

(Zusatz von Magermilchpulver und Rapsöl) wurde die Aminosäure C_{18} zu 70% resorbiert. Eine Schädigung durch die Verfütterung der Aminosäuren trat in keinem Fall ein. Das Aminosäure-Gemisch der synthetischen Fettsäuren C_{16} – C_{18} (Schwerpunkt bei C_{18}) wurde zu 30%, C_{16} zu etwa 65% resorbiert. Resorptions- und Löslichkeitsabnahme gehen also parallel. Veresterung der Säuren führt zu keiner Zunahme der Resorption. Die Harnuntersuchung ergab, daß die Aminosäuren C_6 , C_8 und C_{18} zu weniger als 10% wieder ausgeschieden werden; Stoffwechselversuche sind noch im Gange.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen sind die durch Aminierung der Vorlauffettsäuren (C_6 – C_{18} als Schwerpunkt) erhaltenen Aminosäuren nicht bekommlich; die Tiere starben bei der täglichen Dosis von 1,8 g. Daß nicht die höhere Dosierung allein dafür verantwortlich ist, zeigte die Verfütterung von 0,5 g am Tag, bei der die Tiere nach einigen Tagen die Nahrungsaufnahme verweigerten. Es ist möglich, daß die in geringer Mengen in den Vorlauffettsäuren enthaltenen verzweigten Säuren, die zu ebensolchen Aminosäuren füh-

ren, oder die geringe Menge höheroxydierter Säuren (Oxy-, Keto-, Dicarbon-säuren) für die Toxizität verantwortlich sind, indem gerade bei den letzteren bei der Bromierung leicht mehrere Br-Atome aufgenommen werden und dann Polyaminosäuren entstehen. Die unverseifbaren Anteile (Paraffine, Ketone, Alkohole) kommen nicht in Betracht, da sie durch Vorreinigung aus den Fett-säuren entfernt waren.

Aussprache: Scheißer, Berlin: Wie ist die Fettlöslichkeit der höheren Aminosäuren? Es ist bekannt, daß Alkohole, Carbonsäuren usw. mit wachsen-der Kette immer paraffin-ähnlicher werden, so daß die höheren Aminosäuren mit Lipoiden zusammen zur Resorption gelangen könnten und nicht die Was-serlöslichkeit ausgenutzt werden muß. Vortr.: Im Gegensatz zu den Fetten sind die höheren Aminosäuren kaum in Chloroform löslich, so daß die NH₂-Gruppe dafür verantwortlich gemacht werden muß, daß die Paraffin-Ähnlich-keit mit wachsender Kette nicht auftritt.

Ni. (VB 40)

Rundschau

Der 100. Todestag von Jöns Jakob Berzelius fällt auf den 7. August 1948. Aus diesem Anlaß wird Schweden seines großen Chemikers in einer September ds. Je. stattfindenden Feier gedenken, welche von der Schwedischen Königlichen Akademie der Wissenschaften, dem Königlich Karolinischen Medicochirurgischen Institut, der Schwedischen Ärztegesellschaft und der Schwedischen Königlichen Akademie der Landwirtschaft veranstaltet wird. Zu diesem Anlaß werden u. a. sprechen Prof. A. Fredga, (Uppsala) und Prof. H. Theorell (Stockholm). In einer außerordentlichen Sitzung der Königlich-Schwedischen Akademie der Wissenschaften wird u. a. Sir Harold Hartley (London) einen Vortrag über Berzelius halten.

