die gegen den Kartoffelkäfer anfälligen Blätter unserer Kulturkartoffel *Solanum tuberosum*. Deren mit Demissin-Lösungen präparierte Blätter wurden von den Larven des Kartoffelkäfers nicht gefressen, so daß Demissin offenbar für sie ein Vergällungsmittel darstellt. (Chem. Ber. 80, 406 [1947]). — F. (209)

Mit Ammoniak stark angereichertes Gaswasser der Kokereien soll nach einem Vorschlag von C. Eymann als Düngemittel in der Landwirtschaft brauchbar sein. Das bei der heute üblichen Betriebstechnik anfallende Gaswasser enthält nur etwa 1,5% NH<sub>3</sub>. Bei Durchschnittsgehalten an CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S der Kokereigase läßt sich NH<sub>3</sub> jedoch im Waschwasser zu wesentlich höheren Konzentrierungen anreichern, wie sich aus NH<sub>3</sub>-Teildruckmessungen über NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-Gleichgewichten in Wasser ergibt. Bei 10 bis 15°C beträgt hiernach die maximal erreichbare Anreicherung etwa 150 g/l; da zur Zeit die NH<sub>3</sub>-Wäscher infolge ungenügender Kohlenufuhr unterbelastet sind und andererseits der CO<sub>2</sub>-Gehalt wegen der Heizwertsenkung höher liegt als früher, kann die maximale Anreicherung noch weiter gesteigert werden. Es wird vorgeschlagen, je Tonne Rohkohle 3 m<sup>3</sup> Gaswasser durch Düsen in das heiße Gas einzusprühen. Das Gaswasser läuft dann in die Vorlage, abgeschiedener Teer wird abgetrennt und das Gaswasser erneut in das heiße Gas eingesprührt, so daß der Waschprozeß durch einen Kreislauf zur NH<sub>3</sub>-Anreicherung führt. Von Zeit zu Zeit wird verdampftes Wasser aus der Teer-Gaswasser-Scheidung der Vorlage ersetzt. Die Analyse eines so angereicherten NH<sub>3</sub>-Wassers ergibt im Durchschnitt etwa 60 kg/m<sup>3</sup> an flüchtigem Ammoniak; innerhalb eines Monats schwankte bei den ausgeführten Versuchen der Gehalt allerdings zwischen 5,0 und 7,7% NH<sub>3</sub>. Das hochangereicherte Ammoniakwasser enthält das NH<sub>3</sub>, vor allem als Carbonat, Bicarbonat und Carbamat. Andere Bestandteile liegen in Konzentrationen vor, die den Pflanzen nicht schädlich sind. — (Rundschreiben Nr. 10 des Deutsch. Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern 1947).

—W. (186)

**Chloracrylsäureäthylester** („Äthylchlorcarbonat“) ist in den USA. als vielseitiges Ausgangsmaterial für industrielle Synthesen eingeführt. Die Tabelle gibt einen Überblick über Reaktionen, die in der Industrie bereits durchgeführt oder vorbereitet werden.

Reaktionen mit	Endprodukte
1. Allyljodid in Gegenwart von Zn	Triallylcarbinol
2. Äthyljodid in Gegenwart von Na	Aethyl-sec. Butyl-Keton
3. Grignard-Verbindungen	Benzoesäure-äthylester, Triphenylcarbinol, Triäthylcarbinol
4. Phenol	Kohlensäure-äthyl-phenylester, Salicylsäure-äthylester
5. Na-Benzoat	Benzoesäure-äthylester und Benzoesäureanhydrid
6. Kaliumcyanat	Isocyanat
7. Chinin	Chinin-äthyl-carbonat
8. Alkohole und Alkoholate	Kohlensäureester
9. Ammoniak, Amin, Amide, Imide und Aminosäuren	Urethan, Allophansäureester, Cyanursäure, Guanidin-Derivate.
(Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 1; 19/20 [1946]).	—W. (200)

Alkaliresistente Kunstseiden können aus Alginsäure gewonnen werden, wie J. B. Speakman auf dem XI. Kongreß der I. C. U. in London mitteilte. Alginsäure oder Ca-Alginat müssen mit Salzen solcher Metalle behandelt werden, die sich durch hohe Koordinationskraft auszeichnen, wie etwa basisches Chromacetat oder basisches Berylliumacetat. Die Querverbindungen zwischen den langen Kettenmolekülen können durch bifunktionelle organische Verbindungen geknüpft werden, als brauchbar hat sich auch Formaldehyd gezeigt. Kunstseide auf Ca-Alginat-Basis hat bereits als Handelsprodukt Interesse gewonnen. — (Chem. Trade J. chem. Engng. 121, 122 [1947]). —W. (187)

