

A. KUTZELNIGG, Duisburg: *Der Nachweis von Eisenoxydfarben im Gemisch miteinander.*

Eisenoxydschwarz, Eisenoxydgelb und Eisenoxydrot werden vielfach in Mischung miteinander angewendet, z. B. wird Schwarz mit Rot oder Gelb oder Rot oder Gelb mit Schwarz abgetönt. Es besteht daher ein Bedürfnis, diese Pigmente nebeneinander nachzuweisen. Die gewöhnliche qualitative oder quantitative Analyse liefert keine Aussage darüber, welches der genannten Pigmente vorliegt. Auch mikroskopisch ist eine geringe Beimengung von Eisenoxydgelb oder Eisenoxydrot in einem grauen Pigment nicht erfassbar, da die Farbe sehr feiner Teilchen schwer zu unterscheiden ist. Ja selbst röntgenographisch kommt man nicht zum Ziel, wenn der Gehalt des zu ermittelnden Stoffes nur wenige Prozente beträgt.

Ein neu aufgefunden sehr einfacher chemischer Nachweis beruht auf der Feststellung, daß die Lösungsgeschwindigkeit der Pigmente in Säure sehr unterschiedlich ist. Der Nachweis wird in der Weise ausgeführt, daß man etwa 1 g Pigment mit 20 cm³ 10-proz. Salzsäure zum Kochen erhitzt. Eisenoxydschwarz wird weitgehend, unter Umständen fast quantitativ, vor den beiden anderen Pigmenten gelöst, Eisenoxydgelb vor Eisenoxydrot. Durch Verwendung von 10-proz. Phosphorsäure statt Salzsäure wird die Empfindlichkeit des Nachweises gesteigert, da das Eisenoxydschwarz in einen weißen Bodenkörper umgewandelt wird und die Lösung farblos bleibt. Beispielsweise sind noch 0,2% Eisenoxydrot in Eisenoxydschwarz zu erkennen.

II. F. SARY, Köln: *Rohstoffprobleme der Lackindustrie.*

Akte Rohstoffprobleme der Lackindustrie wurden vom technischen und wirtschaftlichen Standpunkt aufgezeigt. Für die Bearbeitung grundsätzlicher technischer Rohstoffprobleme wurde eine enge Zusammenarbeit zwischen Lackindustrie und Lackrohstoffindustrie angeregt.

Auf dem Pigmentgebiet ist eine spürbare Erleichterung eingetreten. Bleipigmente, Chrom- und Cadmiumfarben sind wieder auf dem Markt. Zinkweiß ist dagegen nach wie vor knapp. Die Preise für Weißpigmente liegen um das Zwei- bis Vierfache über dem Vorkriegspreis. Die Versorgung mit Lösungsmitteln und Weichmachern erscheint z. Zt. gesichert. Auch in diesen Produkten sind Preissteigerungen teils um ein Vielfaches zu verzeichnen. Bemerkenswert ist der völlige Mangel an Trikresylphosphat.

Auf dem Kunstharzgebiet zeigt ein Vergleich der Situation zu Jahresbeginn mit der augenblicklichen eine maßgebliche Ausweitung der Produktion. Harnstoffharze, Polyvinylacetate und Polyvinyläther sind wieder erhältlich, auch Phenolharze werden z. Zt. ausreichend geliefert. Es fehlen jedoch Acrylharze und Polyvinylchloride vom PC-Typ. Die ausichtsreichen Isocyanat-Kombinationen fallen infolge der Demontage z. Zt. leider gänzlich aus. Eine geregelte Chlor kautschuk-Produktion darf für nächstes Jahr erwartet werden.