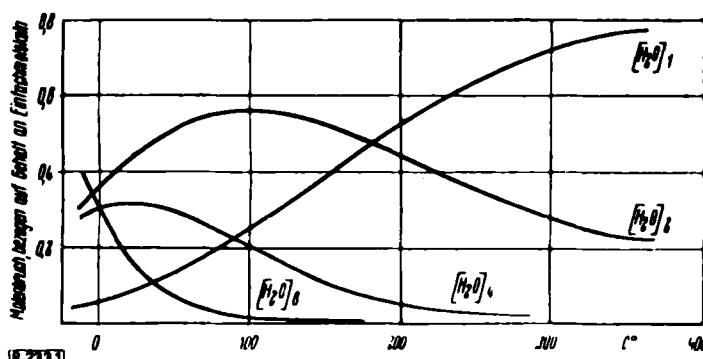
Man rechnet mit dem Besuch vieler ausländischer Gelehrten, welche Akademien, Universitäten und andere Institutionen vertreten werden. Aus Deutschland wird Prof. Dr. Karl Ziegler, Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, teilnehmen und dabei sowohl die „Gesellschaft Deutscher Chemiker“ vertreten als auch die „Max-Planck-Gesellschaft“ und die „Akademie Leopoldina“. Die Universität Göttingen wird vertreten sein vom Dekan der Naturwissenschaftlichen Fakultät, Prof. Dr. A. Eucken, dem Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts.

Im Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr., ist auf Anregung schwedischer Chemikerkreise und der Gesellschaft Deutscher Chemiker ein Bändchen erschienen „Jacob Berzelius, Reiseerinnerungen aus Deutschland“, das die reizvollen Aufzeichnungen enthält, die Berzelius in Tagebüchern und Briefen über seine sieben Deutschlandreisen gemacht hat. —F. (259)

Eine neue Theorie über die Vorgänge und Bindekräfte im Atomkern haben H. Anderson und A. Novick (Institut für Kernforschung der Univ. Chicago) aufgestellt. Bei der Untersuchung der magnetischen Momente von ^3He und ^2H fanden sie, daß das magnetische Gesamtmoment stets etwa 10% größer war, als es zu erwarten gewesen wäre, wenn das Gesamtmoment sich additiv aus der Summe der Momente der einzelnen Kernteile zusammensetzte. Sie nehmen daher die Existenz eines zusätzlichen magnetischen Moments im Kern an, das durch das ständige Fließen von Ladungen beim Ladungswchsel von Proton in Neutron bzw. umgekehrt entsteht. (Chem. Engng. News 26, 1545 [1948]). —Bo. (250)

Eine neue Ultra-Zentrifuge wurde in der Washington University School of Medicine, St. Louis, für 13000 \$ aufgebaut. Die höchste Drehzahl wird innerhalb 15 min erreicht und beträgt 60000 Umdrehungen/m. Die drehenden Teile befinden sich in einer Vakuum-Kammer. Das Gerät soll hauptsächlich zu Eiweißuntersuchungen benutzt werden und insbesondere den Nobelpreisträgern A. und Gerty T. Cory zur Weiterführung ihrer Untersuchungen der Phosphorylase dienen. (Chem. Engng. News 26, 1542 [1948]). —Bo. (251)

Zur Struktur des flüssigen Wassers hat A. Eucken neue Vorstellungen entwickelt. Aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit des Volumens und aus dem Temperaturgang der Molwärmes wird der Schluß gezogen, daß die vielfach angenommene Kettenassoziation über Wasserstoffbrücken energetisch nicht möglich ist. Auch die von Fowler und Bernal entwickelten Konstitutionsbilder, die sich auf Streuversuche mit Röntgenstrahlen stützen und die seit 1933 allgemein anerkannt waren, können nicht mehr ganz aufrechterhalten werden. Nach der neuen Theorie gibt es im flüssigen Wasser neben Einfachmolekülen nur Assoziate aus 2, 4 oder 8 Molekülen, die bei 0° etwa in gleicher Menge nebeneinander existieren. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Depolymerisation einen Verlauf, der auf eine Zersetzung der Achter- und Vierer-Komplexe zugunsten von $(\text{H}_2\text{O})_2$ ausläuft; da gleichzeitig aber auch bereits Dimoleküle zerfallen, nimmt die Zahl der Einfachmoleküle beträchtlich zu. Die neue Theorie wird durch eine Reihe von Berechnungen gestützt,



