

Bei der Erzeugung von Acetylen aus Erdgas nach dem Lichtbogenverfahren in den Chemischen Werken Hüls<sup>44</sup>) entstehen, auf Acetylen berechnet, 3% Diacetylen. Es wird bei der Reinigung des Acetylen durch Tieftkühlung zusammen mit anderen Acetylenkohlenwasserstoffen, hauptsächlich Methyl- und Vinylacetylen, flüssig abgeschieden<sup>45</sup>). Der Verzicht auf die Isolierung des Diacetylen wurde dadurch möglich, daß mehrere Umsetzungen gefunden wurden, in denen es selektiv reagiert, während die anderen Acetylene unverändert passieren. Reindarstellung des Diacetylen gelingt durch Destillation und Krystallisation (Fp. -36°)<sup>46</sup>).

Die Anlagerung von Chlor bei +40° in  $\text{CCl}_4$  gibt Hexachlorbuten-2 (Fp. 80°), das campher-ähnlich riecht und als Mottenbekämpfungsmitel annähernd die Wirksamkeit von p-Dichlorbenzol besitzt. Die Anlagerung von  $\text{R}_2\text{NH}$ <sup>47</sup>) und  $\text{RSH}$ <sup>48</sup>) gibt substituierte Vinylacetylene, die z. Tl. überraschend leicht polymerisieren. Die Mannich-Reaktion mit Formaldehyd + Diäthylamin geht leicht und gibt das einseitige und das doppelseitige Umsetzungsprodukt<sup>49</sup>).

Die Merling-Synthese mit Aceton gelingt einzigartig leicht in Gegenwart von starker wässriger Lauge drucklos<sup>50</sup>). Es entsteht fast quantitativ Diindiol (I), Fp. 132°,  $\text{Kp}_2$ : 132°. Durch Wasserabspaltung entsteht das entsprechende Divinylacetylen. Beim Versuch der Wasseranlagerung an das Diindiol mittels  $\text{HgO-H}_2\text{SO}_4$  entsteht nicht das erwartete Diketon,

<sup>44</sup>) P. Baumann, diese Ztschr. 60, 61 [1948].

<sup>45</sup>) F. Zobel, diese Ztschr. 60, 61 [1948].

<sup>46</sup>) Franke, Kästner, Weißbach, DRP.-Anmeldung J 71 486 [1942] (I. G.) u. Franke u. Harand, DRP.-Anmeldung J 72 341 [1942] (I. G.).

<sup>47</sup>) Franke u. Thiele, DRP.-Anmeldung J 73 558 [1942] (I. G.).

<sup>48</sup>) Franke, Dietrich, Weißbach, Weber, DRP.-Anmeldung J 74 703 [1943] (I. G.).

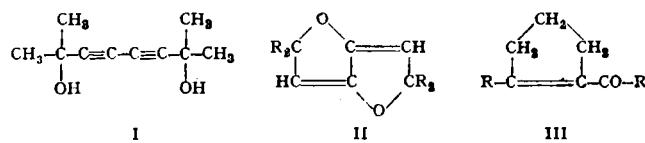
<sup>49</sup>) Franke u. Thiele, DRP.-Anmeldung J 73 303 [1942] (I. G.).

<sup>50</sup>) Franke, DRP.-Anmeldung J 71 638 [1942] (I. G.).

sondern ein Tetrahydropifuran (II)<sup>51</sup>) Die Hydrierung des Diindols gelingt mit Raney-Nickel bei Raumtemperatur unter Kühlung. Aus dem Dekandiol läßt sich leicht ein Mol Wasser abspalten zu Decenol (einem Isomeren des Citronellols), dessen Hydrierung Dekanol ergibt. Sehr überraschend war, daß anstelle von Ketonen auch Aldehyde mit Diacetylen in Gegenwart starker Lauge reagieren, ohne daß wesentliche Mengen Aldole entstehen<sup>52</sup>). Die nach der Hydrierung erhaltenen sek. 1,8-Diole wurden durch katalytische Dehydrierung in 1,6-Diketone übergeführt, die nach Ringschluß zu Cyclopentenylketonen (III) für das Riechstoffgebiet von Interesse sind.

Die Reppe-Synthese mit Formaldehyd zu Hexadiindiol  $\text{HOCH}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$  gelingt nicht mit dem von Reppe für die Butindiol-Synthese entwickelten Kupferacetylid-Kontakt, weil Diacetylen in Gegenwart von Kupfer rasch polymerisiert. Sie gelang mittels Silberdiacetylid<sup>53</sup>).

Bisher wurden in Technikumsproduktion monatlich mehrere Tonnen Diindole hergestellt. Außerdem ist in den vergangenen Monaten die Anlagerung von Alkohol zu Alkoxyvinylacetylen<sup>54</sup>),  $\text{RO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ , von R. Ströbele erfolgreich in die technische Produktion übergeführt worden. Damit wird das sehr reaktionsfähige Butinal  $\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}-\text{CHO}$  und der in Wasser wenig lösliche Methylbutyläther, Kp.: 72°, verfügbar.