Rundschau

Die American Chemical Society erreichte 1948 mit 58782 Mitgliedern ihren bisher höchsten Mitgliederstand (1890 etwa 200). Davon waren 14% Professoren und Lehrpersonal und 6% Studenten. 53290 Mitglieder gehörten einem der 129 Bezirksverbände an. In 18 Fachgruppen, die teilweise auch publizistisch tätig sind, waren 12370 Chemiker vereinigt. Von zahlreichen „kleinen“ Tagungen (bis etwa 800 Teilnehmer) abgesehen fanden je eine große Tagung in Washington, St. Louis und Portland statt, an denen 5741 Mitglieder teilnahmen und auf denen 737 Vorträge gehalten wurden. Dieser Versuch der Einzeltagungen anstelle einer Großtagung (das 113 National Meeting hatte 8391 Teilnehmer bei 802 Vorträgen vereinigt) ist scharf kritisiert worden. In 66 von der Amer. Chem. Soc. organisierten Vortragsreisen wurden 365 Vorträge vor Ortsgruppen gehalten. Insgesamt wurden 5123550 Exemplare der fünf Zeitschriften der Gesellschaft gedruckt. Da die Zahl der abdruckenden Beiträge erheblich stieg, mußte beispielsweise der Umfang des J. Amer. Chem. Soc. um 35,6% gegenüber 1947 verstärkt werden. Die Publikationsfristen betragen aus dem gleichen Grund für gewöhnliche Arbeiten in Ind. Engng. Chem. 11–12 Monate. Von den 6 Bänden des 10-Jahresregisters der Chemical Abstracts konnten bisher vier (6771 Seiten) fertiggestellt werden. Mikrofilm- und Photokopier-Dienst haben sehr erheblich zugenommen. (Chem. Engng. News 27, 510/532 [1949]). — Bo. (521)

Nach dem 5. Halbjahresbericht der Atomenergie-Kommission sind in den letzten 10 Jahren in USA über 3 Milliarden \$ für Atomenergie-Erforschung investiert worden, davon 525 Millionen \$ 1948. Eine der 1946 teilweise geschlossenen Produktionsstätten für UO₂ wurde 1948 wieder in Betrieb genommen und der Bau einer neuen Anlage für 2,5 Mill. \$ wurde begonnen. Ein neues Labor zur Uran-Analyse soll Anfang 1949 fertig sein. Die Produktion der Gasdiffusions-Anlagen in Oak Ridge ist gesteigert worden; die Anlage soll weiter ausgebaut werden. In Los Alamos wird ein 12 MeV Linearbeschleuniger gebaut und ein kleiner Pile mit Pu und einer mit angereichertem U²³⁵ sind für experimentelle Zwecke im Betrieb. In Brookhaven wird ein luftgekühlter Uran-Graphit-Pile errichtet. Die massenspektrometrische Trennanlage in Oak Ridge produziert seit Kriegsende kein U²³⁵ mehr, sondern hat 35 stabile Isotope hergestellt. — Die Dreispaltung von U²³⁸ durch schnelle Neutronen tritt einmal je 4000 Zerfälle auf, die des U²³⁵ durch langsame Elektronen nur einmal je 300000 Zweierzerfälle. (Ind. Engng. News, 27, 414 [1949]). — Bo. (504)

Das erste bewegliche Betatron, ein 10⁸ Volt Generator, dessen Strahlen 16 Zoll starken Stahl durchdringen können, wird in der Marine-Versuchs-

Der Behandlung der Naturharze und anstrichtechnisch wichtigen Öle wurde ein Vergleich der Importe vor und nach dem Kriege und die vermutlichen Auswirkungen des Marshall-Plaues vorangestellt. Der zweckmäßigste Einsatz dieser Naturrohstoffe wurde ausführlich erörtert. Der Einsatz trocknender Öle in Form der Alkydharze wurde für alle Zwecke befürwortet, die erhöhte Anforderungen bedingen. Auch der Einsatz von Austauschölen führt in mancher Hinsicht zu den Alkydharzen. Das Problem der Gewinnung hochwertiger Fettsäuren aus Tranen und Tallöl wurde hervorgehoben. Zur Erleichterung der Ölvorsorgung wurde die Wiederaufnahme der Produktion von Alkydharzen auf Basis synthetischer Fettsäuren gefordert. Auch die Bedeutung des Fettsäurerückstandes wird durch die vorliegenden Erfahrungen der Lackindustrie unter Beweis gestellt. An der Ausweitung der Paraffinoxidation ist demgemäß auch die Lackindustrie außerordentlich interessiert.

Aussprache:

Cyriax, Ludwigshafen: Import von Pentaerythrit wird Kapazitäten der deutschen Industrie brach liegen lassen. Vorr.: weist auf die Gefahr des Importes bereits veredelter Lackrohstoffe, z. B. Kunstharze, hin. Zach, Hamburg: forderte eindringlich den Import von Samen an Stelle von Öl.