deren Ergebnisse Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen. So stimmen z. B. die Werte der berechneten Volumina mit den experimentellen auf mindestens 0,2% überein. Die Edwissche Konstante besitzt für H_2O infolge der Assoziation einen Wert von 2,88 gegenüber 2,1 bei nicht assoziierenden Flüssigkeiten. Der abweichende Wert läßt sich bei Annahme der erwähnten Struktur auf 2,75 berechnen. Weitere gute Übereinstimmungen zeigen sich bei Betrachtung der Pictet-Troulonschen Regel und der kritischen Koeffizienten. —(Nachr. Akad. Wissenschaft. Göttingen, math.-naturw. Klasse 1946, 38/48). —W. (233)

Die Viskosität einiger reiner Kohlenwasserstoffe haben J. M. Geist und M. R. Cannon gemessen. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für die 18 isomeren Oktane zusammengestellt, Tabelle 2 bringt die Werte einiger aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 C-Atomen.

	dynamische Viskosität in Centipoise		
	bei 0° C	20° C	40° C
2,2,3,3-Tetramethylbutan	fest	fest	fest
2,3,3-Trimethylpentan	0,909	0,677	0,525
2,2,3-Trimethylpentan	0,785	0,598	0,471
3-Methyl-3-äthylpentan	0,768	0,581	0,457
2,3,4-Trimethylpentan	0,712	0,549	0,438
n-Oktan	0,707	0,542	0,429
2,2-Dimethylhexan	0,694	0,527	0,414
2,2,4-Trimethylpentan	0,649	0,504	0,403
2-Methylheptan	0,648	0,500	0,399
3,3-Dimethylhexan	0,645	0,499	0,399
2,3-Dimethylhexan	0,643	0,497	0,398
3,4-Dimethylhexan	0,633	0,493	0,396
3-Methylheptan	0,639	0,492	0,393
2-Methyl-3-äthylpentan	0,628	0,488	0,390
2,5-Dimethylhexan	0,626	0,484	0,386
4-Methylheptan	0,597	0,464	0,373
2,4-Dimethylhexan	0,590	0,461	0,370
3-Aethylhexan	0,583	0,453	0,364

Tabelle 1
Viskosität der Oktane

n-Pantan	0,274	0,227	Dampf
Isopantan	0,278	0,225	Dampf
Cyclopantan	0,555	0,440	0,355
n-Hexan	0,382	0,308	0,254
2,3-Dimethylbutan	0,425	0,336	0,271
Cyclohexan	fest	0,980	0,703
Benzol	0,886	0,664	0,518
n-Heptan	fest	0,649	0,492
2,2,3-Trimethylbutan	0,521	0,411	0,333
Methylcyclohexan	0,806	0,589	0,449
Toluol	0,993	0,734	0,564
cis-1,3-Dimethylcyclohexan	0,774	0,585	0,465
trans-1,3-Dimethylcyclohexan	1,203	0,866	0,654
	0,831	0,631	0,500

Tabelle 2
Viskosität einiger Aliphaten und Aromaten

Zwischen der Konstitution von Isomeren und ihren Viskositäten besteht kein direkter Zusammenhang. Die Temperaturkoeffizienten zeigen große Unterschiede, so ist die Viskosität von 3,4-Dimethylhexan bei 0° C kleiner und bei 20° C größer als die von 3-Methylheptan. Die cyclischen Kohlenwasserstoffe haben im allgemeinen eine bedeutend größere Viskosität als die entsprechenden Paraffine mit offener Kette. Die cyclischen Paraffine sind meist zähflüssiger als die analogen Aromaten. Gesättigte Cycloparaffine zeigen eine größere Viskosität als die ungesättigten. Bei cis-trans-Isomerie weisen die cis-Verbindungen die größere Zähigkeit auf. (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 611/612 [1946]). —W. (208)