<sup>51</sup>) Franke u. Seemann, DRP.-Anmeldung J 72 792 [1942] (I. G.).

<sup>52</sup>) Hoffmann, Franke, Weißbach, DRP.-Anmeldung J 72 499 [1942] (I. G.).

<sup>53</sup>) Franke, Weißbach, DRP.-Anmeldung J 72 678 [1942] (I. G.).

<sup>54</sup>) Auerhahn u. Stadler, DRP. 601 822 [1932] I. G. Ludwigshafen.

[VB 57]

## Rundschau

Die radioaktive Neptunium-Reihe ( $4 n + 1$ ) wurde 1923 schon von Russell vorausgesagt. Sie ist jetzt in allen Stufen aufgeklärt. Ihr Ausgangselement ist das  $^{241}\text{Pu}$ , ihr Verlauf geht über  $^{237}\text{Np}$  zum  $^{209}\text{Bi}$ . Sie besteht nur aus nicht in der Natur vorkommenden Isotopen, wie A. T. Seaborg mitteilte. (Chem. Engng. News 26, 1902–06 [1948]). — J. (392)

Die statistische Mechanik regulärer und irregulärer Lösungen für beliebig viele Komponenten unter relativ wenigen Voraussetzungen, über Größe und Gestalt der Moleküle wird von A. Münster behandelt. Nach Skizzierung der Problematik der Statistik flüssiger Mischungen wird die Verteilungsfunktion eines Systems mit beliebig vielen Komponenten gegeben. Vorausgesetzt ist dabei, daß eine der Komponenten, das „Lösungsmittel“, zu mehr als 50% der Gesamtmasse vorhanden ist, die Moleküle des Lösungsmittels nicht wesentlich größer als die der übrigen Komponenten sind und als annähernd kugelförmig angesehen werden können und daß keine weitreichenden Kräfte zwischen den Molekülen auftreten. Zunächst wird die „athermische Lösung“ behandelt, d. h. eine flüssige Mischung, bei der die Vertauschung zweier verschiedener Moleküle für eine beliebige Konfiguration des Systems keine Änderung der potentiellen Energie bewirkt, was sich makroskopisch durch das Verschwinden der Mischungswärme bemerkbar macht. Konfigurationen des Systems, bei denen die potentielle Energie ausgeprägte Minima besitzt, die Gleichgewichtslagen der Moleküle entsprechen, werden als „Standardkonfigurationen“ bezeichnet. Die Zahl der Standardkonfigurationen der athermischen Lösung wird unter Zugrundelegung des Gittermodells nach der früher vom Verf. bei der Theorie verdünnter Lösungen hochpolymerer Fadenmolekülen entwickelten „Methode der virtuellen Molekülen“ ermittelt. Die gewonnenen Gleichungen enthalten die früher abgeleiteten Beziehungen als Spezialfälle. Sodann wird die Verteilungsfunktion für den allgemeinen Fall, in dem die Mischungswärme nicht verschwindet („irreguläre Lösung“), in erster und zweiter Näherung formuliert. Für die Spezialfälle der streng regulären binären Lösung, der monodispersen und polydispersen Lösung hochpolymerer Fadenmolekülen werden die partiellen Zustandsgrößen für das Lösungsmittel explizit gebracht. Die Formeln für die „streng reguläre Lösung“ (die u. a. dadurch gekennzeichnet ist, daß die Energie in Molekelpaaren additiv ist) stimmen für den Fall kleiner Wechselwirkungsenergien bei großer Verdünnung mit denen von Orr nach der Bétheschen und quaschemischen Methode errechneten Reihenentwicklungen überein, zeigen aber in den höheren Gliedern beträchtliche Abweichungen. Es ergibt sich ferner, daß bei polydispersen Lösungen hochpolymerer Fadenmolekülen die thermodynamischen Eigenschaften von der Verteilung der Polymerisationsgrade abhängen. (Z. Naturforsch. 3a, 158 [1948]). — H. (382)

Arsenspuren lassen sich nach J. M. Kolthoff und C. W. Carr durch Ausfällung mit dem isomorphen Magnesium-Ammoniumphosphat anreichern und bestimmen. Der Niederschlag wird in 3 n  $\text{HCl}$  gelöst, das Arsen reduziert und jodometrisch bestimmt. Es genügen 500 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  für 500 ml 0,01 n Arsenat-Lösung und 2-stündige Krystallisationszeit, u. U. unter Schütteln. Es lassen sich 0,075 mg As in 500 ml Lösung mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$  bestimmen. Durch Zusatz von Tartrat werden Metallionen, die bei der alkalischen Reaktion ausfallen könnten, unschädlich gemacht. Bei Gegenwart von Antimon ist eine Umlösung notwendig. Die Methode läßt sich besonders anwenden zur Bestimmung von As in Stählen, die mehr als 0,01% As enthalten. (Analyt. Chem. 20, 728–730 [1948]). — J. (396)