O. MERZ, Hilden: *Beschleunigung des Lösevorganges durch Steigerung der Rührwirkung¹⁾.*

Nach Ausführungen über die Bedeutung des Lösevorganges bei der Herstellung von Lacklösungen sowie über die Aufgaben von Langsamrührern und Schnellrührern wurde über vergleichende Löseversuche mit einem Schnellrührer unter Verwendung von zwei verschiedenen Rührschrauben berichtet. Schon bei den Vorversuchen mit niedrig, mittel- und hochviskosen Lösungen ergab sich, daß der Rührflügel II trotz geringerer Drehzahl eine erheblich kürzere Zeitdauer für denselben Löse- bzw. Mischvorgang benötigte. Bei den weiteren eingehenden Versuchen wurde außer der Lösedauer noch die optimale Drehzahl und der Wattverbrauch ermittelt, ferner Temperatur, Lösungsmittelverlust und Viskosität beobachtet. Dabei zeigte sich, daß die neue Zentrifugalrührschraube mit einer geringeren Drehzahl arbeitet als der bisherige Rührflügel des Schnellrührers. Trotz veringerrter Drehzahl ist die Rührwirkung intensiver, d. h., die erforderliche Rührzeit ist über die Hälfte geringer. Das errechnete Produkt aus Rührzeit und Wattverbrauch ist kleiner, woraus sich neben der Zeitersparnis noch eine erhebliche Verbesserung der Wirtschaftlichkeit ergibt. Die Ursache für die bessere Wirkungsweise der neuen Zentrifugalrührschraube (DRP. a. System Cramer) ist auf die in den Propellerflügeln eingebauten Strömungskanäle zurückzuführen, wodurch zwei voneinander unabhängige Hauptströmungen, nämlich eine achsiale oder senkrechte Strömung, sowie eine radiale oder waagerechte Strömung erzeugt wird, wobei letztere infolge Rückwärtskrümmung der Strömungskanäle der unerwünschten Relativgeschwindigkeit im Rührgut entgegenarbeitet. Der Vergleich der beiden Rührflügel ergab eine deutliche Überlegenheit der Zentrifugalrührschraube als beachtlichen technischen Fortschritt. [VB 66]

¹⁾ Vgl. Chem.-Ing.-Technik 27, 99 [1949].

anstalt in White Oak, Maryland, Anfang dieses Jahres in Betrieb genommen. Das Aggregat wird in einem Spezialgebäude mit 3 Fuß dicken Schutzwänden untergebracht. Mit ihm sollen für die amerikanische Rüstungsindustrie wichtige Untersuchungen vorgenommen werden. (Science 108, 526 [1948]). — J. (471)

Zur Vereinfachung der thermischen Analyse organischer Substanzen liefert L. Kofler¹⁾ einen Beitrag in Ergänzung der „Kontakt-Methode“ von A. Kofler, die in wenigen Minuten und an einem einzigen mikroskopischen Apparat die qualitative Analyse eines Zweistoffsystems (Feststellung, ob es sich um ein einfaches Eutektikum bzw. Bildung von Mischkristallen oder Molekelverbindungen handelt) durchzuführen erlaubt. Er kombiniert die früher von ihm zur Bestimmung der Lichtbrechung von Schmelzen organischer Substanzen und Substanzgemische entwickelte „Glaspulvermethode“ mit der Kontaktmethode und kann so ohne Untersuchung von Mischungen, d. h. ohne Wägungen, die Lage des Eutektikums, der Molekelverbindung oder u. U. anderer ausgezeichnete Punkte feststellen. (Z. analyt. Chem. 128, 533 [1948]). — O. (489)