Atherische Lithium-Aluminiumhydrid-Lösungen (LiAlH_4)¹ können mittels der Schnellmethode von J. A. Krynnitsky und Mitarb. quantitativ in ausreichender Genauigkeit analysiert werden. In einer leicht erstellbaren, im wesentlichen aus Rundkolben mit eingeschliffener Bürette und Quecksilbermanometer bestehenden Apparatur wird diese Verbindung bei 0° mit 10%iger ätherischer H_2SO_4 zersetzt. Aus der durch den entwickelten H_2 verursachten Druckänderung errechnet sich dann nach dem Gasgesetz die Hydrid-Konzentration. (Analyst. Chemistry 20, 311–12 [1948]). —Ku. (265)

¹ Vgl. diese Ztschr. 59, 63 [1947]

Einen Tüpfelnachweis von Kupfer, der mit dem Reagens $\text{NH}_4\text{Br} + \text{H}_3\text{PO}_4$ auf Filterpapier ausgeführt wird, bauen Fr. Goldschmidt und B. R. Dahan auf der Farbreaktion-Violettfärbung auf, die Cu(II)-salze durch konzentrierte HBr erfahren. Die Empfindlichkeit beträgt 0,025 γ/0,05 cm² bei einer Grenzkonzentration von 1:500000. Geringe Mengen Au, Bi, Cr, Fe, Ni, Co können anwesend sein, Störungen durch Ag, Hg⁺, Sn²⁺, Fe³⁺, oxydierende Säure u. a. lassen sich ausschalten. (Anal. Chemistry 20, 373—74 [1948]). —Ku.

(253)

Acetonin¹⁾ vermag tautomer im Sinne der Formeln Ia, Ib zu reagieren. Das Verhalten seiner Salze, wie auch das Entstehen von 1 Mol NH₃ und von 1,2 bzw. 2,5-Dihydro-2,2,4,6-tetramethylpyridin bei der thermischen Zersetzung des Acetonins durch saure Salze oder Silikagel bei 100—120° ist nach E. Matter nur unter Annahme von Formel Ib formulierbar. (Helv. Chim. Acta 31, 612—22 [1948]). —Ku.

(217)

Die freien kristallinen Aminosäuren (basische, neutrale wie auch saure) lassen sich nach A. Galat einfach durch Vermischen ihrer konzentrierten Alkalilösungen mit Isonitroso-oxyanessigsäureäthylester isolieren, dessen Alkaliverbindungen in Alkohol gut löslich sind. (J. Amer. Chem. Soc. 69, 707 [1947]). —Ku.

(254)

Insectida ist ein antibiotisch-bactericider Stoff, den E. Rehm in Bombyx-Raupen annimmt. Die Raupen wurden mit Laub gefüttert, das mit Rein-kultur-Aufschwemmungen hochvirulenter Bakterien getränkt war, so z. B. mit Bact. coli, Paratyphus B, Siga- und Flexner-Ruh, Enteritis Gärter, Enteritis Breslau, Abortus Bang, Gonokokken, Meningokokken oder Tuberkulosechwemmung. Alle Arten wurden während der Darmpassage abgetötet. Das Blut dieser Raupen und das von Macrothylacia rubi, Galleria mellonella, Sphinx ligustri, Dasychyra pubibunda und Drymonia spec. zeigte bei Brutversuchen mit verschiedenen Bakterien ausgesprochene Hemmwirkung auf das Bakterienwachstum. (Klin. Wschr. 26, 120 [1948]). —Tos.

(204)

Vitamin B₁₂ konnte durch eine Arbeitsgemeinschaft verschiedener Chemiker der Fa. Merck u. Co. aus Leber isoliert werden. Es handelt sich um eine in schmalen roten Nadeln kristallisierende Substanz. Die Kristalle werden zwischen 210—220° dunkel bzw. schwarz, schmelzen aber nicht unter 300°. Die klinische Untersuchung durch R. West, Columbia University, zeigte sehr gute Wirksamkeit gegen Perniciöse Anämie. Über die Struktur der Verbindung ist noch nichts bekannt geworden. (News Edit. 26, 1304 [1948]). —Bo.