Diarsin,  $\text{As}_2\text{H}_4$ , die Grundsubstanz der Kakodyle und das Analogon des Diphosphins  $\text{P}_2\text{H}_4$  wurde von R. Nast bei der Zersetzung von Magnesium-Aluminium-arsenid mit verdünnten Säuren in einer Stockschen Hochvakuumapparatur durch Ausfrieren bei -120° neben großen Mengen  $\text{AsH}_3$  erhalten. Aus 25 g des Arsenides erhielt er etwa 1 mg  $\text{As}_2\text{H}_4$ . Dieses zersetzt sich bereits bei -100° in rotes  $(\text{As}_2\text{H})_x$  und ähnelt also auch darin dem Diphosphin. Das  $(\text{As}_2\text{H})_x$  ist wahrscheinlich eine echte stöchiometrische Verbindung, wie sich bei der thermischen Zersetzung zeigen ließ. Der dabei entstehende As-Spiegel wurde in Chlor-Jod-Lösung gelöst und durch Rücktitration mit Jodat bestimmt. Da hierbei Quecksilber-Spuren stören, mußten in der Zersetzungskammer hinter die Quecksilber-Ventile Ausfriertaschen geschaltet werden. (Chem. Ber. 81, 271 [1948]). — J. (374)

Kobaltxanthat ist zur quantitativen Kobalt-Bestimmung geeignet, wie A. Kutzelnigg fand. Es ist in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe löslich, am besten in Methylenchlorid und Cyclohexan. Die gefärbten Lösungen können zum qualitativen Nachweis des Kobalts dienen, wenn störende Metalle wie Eisen und Nickel entfernt sind. In der quantitativen Analyse können die Lösungen zu einem colorimetrischen Verfahren mit einer Genauigkeit von 10 mg Co/l verwandt werden. (Z. anorg. Chem. 256, 46 [1948]). — J. (375)

Carbonylselenid,  $\text{COSe}$ , kann nach einem verbesserten Verfahren von O. Glemser und T. Risler hergestellt werden. Es beruht auf der Umsetzung von Aluminiumselenid mit Phosgen:



Das entstehende  $\text{AlCl}_3$  wirkt als Katalysator, so daß die Ausbeute 36% beträgt, gegenüber 1% ohne  $\text{AlCl}_3$ . Das  $\text{COSe}$  wird durch fraktionierte Hochvakuumdestillation bis zur Konstanz des Dampfdruckes gereinigt und stellt dann eine farblose Verbindung dar, Kp. -21,7°, lös. u. a. in Phosgen. (Z. Naturforsch. 3b, 1 [1948]). — J. (376)

Natriumphospho-aluminat, das Doppelsalz aus 70% Natriumaluminat und 30% Natriumorthophosphat wird in den USA seit einiger Zeit in der Papierindustrie und beim Enthärten von Kesselspeisewasser benutzt. Es hydrolysiert weniger leicht als Alaun und ist zum Leimen von Papier wegen der alkalischen Reaktion seiner Lösungen besonders geeignet. (Chem. Trade. J. 122, 403 [1948]). — J. (381a)

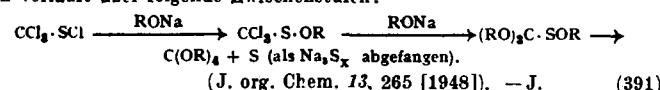
Die Krystallstruktur des Nitronium-Perchlorats  $\text{NO}_3\text{ClO}_4$ <sup>1</sup>) wurde von E. C. Cox, G. A. Jeffrey und M. R. Truter untersucht. Nach den Röntgeninterferenzen sind die monoklinen Krystalle aus Ionen  $\text{NO}_3^+$  und  $\text{ClO}_4^-$  abwechselnd auf zweizähligen Achsen liegend, aufgebaut. Die Elementarzelle enthält 4  $\text{NO}_3\text{ClO}_4$ . (Nature [London] 162 [1948]). — J. (381)

Die Darstellung von Aldehyden aus Olefinen durch Addition von Kohlenoxyd und Wasserstoff verläuft mit Kobalcarbylen als Zwischenprodukten, wie H. Adkins und G. Kosek fanden. Nach dem A. P. 2327066 (1943) von O. Roelen entstehen Aldehyde vom Typus  $\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  aus Olefinen, CO und  $\text{H}_2$  bei 90–200° und 125–200 Atü. Die Katalysatoren enthalten neben Thoriumoxyd, Kieselgur und etwas Kupfer metallisches Cobalt. Ausbeuten von mehr als 90% werden mit Co-Kieselgur und

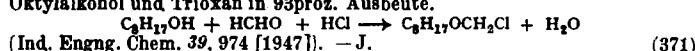
<sup>1</sup>) Goddard, Hughes u. Ingold, Nature [London], 158, 480 [1946].