Über Katalysatorvergiftungen und -Entgiftungen berichtet E. B. Maxted. Katalysatorgifte sind besonders solche Stoffe, die sich mit einsamen Elektronenpaaren fest an die Katalysatoroberfläche anlagern. Der Verf. hat eine Testmethode ausgearbeitet, die die Giftwirkung an der Hydriergeschwindigkeit des Cyclohexens mißt. Es wurde gezeigt, daß neben Thiophen auch Pyridin und in absolut wasserfreiem Medium sogar NH₃ vergiften wirken. Die Wirkung wird durch Bildung des Onium-Ions durch die Absättigung der einsamen Elektronenpaare aufgehoben. Thiophen kann aus Benzol durch Filtrieren über eine Kolonne mit gebrauchtem Platin-Katalysator entfernt werden. Ist die Kolonne mit Thiophen vollständig beladen, wird Thiophen zu Thiophan reduziert und durch Oxydation zu Thiophansulfon mit Permolybdat entgiftet. (J. Chem. Soc. [London] 1948, 1091; 1093). — J. (484)

Die Hydrolyse gesättigter wäbriger Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen durch Röntgenstrahlen verläuft nach W. Mündner, H. Knochel und P. Gurtner in einem weiten Gebiet proportional der Strahlendosis. Die Säurekonzentration steigt proportional mit ihr an. Wird jedoch Alkohol zugesetzt, erfolgt die Hydrolyse mit einem viel geringeren Wirkungsgrad und exponentiell mit der Strahlendosis. Die Verf. glauben nicht, daß es sich um eine Trefferwirkung handelt. (Experientia 4, 219–20 [1948]). — J. (510)

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 53, 434 [1940], Beiheft 46 [1942] sowie L. u. A. Kofler: Mikromethoden; Verlag Chemie 1945 Berlin.

Die gravimetrische Bestimmung des 3-wertigen Thalliums als Tetraphenyl-arsonium-chlorothallat ist nach *W. T. Smith jr.* die beste Methode. Durch Zusatz von H_2O_2 wird 1-wertiges Thallium zum 3-wertigen oxydiert und dann mit einem Überschuß von Tetraphenyl-arsoniumchlorid in Gegenwart überschüssiger Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, da destilliertes Wasser durch Hydrolyse zu niedrige Werte verursacht. Schließlich wird im Trockenschrank bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Umrechnungsfaktor auf $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ beträgt 2,890. (Anal. Chemistry 20, 937/38 [1948]). — J. (493)

Zur Entfernung von Sauerstoff aus Gasen eignet sich nach *L. und T. Meites* das Vanadinsulfat in saurer Lösung oder eine alkalische Suspension von Vanadinoxid-hydrat, das zunächst zu Vanadit oxydiert wird, das seinerseits begierig Sauerstoff aufnimmt unter Übergang in Vanadat. Zwei Waschflaschen werden mit 100 g schwach amalgamiertem Zink und 100 ml 0,1 M Vanadit-sulfat-Lösung gefüllt und eine dritte mit 100 ml Wasser zur Entfernung etwa mitgerissenen Vanadiums dahinter geschaltet. Die Apparatur kann jederzeit, auch in großen Abständen benutzt werden. Eine Füllung reicht beim durchschnittlichen Laboratoriumsgebrauch 1–2 Monate. (Anal. Chemistry 20, 984/85 [1948]). — J. (494)

Korund läßt sich in Schleifpulvern durch den „Christiansen-Effekt“ erkennen. Die Substanz wird in einem Medium gleicher Refraktion aber größerer Dispersion im Dunkelfeld beobachtet. Nach *Crossmon* läßt sich jedes Mikroskop mit Okular $10\times$ und Achromat $45\times$ (N. A. 0,65) und einem Abbe-Kondensor von der N. A. 1,25 benutzen. Als Lichtquelle dient eine helle Punktlicht-Mikroskopierlampe. Das Material wird in Methyljodid ($n_D \sim 1,77$; Korund $n_D 25 = 1,74$) untersucht. Korund erscheint gelb, purpurn oder blau gesäumt zwischen den farblosen Glimmer-, Quarz- und Glasparkeln. Eisen oder Magnetit erscheinen schwarz. Die Methode läßt sich sinngemäß auch auf andere Materialien anwenden. (Anal. Chemistry 20, 976/77 [1948]). — J. (495)