(248)

In Carboxy-methylenzellulosen lassen sich Na, K, Al, Zn nach bekannten Methoden schnell und exakt bestimmen, wenn, wie E. P. Samsel, Bush, Warren und Gordon feststellten, durch kombinierte Trocken- und Naßveraschung aufgeschlossen wird. Aus dem durch Verglühen bei 400° erhaltenen kohligen Rückstand erhält man mit konz. H₂SO₄ und 30%igem H₂O₂ eine klare Analysenlösung. Zweckmäßig erwies sich die Bestimmung von Na durch Titration der reduzierten Mg-uranyl-Doppelverbindung mit K₂Cr₂O₇, von K über das Perjodat, von Al kolorimetrisch mit Aluminon (Aurin-tricarbonsaures Ammonium) und von Zn durch Titration mit K₄[Fe(CN)₆]. (Analyt. Chemistry 20, 142—148 [1948]). —Ku.

(231)

Die Darstellung von Fluorkohlenstoffen durch katalytische Fluorierung beschreiben Georg H. Cady und Mitarbeiter. Mit Stickstoff verdünnte Kohlenwasserstoffdämpfe werden mit elementarem Fluor, das ebenfalls mit N₂ (im Verhältnis N₂:F₂ = 2:1) verdünnt ist, bei Temperaturen von 200°, bei leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen bis zu 325°, durch ein Reaktionsgefäß geleitet und in Vorlagen, die mit Wasser, festem CO₂ in Trichloräthylen oder flüssigem Sauerstoff gekühlt sind, aufgefangen. Das Reaktionsgefäß ist mit Kupfer in Form von Spänen oder Band, das mit einer Silberschicht belegt ist, gefüllt, welche vor Beginn der Reaktion durch Überleiten von Fluor in AgF₂ übergeführt ist. Dieses wirkt als Fluorierungsmitittel, indem es ein F-Atom abgibt und durch den F₂-Strom regeneriert wird. Die Versuche, die zur Darstellung von Perfluorbutan bis Perfluorhexadecan und von Naphthenen zu C₆F₁₂ bis C₁₂F₂₆ führten, ergaben: Die Ausbeute ist um so höher, je stabiler die Ausgangsverbindung und je kleiner die Anzahl der C-Atome der Kohlenwasserstoffe ist. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden bei der Fluorierung weniger abgebaut als Paraffine. Verbindungen, die bereits anfloriert sind, werden leichter erschöpfend fluoriert als reine Kohlenwasserstoffe. U. a. wurden hergestellt und beschrieben: aus Benzol mit 85% Ausbeute C₆F₁₂; aus n-Heptan mit 62% Ausb. C₇F₁₆; aus Benzotrifluorid mit 85% Ausb. C₇F₁₆; aus Bis-[trifluormethyl]-benzol mit 87% Ausbeute C₈F₁₆; aus Anthracen mit 43% Ausb. C₁₄F₂₄. Schließlich wurde die Fluorierung leichter Schmieröle auf Kohlenwasserstoff-Basis durchgeführt, die in Ausbeuten von 12—19% Produkte in weiten Siedegrenzen lieferte. —(Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 290/92 [1947]). —Mo.