Neue und bessere Feuerlöschmittel sind während des Krieges in Deutschland entwickelt worden. Sie bestehen aus halogenierten Paraffinen und sind jetzt in den USA erprobt worden. Besonders gute Ergebnisse zeigt das Präparat „CB“, das aus 82% Monochlorbrommethan, 9% Methylbromid und 9% Methylenbromid besteht, sowie „DL“ mit einer Zusammensetzung von 65% „CB“ und 35% CO<sub>2</sub>. — (Chem. Trade J. chem. Engr. 120, 426 [1947]). —W. (152)

## Neue Bücher

**Elektrochemisches Praktikum**, von Dr. Dr. Ing. e. h. Erich Müller, Verlag Theod. Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1947, 7. Auflage. Preis 10,00 DM.

Das 1912 zuerst erschienene, 1940 in 5. Auflage zu einem „geschlossenen Lehrbuch“ erweiterte „Elektrochemische Praktikum“ liegt jetzt nach fast 6-jähriger Pause in unveränderter 7. Auflage vor. Wie der Referent schon in den Besprechungen zur 5. und 6. Auflage hervorhob<sup>1)</sup>, vermag das Buch in seiner jetzigen Gestalt seine ursprüngliche Bestimmung: „dazu beizutragen, daß der junge Chemiker sich mit den Arbeitsweisen und Denkmitteln der physikalischen Chemie vertraut mache“ nicht mehr zu erfüllen, da es der modernen Entwicklung der Elektrolyttheorie in keiner Weise Rechnung trägt. Wenn dies auch für die praktische Ausführung der gestellten Aufgaben in vielen — keineswegs in allen — Fällen belanglos erscheint, so läßt sich doch die Forderung des Autors, daß „jeder Versuch einer geistigen Vor- und Nacharbeit bedarf“, nur dann erfüllen, wenn die theoretischen Grundlagen der Versuche dem Lernenden in einer den heutigen Kenntnissen entsprechenden Form dargeboten werden. Andernfalls besteht die Gefahr, daß das erworbene Wissen steril bleibt, und schließlich ist es ja die Aufgabe jedes Lehrbuchs, den Studierenden soweit zu fördern, daß er zu selbstständigem Denken und eigenen Versuchen angeregt wird.

G. Kortüm. [NB 30]

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 53, 514 [1940] u. 56, 167 [1943].

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. Fr. Boschke (16) Fronhausen/Lahn; f. d. Anzeigenstell: A. Burger, Berlin-Tempelhof, Attilastr. 16. Verlag Chemie, G. m. b. H. (Lizenz U.S.W. 1113 Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr. und Berlin. Druck: Druckerei Winter Heidelberg. Auflage 10000.

Trockenbatterien, von Dr. C. Drotschmann, 3. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler, Leipzig 1945. 449 S., 132 Abb., 26,40 DM.

Wie der Verfasser im Vorwort zur vorliegenden 3. Auflage (Dezember 1944) angibt, ist im Aufbau und in der Zielsetzung des Buches nichts geändert worden; es soll, als ein Nachschlagewerk für den Batteriefachmann und den Forscher, den technischen Stand der Batteriefabrikation und die elektrochemischen Vorgänge im Element darstellen. Es sei anerkannt, daß dieses Ziel erreicht wurde, doch wird es dem Interessenten bei den oftmals recht langatmigen Ausführungen über die eigenen Untersuchungen des Verfassers und vielen Versuchen, die höchstens ein gewisses wissenschaftliches Interesse beanspruchen können, nicht immer leicht gemacht (wobei auch gelegentliche Wiederholungen störend wirken), das von ihm Gesuchte im Text aufzufinden. Trotz der jetzt gebrachten guten Ergänzungen hätte sich die Vergrößerung des Buchumfangs von 436 auf 449 Seiten durch Fortfall unwichtiger und verwirrender Mitteilungen zum Vorteil des Lesers vermeiden lassen. So beanspruchen allein die Ausführungen über Depolarisation und Elektrolyte 60 Druckseiten. Das Buch zeigt eine gute Aufmachung und bringt insgesamt 132 recht saubere Abbildungen. Die noch in der 2. Auflage enthaltenen unrichtige Bezeichnung „Mangansuperoxyd“ ist bis auf einen Fall (Seite 2/Zeile 27) durch „Mangandioxyd“ ersetzt worden. Auch sonst ist das Werk recht fleißig und sorgfältig bearbeitet worden (2 kleinere Druckfehler: Seite 12, Zeile 6/7 und Seite 358, Zeile 13), so daß es dem fachlich interessierten Leser heute als das Nachschlagewerk auf dem Trockenbatteriegebiet nur anempfohlen werden kann.