Das Verhalten des Rutheniums bei der Verarbeitung von Edelmetall-Erzen untersuchten *R. Thiers, W. Graydon, und F. E. Beamish*. Sie stellten mit radioaktivem Ru fest, daß die Abtrennung mit Perchlorsäure, die Hypochlorit-Destillation und die Fällung mit Thionat die besten quantitativen Bestimmungsmethoden darstellen. Große Verluste treten auf bei den übrigen Analysenmethoden und der Aufbereitung der Erze, hier besonders durch Verschlackung (8–10%) und bei der Kuppellation, die Verluste durch Verflüchtigung des RuO_4 sind interessanterweise zu vernachlässigen. Die Schlackenverluste lassen sich durch Arbeiten bei hohen Temperaturen während langer Zeit verhindern. Auch die übrigen Platinmetalle verhalten sich wie Ruthenium und nicht wie Gold, so daß auch bei ihnen die Hauptverluste auf die Verschlackung entfallen. Zu vermeiden ist Salpetersäure-Anwendung bei der Aufbereitung. (Anal. Chemistry 20, 831/37 [1948]). — J. (466)

Element 43 (Technetium) läßt sich trägerlos anreichern, wenn mit Protonen bestrahltes Molybdän nach *E. Jacobi* in Königswasser oberflächlich gelöst, die Lösung eingedampft, mit verdünntem Ammoniak aufgenommen und überschüssiges Molybdän mit Oxycincholin gefällt wird. Dann wird Kupfersalz zugegeben und dieses als Sulfid gefällt. Es enthält dann die gesamte Aktivität. Das Masurium wird mit NaOH und Wasserstoffperoxyd in Masuriat überführt, aus dem unlöslichem CuS herausgelöst und nach dem Einengen elektrolytisch abgeschieden. (Helv. Chim. Acta 31, 2118 [1948]). — J. (473)

Lanthan und Neodym lassen sich als Nitrate aus konz. wäßrigen Lösungen mit n-Hexylalkohol trennen, wie *C. C. Templeton u. Mitarb.* mitteilen. Der Verteilungsfaktor zwischen Alkohol und Wasser beträgt etwa 1,5, so daß sich bei dreimaligem Ausschütteln eine Anreicherung des Neodyms in der Alkohol-Schicht auf das Doppelte ergab. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 3967 [1948]). — J. (502)

Chromhexacarbonyl $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurde von *B. E. Owen, J. English, H. G. Cassidy und C. Vanderbilt Dundon* in 67% Ausbeute aus CrCl_3 und Phenyl-Magnesiumbromid mit CO bei 50 Atü gewonnen. CrCl_3 wird unter Stickstoff in Äther bei -75° suspendiert und unter Rühren die ätherische Phenyl-Magnesiumbromid-Lösung zuzuließen lassen. Dann wird CO im Autoklaven aufgepreßt, das Reaktionsprodukt aus Äther umkrystallisiert und durch Vacuumsublimation gereinigt. (J. Amer. Chem. Soc. 69, 1723/25 [1947]). — J. (496)

Eine Methode zur quantitativen Eisen-Bestimmung, die besonders bei kleinen Mengen der klassischen gravimetrischen und volumetrischen Verfahren überlegen ist, ist nach *L. Meites* die polarographische Bestimmung durch Messen des Anodenpotentials des 2-wertigen Eisens in einer schwach oxalsaurigen Lösung. Zur Herstellung der Analysenlösung werden a) 10 mg des Metalls in 10–20 ml konz. HCl gelöst, 40 ml Wasser und 25 g metallisches Silber zugefügt, 5 min gekocht, vom Rückstand abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz von 1 g wasserfreiem Na_2SO_3 auf 100 ml aufgefüllt; b) wird die ebenfalls in HCl gelöste Probe mehrmals mit HCl abgeraucht, der Rückstand in 25 ml 7,75 N HCl aufgenommen und 3 mal mit je 30–40 ml Isopropyläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Sodaa-lösung geschüttelt und die wäßrige Lösung mit verd. HCl auf 100 ml aufgefüllt und 1 g Na_2SO_3 zugegeben. Zu der so gewonnenen Lösung werden gemessene Anteile 1 N Kaliumoxalat-Lösung hinzugefügt und in der üblichen Weise gegen eine ges. Kalomelektrode polarographiert. Der Fehler beträgt in den angeführten Beispielen nur 0,06–0,2%. — (Anal. Chemistry 20, 895/97 [1948]). — J. (446)

Eine große Anzahl komplizierterer Verbindungen ist jetzt in USA im Handel erhältlich. Ein Teil der wichtigsten ist in der folgenden Zusammenstellung enthalten.