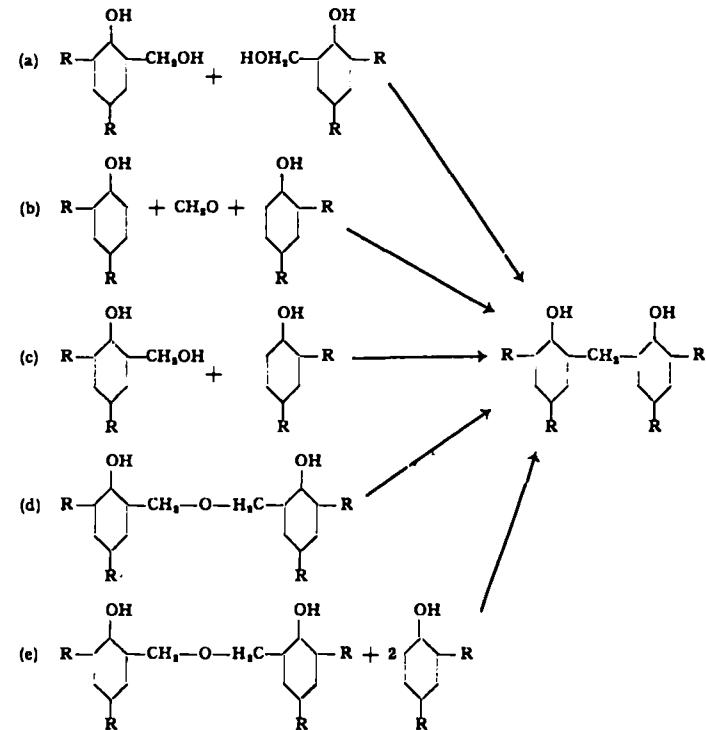
(248)

Oxydationen organischer Verbindungen in flüssigem Fluorwasserstoff führen I. H. Simons und McArthur durch. Sie oxydieren aromatische, alicyclische und aliphatische Verbindungen mit Sauerstoff unter Druck in flüssigem Fluorwasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff-Überträgern in einem kupfernen Autoklaven, der auf einer Schüttelmaschine montiert war. Als Sauerstoff-Überträger wurden Ag₂O, As₂O₃, H₃AsO₄, SeO₂, MoO₃ u. a. angewandt. Benzol ergibt bei 65—80°, 63—70 atu O-Druck und Ag₂O als O-Überträger nur Phenol. Ändert man die Bedingungen, so entsteht daneben fast immer Kohlenstoff und Benzoësäure. Die Bildung von CO und CO₂ wird nicht beobachtet. Bei Erhöhung von Temperatur und Druck entsteht mehr C. Verdünnung des Ansatzes erfordert entsprechend höheren Druck. Bei der Oxydation von Toluol entsteht neben geringen Mengen von Ditolylpolymeren und C hauptsächlich o-Kresol, aus Xylol 1,3-Xylenol(4), m-Toluylsäure, C und Polymeren. Tertiäres Butylbenzol liefert C, CO₂ und Wasser, Naphthalin ergibt viel C und neben geringen Mengen β-Naphthol ein gelbes Trinaphthalin vom Fp 1) Vgl. diese Ztschr. 60, 82 [1948].

119—120°, Mol.-Gew. 396—364, lös. in Benzol und Aceton (Fluoreszenz), Pikrat: orangefarbene Nadeln vom Fp. 182—183°. Bei der Oxydation von Benzotrifluorid, hergestellt aus Benzotrichlorid mit FH bei 92° unter Druck, entsteht ohne O-Überträger und unter Ausschluß von Wasser hauptsächlich Benzoylfluorid neben wenig Benzoësäure, die dagegen bei Anwesenheit eines O-Überträgers überwiegt. Der Ring ist gegen Oxydation sehr widerstandsfähig. Die Oxydation von Cyclohexan, Methylocyclohexan und n-Heptan erfordert höhere Temperatur und führt stets zu C und Wasser. —Der bei diesen Reaktionen anfallende Kohlenstoff ist eine Aktivkohle mit entfärbenen Eigenschaften, die umso dichter anfällt, je höher die Reaktionstemperatur war. —(Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 364/67 [1947]). —Mo.