Raney-Cobalt erhalten. Es wird angenommen, daß der erste Schritt der Reaktion in der Bildung von Dicobaltoctacarbonyl,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , das in Äther löslich ist, besteht. Das Co-Carbonyl kann auch in Äther bei  $150^\circ$  aus Co und CO bereitet werden. Da Co-Carbonyl sehr giftig ist, müssen besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 383 [1948]). — J. (383)

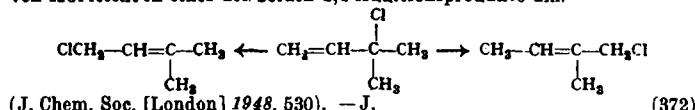
Orthocarbonate lassen sich nach *H. Tieckelmann* und *H. W. Post* durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Chlorpirkin oder auf Perchlormethylmercapton herstellen. Die zweite Methode ist die bessere. Die Reaktion verläuft über folgende Zwischenstufen:



**Trioxan** (trimerer Formaldehyd) wird von Säuren katalytisch depolymerisiert, sowohl in wässriger Lösung, als auch in organischen Lösungsmitteln. Die Reaktion, die von erster Ordnung ist, wurde von *J. F. Walker und A. F. Chadwick* untersucht und ihre Geschwindigkeitskonstante bestimmt. Sie kann benutzt werden, um Reaktionen, die mit reinem Formaldehyd zu heftig verlaufen, unter genau kontrollierbaren Bedingungen durchzuführen, da aus der bekannten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sich für gegebene Versuchsbedingungen die umgesetzte Trioxan-Menge berechnen lässt. Chlormethyllierungen können nach dieser Methode in schönen Ausbeuten glatt durchgeführt werden. Als Beispiel wird angegeben: Oktychlormethyl-ester aus Octylalkohol und Trioxan in 93proz. Ausbeute.



**2-Chlor-2-Methyl- $\Delta_2$ -Buten**, das bisher noch nicht bekannt war, wurde von A. J. Ullée bei der Einwirkung von ca.  $\frac{2}{3}$  Äquivalenten HCl auf Isopren in wenig Äther bei  $-15^\circ$  erhalten (1,2-Addition). Es lagert sich unter dem Einfluß von HCl leicht in eines der beiden 1,4-Additionsprodukte um.



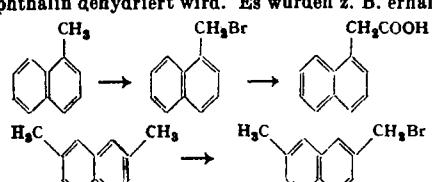
Reduktion der Säureamide mit  $\text{LiAlH}_4$  führt glatt zum Amin mit gleicher Kohlenstoffzahl, wie A. Üffer und E. Schlüter im Anschluß an die Arbeit von Nusgens und Brønsted<sup>1)</sup> zeigten.

Es wurden reduziert:

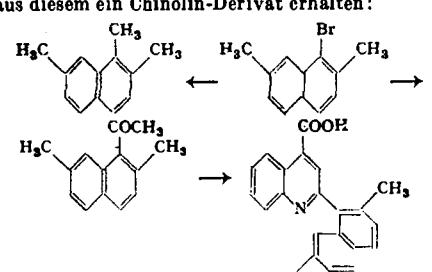
- |   |  |
|---|--|
| Es wurden requiriert:                       |  |
| N,N-Diäthylacetamid                         | zum Triäthylamin (Ausb. 50 %)                      |
| Propionsäureäthylamid                       | zum Äthylpropylamin (53 %)                         |
| $\alpha$ -Äthylrotanzäureamid               | zum Äthylbutylamin                                 |
| Phenoxyacetamid                             | zum Phenoxyäthylamin (80 %)                        |
| 3,5,4-Trimethoxybenzoë-<br>säurediäthylamid | zum 3,4,5-Trimethoxybenzyl-<br>dimethylamin (54 %) |
| Phenylessigäureamid                         | zum $\beta$ -Phenyläthylamin                       |
| Phthalimid                                  | zum Iso-indolin                                    |
| Nicotinsäurediäthylamid                     | zum ( $\beta$ -Pyridylmethyl)diäthylamin (55 %)    |
| N-Acetyl-decahydro-                         | zum N-Äthyl-Decahydro-isochinolin (84 %)           |

Die Reduktionen wurden in 3-Halskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgeführt. Die Säureamide wurden in ätherischer Lösung so rasch in die Ätherlösung des  $\text{LiAlH}_4$  eintropfen gelassen, daß das Reaktionsgemisch im steten Sieden blieb. Schwerlösliche Amide wurden aus einer Soxhlethülse mit Äther in das  $\text{LiAlH}_4$  extrahiert. Nach Beendigung der Reduktion wurde mit Wasser zersetzt und durch Extrahieren aufgearbeitet. (Holy, Chim. Acta 37, 1997 (1948). — I. (290)

**N-Bromsuccinimid zur Einführung von Brom in die Seitenkette von Alkynaphthalinen** benutzten *N. P. Buu-Hoi* und *J. Lecoq*. Eine Ausnahme machen die Acenaphthen, das in 4-Stellung bromiert, und das 1-Äthynaphthalin, das zum Vinylnaphthalin abhydroxyliert wird. Es wurden z. B. erhalten:



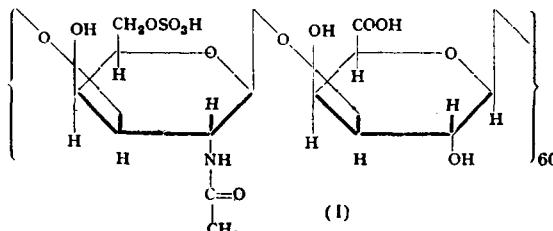
Das 2,7-Dimethylnaphthalin reagiert sonst mit  $\text{Br}_2$  zu 1-Brom-2,7-dimethylnaphthalin, das nach *Grignard* 1,2,7-Trimethylnaphthalin und nach *Friedel-Crafts* 1-Acetyl-2,7-dimethylnaphthalin ergibt. Mit Isatin nach *Pfitzner* wurde aus diesem ein Chinalin-Derivat erhalten:



(J. Amer. Chem. Soc. 1946, 830) - 1

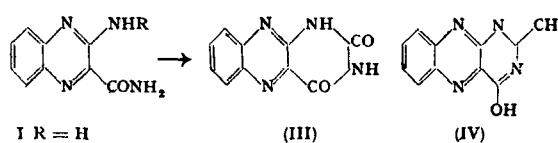
J. Amer. Chem. Soc. 63, 1197 (1941).

Für die Chondroitin-Schweifelsäure geben K. H. Meyer, M. E. Odier und A. E. Siegerist die unverzweigte Formel (I), in etwa 60facher Wiederholung, an, die sich durch systematische Kombination der Ergebnisse der Hydrolyse der Methylierung, der Mol.-Gew.-Bestimmung usw. ergibt. (Mol.-Gew. = 27000—32900,  $\eta_{sp}/c = 0,8$ ). Die  $\beta$ -glukosidische Verknüpfung findet sich zwischen  $C_1$  und  $C_3$ . Die Reinigung der Substanz mit Hilfe von Adsorbentien wird genau beschrieben und die Bedingungen der Methylierung mit Dimethylsulfat, der Hydro- und Methanolysse sowie der Oxydation mit Perjodat eingehend untersucht. Die ausgearbeiteten Methoden können zur Konstitutionsermittlung ähnlich gebauter Polysaccharide dienen.



(Helv. Chim. Acta, 31, 1400 [1948]). — J. (379)

Alloxazin lässt sich darstellen aus 2-Amino-chinoxalin-3-carbonsäureamid (I), das nach *G. H. Gowenlock, G. T. Newbold und F. S. Spring* leicht zugänglich ist. Dies wird umgesetzt mit Chlorameisensäureäthylester (in 70proz. Ausbeute) zu (II) und dann mit Na-äthylat zum Alloxazin (III) kondensiert (80% Ausb.). Mit Essigsäureanhydrid entsteht aus (I) 6-Oxy-2-methyl-benzotriteridin (IV).



$$\text{II R} \equiv \text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{I} \quad (25)$$

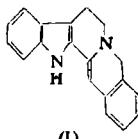
Lactonitril — von der Amer. Cyanamid Co. technisch hergestellt — reagiert mit Wasser und Alkoholen in Gegenwart saurer Katalysatoren zu Milchsäure und deren Estern bzw. Amidoäthern. Mit Resorcin kondensiert es sich zu Benzo-methylfuranon, mit Acetanhydrid gibt es  $\delta$ -Acetyl-lactonitril, mit Halogenen  $\alpha$ -Halogen-propionitril, mit Phosgen Kohlensäure-bis-( $\alpha$ -cyanäthyl)ester. Diese Produkte lassen sich als Zwischenprodukte und Weichmacher verwenden. Mit Ammoniak gewinnt man Alanin-nitril, das ebenso wie seine Homologen als Flotationsmittel verwandt werden kann (Chem. Engng. News 26, 13, 961 [1948]). — J. (401)

Vitamin  $B_{12}$  stellt einen Kobaltkomplex dar, wie die emissions-spektrographischen Untersuchungen von *E. L. Rickes, N. G. Brink, F. R. Koniuszy, T. R. Wood* und *K. Folkers*, den Entdeckern des Vitamins, ergaben. Es scheint als Koordinationskomplex vorzuliegen, mit 6 Gruppen um das zentrale Kobalt-Atom, von denen eine oder mehrere organischer Natur sind. Weiter wurden spektrographisch Phosphor und Stickstoff, aber kein Schwefel nachgewiesen. Erhitzung der wässrigen Lösung im Autoklaven auf  $121^{\circ}$  während 15 min ergab innerhalb der Fehlergrenze keine Abnahme der Wirksamkeit, jedoch wird es durch 0,015 n NaOH in 95 h bei Raumtemperatur restlos inaktiviert und fast völlig durch 0,01 n HCl in 95 h. Die Gegenwart von Kobalt im Vitamin  $B_{12}$  ist besonders interessant im Hinblick auf die Wirkung als Spurenelement, obgleich bis jetzt mit Co-Ion bei der Therapie der Perniciose negative Resultate erhalten wurden. Co-Ion ist auch unwirksam auf das Wachstum von *lactis*, im Gegensatz zum Vitamin  $B_{12}$ , das mit 0,00013 g/ml nur noch halbes Wachstum bewirkt. (Science 108, 134 [1948].) — I.