I) Antimon-pentafluorid SbF_5 , Fp 70° ; Kp $149,5^\circ$; d_4^{20} 2,99. Borfluorid-phenolat $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ mit 26% BF_3 ; Ep $2,5^\circ$; gelbl. Flüssigk. Bleicyanat $\text{Pb}(\text{CNO})_2$, weißes, unlös. Pulver. Blei-tetraacetat $\text{Pb}(\text{COOCH}_3)_4$, farbl. bis rosa Nadeln. Allyl-diphenylacessigsäure Fp $141,5-143,5^\circ$. Synthesezwischenprod. 1,4-Dibrompentaen; Kp $99-101^\circ$, 20 mm; d_4^{20} 1,68; farbl. Fl. 1,3-Dichlorpropen; cis: Kp $104,1$; d_4^{20} 1,225; trans: $112,1$; d_4^{20} 1,225. β -Jodnaphthalin; Fp $54-55^\circ$; Kp $308-310^\circ$; rosa Kryst. n-Undecylbromid; Kp $114-116$; d 1,05; farbl. Fl.

Grignard-Verbindungen RMgX in Äthyl- oder butylätherischer Lösung, 1 bis 4 mol, wobei R jedes gewünschte Alkyl oder Aryl sein kann. Ebenso wird $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ als *Zerewitinoff*-Reagens in 0,5–1,0–1,5 n butylätherischer Lösung hergestellt.

II) Bromdichlormethan Kp 90° Chlorbrommethan; Kp 67° Ep $-86,5^\circ$ Bromtrichlormethan Kp 104° Dibrom-dichlormethan Kp 133°

Sämtlich farblose, nicht brennbare Flüssigkeiten mit angenehmem Geruch. CBrCl_3 geht die durch Peroxyde eingeleitete *Kharash*-Reaktion ein. Sie sind als Syntheseprodukte der pharmazeutischen Industrie geeignet. Chlorbrommethan ist ein wirksames Feuerlöschmittel mit auffallend niedrigem Erstarrungspunkt.

III) n-Nonylmercaptan Kp $219/221^\circ$; farbl. Fl. n-Butyl-Benzolsulfonat Kp $150^\circ/4$ mm; hellgelbe Fl.

Außerdem noch eine Reihe anderer Ester der Benzol- und Toluolsulfonsäure als Alkylierungsmittel.

IV) n-Decylaldehyd Kp $75-79^\circ$; farbl. Fl.; Lösl. A., Bzl. usw.

2,4-Dinitrobenzaldehyd Kp $69-70^\circ$; hellglb. Nadeln; Reag. auf Aminoc.

Acetonecyanhydrin Kp $82^\circ/23$ mm; unlös. farbl.-Fl.

Undecylsäure Kp $27-28^\circ$; farbl. Fl.

Hexyleyanid Kp $184-186^\circ$; l. l. org. Lgm.

p-Brombenzonitril Fp $113-114^\circ$; weiße Nadeln.

m-Toluamid } $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONH}_2$ { Fp $94-95^\circ$; w. l. A.; l. l. A.
o-Toluamid } { Fp $139-140^\circ$; 11. A.; 11. kalt. A.
p-Toluamid } { Fp $159-160^\circ$; 11. A.; 11. heiß. A.

dl-a-Aminobuttersäure

N,N-Dimethyl-carbamylechlorid; Kp 167° ; farbl. Fl. Aeylierungsreagens.

Benzylidimethylamin Kp $180-182^\circ$; lösl. W.

3,4-Dimethoxy-benzylalkohol Kp 174° ; farbl. Fl.; l. W.

3,4-Dimethoxy-phenylacessigsäure Fp $98-99^\circ$; farbl. fest.

3,4-Dimethoxy-phenylacetoneitril Ep 64° ; farbl. Kryst.

2-Amino-thiophen (SnCl_4 -Doppelsalz) Fp $222-224^\circ$; hellgelbe Kryst.

2-Brom-thiophen Kp 151° ; farbl. Fl.; ähnl. Brombenzol.