Marhenkel. [NB 31]

## Personalien

**Geburtstage:** Prof. Dr. K. Felix, Frankfurt-Main, Direktor des Institutes für vegetative Physiologie der Univers., 2. Vorsitzender der GDCh in Hessen, langjähriger Autor dieser Ztschr., feierte am 3. Juni 1948 seinen 60. Geburtstag. — Prof. Dr. Wilhelm Prandtl, München, ehem. langjähriger Abteilungsvorstand am Chem. Inst. der Univer., besonders bekannt durch seine Arbeiten über die Seltener Erden und seine literarische Tätigkeit, (u. a. auch Chemiegeschichte: „H. Davy und J. J. Berzelius“) feierte am 22. März 1948 seinen 70. Geburtstag. — Dr. Roland Schmiedel, Stuttgart, Regierungsdirektor im Württemb. Innenministerium (Apothekenwesen), langjähriger Herausgeber und Verleger der Süddeutschen Apothekerzeitung, Leiter des ihm nach 1945 lizenzierten Verlages, in welchem u. a. die Zeitschriften: Optik, Farben-Lacke-Anstrichstoffe, Deutsche Lebenmittelrundschau und viele chemische Fachbücher erschienen sind, feierte am 25. April 1948 seinen 60. Geburtstag.

**Berufen:** Prof. Dr. Eugen Bamann, München, ehem. Prag, erhielt das Ordinariat für pharmazeutische - und Lebensmittelchemie. — Dr. Ferdinand Schneider, Braunschweig, erhielt einen Lehrauftrag über „Chemie der Naturstoffe“ an der T. H. Braunschweig.

**Ernannt:** Dr. W. Groth, Hamburg, zum a. o. Prof. für physikalische Chemie an der Universität Hamburg. — Doz. Dr. Paul Ohlmeier, Tübingen, zum a. o. Prof. für physiologische Chemie an der Universität Tübingen.

**Ehrungen:** Prof. Dr. phil. Dr. h. c. Arthur Stoil, Basel, ehem. Mitarbeiter von R. Willstätter, bekannt durch seine Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Pflanzenchemie, wurde der Dr. h. c. der Univers. München anlässlich einer dem Gedächtnis R. Willstätters<sup>4)</sup> gewidmeten feierlichen Veranstaltung verliehen.

## Ausland

**Gestorben:** Prof. E. Ch. C. Baly, Wendover (England), ehem. Liverpool, bekannt durch spektralanalytische und photochemische Arbeiten, am 3. Jan. 1948 im Alter von 76 Jahren. — Bernard Dyer, D. Sc., London, bekannt durch seine Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Agrikulturchemie, am 12. Febr. 1948 im 92. Lebensjahr. — Dr. ès-sc. André Kling, Paris, ehem. Direktor des Laboratoire municipal Chim. Paris, am 8. Aug. 1947, 75 Jahre alt. — Emer. Prof. Fred C. Koch, Chicago, bekannt durch zahlreiche biochemische Arbeiten, besonders über Hormone und Vitamine, am 26. Jan. 1948 im Alter von 71 Jahren.

**Berufen:** Prof. Fr. Leuthardt, Zürich, ehem. Genf, wurde als Nachfolger von Prof. Abderhalden auf das Ordinariat für physiologische Chemie der Univers. Zürich berufen.

**Ehrungen:** George W. Merck, Präsident der Fa. Merck & Co., erhielt für seine außergewöhnlichen Verdienste auf dem Gebiet der Pharmazie die Chemical Industry Medaille der American Society of Chemical Industry.

**Berichtigung:** Die Personalnachricht über Prof. Dr. J. Eggert (diese Ztschr. 59, 256 [1947]), enthielt verschiedene Ungenauigkeiten und muß wie folgt lautet: Dr. J. Eggert, Zürich, bis 1945 Leiter der wissensch. Laboratorien der Filmfabrik Wolfen, a. o. Prof. an der Univers. Berlin, von wo er 1937 aus politischen Gründen entlassen wurde, Ende September 1946 Ordinarius für physikalische Chemie an der T. H. München, wurde zum o. Prof. und Leiter des photographischen Institutes der E. T. H. Zürich ernannt.

<sup>1)</sup> R. Willstätters von ihm 1940 kurz vor seinem Tode in seinem Schweizer Exil abgeschlossenen umfangreichen Aufzeichnungen, die er selbst zur Veröffentlichung bestimmt hat, werden unter dem Titel „Aus meinem Leben“ (von Arbeit, Muße und Freunden, Meinen treuen Schülern gewidmet) demnächst im Verlag Chemie erscheinen.

**Redaktion:** (16) Fronhausen/Lahn, Marburger Str. 15; Ruf 96. Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Redaktion.

Ausgegeben am 7. Juli 1948