Ein Adenosintriphosphorsäure-spaltendes Enzym ist nach E. A. Zeller in Schlangengiften enthalten. Das Natriumsalz der ATP wurde in Veronalpuffer zu 0,002–0,007-molaren Lösungen gelöst und mit 0,05–0,5 mg Rohgift bei 38° 10 min lang inkubiert. Die freigewordene Phosphorsäure wurde nach Berendblum und Chain bestimmt. Sämtliche untersuchten Schlangengifte enthalten das Enzym, das durch Dialyse abgeschwächt und durch Ca und Mg-Ionen wieder aktiviert wird. Je Moleköl ATP wird eine Moleköl Phosphorsäure abgespalten. Die aktivsten Präparate setzen bei pH 8,4 in Anwesenheit von 0,002 Mol MgSO<sub>4</sub> in 1 h 2000 γ P/mg Gift frei. Das entspricht 33 mg ATP. Mit dieser starken Wirksamkeit ist das Enzym verschieden von ähnlichen aus Säugermuskel oder dem elektrischen Organ von Torpedo erhaltenen. Aus seiner Wirkung erklärt sich die Ähnlichkeit der Vergiftungsscheinungen nach Schlangenbiß und dem anaphylaktischen Schock durch Verschwinden der ATP, die als wichtigste Energiequelle der Zellen gilt. (Experientia 4, 195 [1948]. — J. (394)

Sempervirin,  $C_{19}H_{16}N_2$ , das krystallisierte gelbe Alkaloid des amerikanischen Jasmins, *Gelsemium sempervirens* Ait., ist nach den Untersuchungen von R. Gontarel, M.-M. Janot und V. Prelog mit den Yohimbé-Alkaloiden nahe verwandt. Es besitzt ein aktives H-Atom und keine  $\text{NCH}_3$ -Gruppe. Durch Erhitzen mit Selen oder Palladium-Kohle geht es in das isomere Yobyrin über, das auch durch Dehydrierung des Yohimbins erhalten wird. Mit Raney-Nickel in XyloL erhält man Tetrahydro-Yobyrin, das ebenso durch Dehydrierung der Yohimbé-Alkaloide entsteht. Außerdem lässt das Absorptions-Spektrum die Verwandtschaft mit Yohimbin

erkennen. Es kommt dem Sempervirin demnach die Formel (I) zu, die früher dem Yobyrin zugeschrieben wurde.

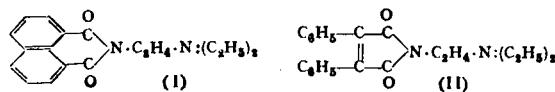


(I)

(Experientia 4, 24–25 [1948]). — J. (393)

Progesteron wurde von R. M. Fraps im Blut der ovulierenden Leghorn-Henne, als dem Prototyp eines Vogels, nachgewiesen, mit einem Cyclus, der mit der Ovulation im Zusammenhang steht. Der Ovulationscyclus selbst beträgt ca. 26,5 h, die Ovulation liegt etwa um die 11. Stunde nach der Befruchtung. Die Progesteron-Konzentration hat ihr Minimum 6–3 h vor der Ovulation, zu der Zeit also oder kurz nach der Ausschüttung des Ovulationshormons, wie sie durch Hypophysektomie und Injektionsmethoden festgelegt wurde. (Science 108, 86–87 [1948]). — J. (390)

Neue Lokalanästhetica, die eine stärkere Wirkung als Cocain (am Kaninchenauge) besitzen, wurden in den Bristol-Laboratories entwickelt. Es sind N-Dialkyl-aminoalkylimide von aromatischen oder aromatisch substituierten Dicarbonsäuren. Das N-(diäthylaminoäthyl)-naphthalimid (I) besitzt die doppelte, das N-(diäthylaminoäthyl)-diphenylmaleinsäure-imid (II) die dreifache Wirkungsstärke des Cocains. Zudem zeichnen sie sich durch geringere Giftigkeit vor diesem aus.

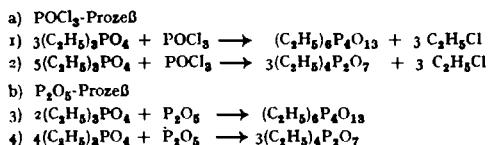


(Chem. Ind. 62, 743 [1948]). — J. (387)