2,5-Dichlorthiophen Kp 160° ; farbl. Fl. wie Chlorbenzol.

2-Thiophenaldehyd Kp $92,5^\circ$; farbl. Fl. wie Benzaldehyd.

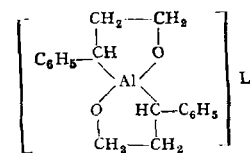
2-Mercapto-4,6,6-trimethyl-thiazin Fp $92-94^\circ$; unl. W.; lösl. NaOH.

2-Pyridon Fp $106-107^\circ$; Kp $280-281$; gelbbraune Kryst.; ll. A.;

V) Organ. Peroxyde, die besonders als Polymerisationskatalysatoren bei Auslösung von Radikalkettenmechanismen eine wichtige Rolle spielen, werden in größeren Mengen hergestellt; z. B. tert-Butyl-permalonsäure Fp $114-115^\circ$; 8,1% akt. O_2 ; weiße Krystallm. tert-Butyl-perphthalsäure Fp $96-99^\circ$; 6,4% akt. O_2 . Weiße Kryst. Wirksame Bleich- und Oxydationsmittel.

(Chem. Ind. 63, 420ff. [1948].) — J. (468)

Der Mechanismus der Reduktion von Doppelbindungen mit $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ wurde von *Hochstein und Brown* untersucht. Sie kommen zu folgenden Ergebnissen: Die Reduktion des Zimtaldehyds zu Hydrocinnamyl-alkohol verläuft in zwei Schritten: 1. Bildung von Zimtalkohol durch reversible Addition bei tiefen Temperaturen, 2. weitere Reduktion der Doppelbindung in langsamer Reaktion, die in primärer Addition des Metallhydrids an die Doppelbindung und nachfolgendem Ersatz des Metalls durch Wasserstoff bei der Hydrolyse besteht. Dies wurde, ebenso, wie die Stelle der Metall-Kohlenstoffbindung, durch Markierung mit D_2O festgestellt. Intermediär werden metallorganische Verbindungen angenommen, die als Lithium-Aluminium-Komplexe formuliert werden, in denen das Al die Koordinationszahl 4 besitzt und mit 2 C- und 2 O-Atomen verbunden ist.



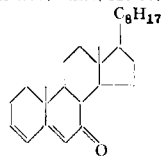
Die analoge Reduktion des Allyl- zum Propylalkohol gelingt nur bei erhöhter Temperatur. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 3484/86 [1948]). — J. (499)

Die Reduktion von Formyl-Gruppen mit LiAlH_4 zu Methyl-Gruppen ist nach *J. Ehrlich* möglich, der in Tetrahydrofuran-Lösung p-Oxyformanilid zu N-Methyl-p-amidophenol reduzierte. Die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet; die Temperatur betrug anfangs 25° und wurde bis 65° am Schluß der Reduktion gesteigert. In Äther und Tetrahydrofuran gelangen weitere derartige Reduktionen. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 2286/87 [1948]). — J. (461)

Pyridinbromhydrat-perbromid ist zur Bromierung von Sterin- und anderen Ketonen an Stelle von elementarem Brom sehr gut geeignet. Die Bromierung erfolgt in Alkohol oder Eisessig und kann auch im halbmikro- und Mikromaßstab ausgeführt werden. *C. Djerassi und R. Scholz* bromierten z. B. 3-Keto-12-acetoxy-cholansäuremethylester zu 4-Brom-3-keto-12-acetoxy-cholansäuremethylester und 4-Piperidino-2-butanon zum 1-Brom-piperidino-2-butanon-bromhydrat. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 417/18 [1948]). — J. (438)

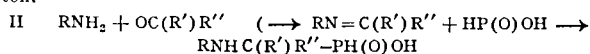
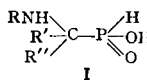
Tributylphosphat ist zur Extraktion organischer Säuren aus wäßriger Lösung geeignet und gibt bessere Resultate als Äthyläther, Isopropyläther, Benzol, Toluol oder Chloroform, wie H. A. Pagel und F. W. McLaugherty mitteilen. Es ließen sich z. B. extrahieren: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Citronensäure u. a. (Anal. Chemistry 20, 272 [1948]). — J. (517)