(247)

Zur Säurehärtung der Phenolharze nimmt K. Hultsch auf Grund der Ergebnisse zahlreicher Modellreaktionen Stellung. Hier nach führen alle unten wiedergegebenen Reaktionen zur Methylenbrückenbildung. a) verläuft mit einer mittleren Wärmetönung innerhalb etwa 20 min, b) in 35 min mit der doppelten Wärmeentwicklung. Energetisch ist die Reaktion c) am meisten begünstigt, sie geht in kurzer Zeit mit einer großen Wärmeentwicklung zu Ende. Reaktion d) geht nicht bei Zimmertemperatur, während der kalorische Verlauf von e) wegen Krystallisations- und Lösungsvorgängen zunächst mit kleiner, nach 40 bis 60 min jedoch mit großer Wärmetönung verläuft. Da bei der Reaktion a), deren Verlauf zunächst nicht klar war, kein Dioxydibenzyläther als Zwischenprodukt gefunden wurde, bleibt nur die Erklärung, daß sich ein Teil des Phenolalkohols unter der Einwirkung der Säure wieder in Phenol und Formaldehyd zurückverwandelt und daß die Kondensation gemäß b)



weitergeht. Die Rückspaltung von Phenolalkoholen konnte experimentell gezeigt werden. — Die angenommene Struktur über Methylenbrücken erklärt manche Unterschiede zwischen Hitze- und Säurehärtung, so z. B. die Tatsache, daß säuregehärtete Lackfilme in einigen Lösungsmitteln Quellbarkeit besitzen und im Gegensatz zu hitzegehärteten gegen Wasser etwas empfindlich sind. Hitze vertreibt Wasser und Formaldehyd fast vollständig, während bei der Säurehärtung die sich ausbildende Struktur durchaus in der Lage ist, Wasser und Formaldehyd zum Teil als Hydrat in lockerer Bindung im Phenolharz zurückzuhalten. —(Kunststoffe 37, 205/08 [1947]). —W.

(227)

Proteinähnliche Verbindungen haben R. Woodward und H. C. Schramm (Harvard Univ.) hergestellt. Es ist eine Methode gefunden worden, die es erlaubt Aminosäuren miteinander zu verknüpfen ohne daß die Länge der entsprechenden Peptid-Kette begrenzt wäre. Man beginnt mit einer gewissen Menge einfacher Aminosäuren und bekommt durch Eigenkatalyse Filme und Fasern. Man hofft synthetische Seide, Wolle und ähnliche Produkte zu erhalten. Die synthetischen Moleküle sind den Virusproteinen ähnlich. Aminosäureketten von 10000 Aminosäuren sollen erhalten werden sein. —(Trade Journal 121, 2 [1947]). —Bo.

(154)

Die Wasserstoff-Brückenbildung von COOH-Gruppen kann nach G. Briegleb und W. Strohmeier durch Messen der Lichtabsorption verfolgt werden. Am Beispiel der Essigsäure konnte gezeigt werden, daß bei 200° die Absorption mit einem Maximum bei 2100 Å von Einermolekülen bestimmt wird; mit abnehmender Temperatur verschiebt sich nun unter dem Einfluß der Brückenbildung das Maximum nach kürzeren Wellenlängen und liegt bei 95° bei 2000 Å. Die schon früher bekannte Absorptionskurve von bimolekulärer Essigsäure in Hexan deckt sich gut mit der jetzt für den Gaszustand von 95° gemessenen, woraus folgt, daß die zwischenmolekularen Kräfte im Lösungszustand denen im Gaszustand ähnlich sind. Da die Brückenbildung einer Assoziation gleichkommt, lassen sich aus der Bestimmung der selektiven Lichtabsorption die Assoziationsgrade bei beliebigen Temperaturen und Drucken bestimmen. Für 95° ergibt sich $\alpha = 0,80$ gegenüber einem Wert von $\alpha = 0,82$ durch Dampfdichtemessung. —(Naturwiss. 33, 344/45 [1947]). —W.

(260)