Eine polarographische Methode zum Nachweis des  $\gamma$ -Hexachloreyclohexans neben seinen Isomeren gibt G. Dragt an. Sie basiert auf der Beobachtung, daß nur das  $\gamma$ -Isomere an der Quecksilbertropfelektrode unter den angegebenen Bedingungen reduziert wird. Es wird ein Leeds & Northrop Elektrochemograph verwendet mit 1,73 mg Hg/sec m-Wert. Das Gefäß ist eine H-Zelle, deren beide Schenkel durch eine Frittenplatte getrennt sind. Sie wird mit einem ges. KCl-Agar-Heber gegen eine ges. Kalomel-Elektrode geschaltet. Als Pufferlösung diente eine ges. KCl-Na-Aacetat-Lösung mit Zusatz von Tischlerleim, als Leitelektrolyt eine ges. KCl-Alkohol-Wasser-Mischung. Das Isomerengemisch wurde in Aceton-Wasser gelöst. Die Kurven zeigen eine kräftige Stufe bei  $-1,70$  V, aus der mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5\%$  der Gehalt an  $\gamma$ -Isomeren, besser als durch biologische Tests, festgestellt werden kann. Eine ähnliche Methode beschreibt K. Schwabe in Z. Naturforsch. 3b, 217 [1948]. — (Analyt. Chem. 20, 737–740 [1948]). — J. (395)

Beim Nachweis von DDT in Milch und tierischen Fetten ist es, sobald weniger als 0,1 mg DDT neben viel Fett vorliegt, nach M. S. Schechter und Mitarb. erforderlich, DDT vorher vom Fett zu trennen. Die Milch wird mit Äthanol und Skellisolve B (einer Petroleumfraktion) mehrmals ausgezogen, das Gemisch zentrifugiert und im Scheidetrichter getrennt. Auf dem Wasserbad wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Chloroform in einem Scheidetrichter gespült und mit einem Gemisch von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Fettstoffe ausgezogen. Die DDT-haltige Chloroform-Lösung wird durch Baumwolle filtriert, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung bis zur alkalischen Reaktion (Lackmus) geschüttelt und die verbleibende  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung im Scheidetrichter vom Chloroform getrennt. Schließlich wird die Lösung eingegossen, mit Aceton versetzt und das Chloroform abgedampft. Dann kann die weitere Bestimmung nach einer der üblichen Methoden erfolgen. (Analyt. Chem. 19, 51 [1947]). — W. (386)

Richtlinien für Darstellung, Analyse und Vertrieb des Tetraäthyl-pyrophosphats wurden von der USA-Regierung mit den Herstellern und interessierten wissenschaftlichen Verbänden ausgearbeitet. Die Darstellung erfolgt nach:



1) und 3) geben das sogenannte „Hexaäthyltetraphosphat“ HETP, 2) und 4) das „Tetraäthylpyrophosphat“ TEPP<sup>1</sup>).

Als Analysenmethoden sind chemische vorzuziehen, da sie leicht durchführbar und genau sind. Die Standardmethode M der Monsanto Chemical Co. benutzt Benzol zur Trennung des TEPP aus dem Gemischen. Dies wird dann mit der doppelten zu erwartenden Menge an 0,5 n NaOH stehen gelassen und schließlich der Überschuß mit 0,5 n HCl gegen Bromthymolblau zurücktitriert. Die Genauigkeit beträgt 97,8 %. Das Verfahren V der Victor Chemical Works benutzt Amberlite IR-43 zur Abtrennung der sauren Bestandteile nach dem Behandeln mit einer Aceton-Wasser-Mischung. Danach wird 0,1 n NaOH zugesetzt und unter Verwendung einer Glaselektrode mit 0,1 n HCl bis zum  $\text{pH}$  3,8 zurücktitriert.

<sup>1</sup>) Vgl. diese Ztschr. 60, 83 [1948].

TEPP ist äußerst giftig; 600 mg sind für den Menschen die gesetzte dosis necans. Die Aufnahme findet auch durch die Haut statt. Deshalb müssen Schutzbekleidungen und Masken beim Verspritzen oder Verstäuben getragen werden. Personen, bei denen als erste Vergiftungssymptome Kopfschmerzen und Beklemmungsgefühle auftreten, sind sofort aus dem Gefahrengebiet zu entfernen. (Chem. Engng. News 26, 2356 [1948]). — J. (384)

Thiophenanaloga des DDT wurden von R. L. Metcalf hergestellt und auf ihre insecticide Wirksamkeit untersucht, um festzustellen, ob die Phenyl-Ringe im DDT spezifisch wirken oder als bloße Zwischenstücke, um die Moleköl im biologischen System zu orientieren. Die Thiophenanaloga lassen sich aus Chlorthiophen und Chloral, wie das DDT selbst, herstellen. Es wurde gefunden, daß z. B. 2,2-bis(2-Chlorthiophen)-1,1,1-trichloräthan eine zwar schlechtere, aber prinzipiell gleichartige Wirkung besitzt, wie das Phenylanalogen; die Phenyl-Ringe sind also nicht spezifisch für die biochemische Wirkung. (Science 108, 84–85 [1948]). — J. (389)

#### Vitaminabteilung der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie München.

Nach umfassenden Vorarbeiten wurde an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie München in den Laboratorien München 23, Kraepelinstraße 2, die schon früher bestehende Vitaminabteilung wieder eröffnet. Ihre Aufgabe ist die Prüfung und Standardisierung von Lebensmitteln und biologischen Materialien sowie Forschung auf dem Vitamin-Gebiet. [G 34]

## Literatur

Die Entwicklungsgeschichte der Chemie, eine Studie von H. E. Fierz-David. Basel 1945. Verlag Birkhäuser, 425 Seiten mit über 107 Abb. und 4 Schrifttafeln. 21,50 Fr.

In seiner bedeutenswert gut ausgestatteten „Studie“ will Fierz-David, Prof. an der ETH Zürich, „die wegweisenden Anschauungen herausarbeiten“ und „die Geschichte der Chemie in ihren großen Zusammenhängen als einen durch die geistigen Strömungen der Zeiten bedingten Wachstumsvorgang begreifen“. Liest man als Chemiker zunächst seine Geschichte von dem Zeitpunkt an, wo die Chemie bewußt quantitativ und damit zur wahren Wissenschaft wurde, so wird man voll befriedigt und erfreut, denn der Verfasser hält seine Leser an den Meilensteinen des Hauptweges fest und gönt ihnen nur zuweilen einen abschweifenden Blick auf Seitenpfade. Damit ermöglicht er eine einprägsame Übersicht, die allen Fachgenossen helfen und sie bestinnlich machen kann. Mit liebevoller Eindringlichkeit schildert er das Lebenswerk Lavoisiers und sehr gründlich die befreiende Tat seines Lieblings Cannizzaro, die „im wahren Sinne des Wortes Epoché gemacht hat“. Berzelius wird mit seiner Riesenarbeit nicht nur als Forscher gewürdigt, sondern als Mann, „welcher das Geistesgut weitergeben will, das er verwaltet“. Kekulé ist mehr Raum gewidmet als Liebig und Wöhler; sein Wirken gilt dem Verfasser als durchgreifend, denn „mit der Strukturchemie wurden die letzten Reste der Alchemie ausgeschaltet“. Eng zusammengedrängt und trotzdem gut lesbar und verständlich sind die Fortschritte dargestellt, die begnadete Forscher des letzten Jahrhunderts auf den von ihnen neu gebrochenen Bahnen erreicht haben.

So erfreulich der Hauptteil des Buches ist, so niederschmetternd wirkt auf den Kenner sein erstes Drittel. Nach eigenem Bekenntnis hat Fierz-David das „Zeitalter der Alchemie weder als Fachmann noch als Philosoph, sondern im eigentlichen Sinn als Liebhaber“ behandelt, dabei bezeichnet er irrtümlich „die ganze Frühzeit“ als „Alchemie“, obgleich diese nicht vor dem dritten christlichen Jahrhundert begann. Von den neuen Ergebnissen, die nach dem Erscheinen der „Alchemie“ von Lippmanns gewonnen wurden, weiß der Verfasser nichts. Was über al-Razi und Dschäbir mitgeteilt wird, ist in allen Punkten überholt, außerdem äußerst dürfsig. Hingegen sind z. B. Abu'l Fadl und Al-Khazini genannt, die mit vollem Recht vergessen sind. Was hier gesagt wird ist nicht wegweisend, eher wegweisend vom tatsächlichen Geschehen.

R. Winderlich.

[NB 56]

Sulfonamide und Penicilline von Prof. Dr. W. Schönfeld und Priv.-Doz. Dr. phil. et med. J. Kimmig. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1948. 237 S., 79 Abb., 1 Tafel, 31,80 DM geb.

Das Buch bringt eine kritische Zusammenstellung der deutschen und der den Autoren zugänglich gewesenen ausländischen Literatur über Sulfonamide und Antibiotika, insbesondere die Penicilline. Es ist vorwiegend für den Mediziner gedacht, der sich über den Stand der Forschung auf diesen Gebieten unterrichten will. Dabei wird die Chemie nur soweit behandelt, als es zum Verständnis des Lesers notwendig ist. Eingehend werden die bakteriologischen Fragen, die Art der Anwendung, die Indikationen sowie die Leistungen dieser Verbindungen in den einzelnen medizinischen Disziplinen besprochen. Ferner werden Begleiterscheinungen und Schäden der Therapie sowie Nachweis und Ausscheidung erwähnt. Dabei kommen den Verfassern die reichen persönlichen Erfahrungen zugute, so daß eine ausgezeichnete und erfreulich zu lesende Übersicht über dieses weite Gebiet entstanden ist.

Leider haben sich eine ganze Anzahl von Druckfehlern eingeschlichen, die nicht nur die Schreibweise der Namen zitiert Autoren betreffen, sondern in einem Falle sogar bedenklich erscheint. So dürfte die Filtration der Amylacetat-Wasser-Emulsion bei der Rückgewinnung des Penicillins aus Harn über eine mit Natrium (statt Natriumchlorid) beschickte Nutsche recht gefährlich werden können. Wünschenswert wäre eine stärkere Herausarbeitung der persönlichen Ansicht der Verfasser über den Wert einzelner Sulfonamidpräparate gewesen und vor allem auch eine Vermittlung des Standpunktes, der heute in den USA von der Medical Association gegenüber manchen bei uns noch