Δ^{3,5}-Cholestadien-7-on isolierten aus Rinderleber P. Karrer und A. R. Naik. Dieses Sterin, bisher in der Natur noch nicht gefunden, aber schon vor 50 Jahren aus Cholesterin hergestellt, konnte durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit dem authentischen Material identifiziert werden (Fp 112°, Absorptionsmaximum 280 mμ). (Helv. Chim. Acta 31, 1617 [1948]). — J. (480)



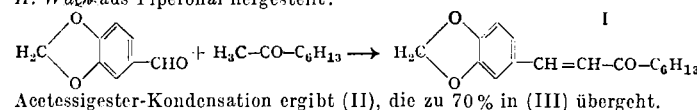
Diacetylbenzol wurde erhalten bei der Oxydation von 1,2-Diäthylbenzol in 2-Äthylacetophenon mit den Permanganaten des Kaliums und Silbers in mit Mg(NO₃)₂ gepufferten Lösungen, wie W. Winkler mitteilt. Das Diacetylbenzol gibt mit Eiweißen, Peptiden und Aminosäuren rote oder blaue Färbungen und eignet sich zum Nachweis dieser Stoffe wegen der hohen Empfindlichkeit der Reaktion (Nachweis von Glykokoll in Verdünnungen 1:500000). (Chem. Ber. 81, 258/59 [1948]). — J. (454)

Eine neue Gruppe organischer Phosphor-Verbindungen wurde von H. Schmid in den α-Alkyl (Aryl)-aminoalkyl-phosphinigen Säuren (I) gefunden, die bei gleichzeitiger Einwirkung von starker HCl und unterphosphoriger Säure auf Amine und Ketone oder Aldehyde unter Wasseraustritt nach (II) entstehen. Wahrscheinlich wirkt die Bildung Schiff'scher Basen beschleunigend. Ketone reagieren leichter als Aldehyde, am leichtesten Aceton.

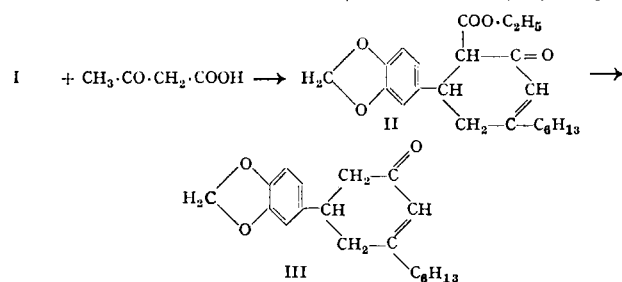


Unter korrelativer Reduktion der N=C-Doppelbindung wird also die unterphosphorige Säure zur phosphorigen Säure oxydiert. Die Eigenschaften der farblosen und gut kristallisierten Verbindungen hängen vom verwendeten Amin und Keton ab. Die Arylverbindungen sind meist im Wasser mit saurer Reaktion wenig löslich. Sie lösen sich leicht neutral in einem Äquivalent Säure. Die Alkyl-Derivate dagegen sind in Wasser leicht löslich, ihre Salze hydrolysiert. In ihren Reaktionen mit AgNO₃ und HgCl₂ ähneln die neuen Verbindungen mehr der phosphorigen Säure als der unterphosphorigen. Durch kochende konz. Salzsäure werden die Verbindungen in ihre drei Komponenten gespalten. Eine große Anzahl organischer Basen wurde, meist mit Aceton, zu den entsprechenden phosphinigen Säuren kondensiert. (Chem. Ber. 81, 477 [1948]) — J. (509)

Methylen-dioxyphenyl-cyclohexanone werden von O. Hedenburg und H. Wach aus Piperonal hergestellt:



Acetessigester-Kondensation ergibt (II), die zu 70% in (III) übergeht.



Die Mischung kommt in den Handel als „Piperonyl-cyclohexene“, als Hilfsmittel bei der Schädlingsbekämpfung mit Pyrethrum. Analog werden die ebenfalls wirksamen Verbindungen dargestellt, bei denen der Hexyl-Rest durch den Butyl- oder einen Aryl-Rest ersetzt ist. Die Verbindungen wurden als Mittel gegen *Anopheles* hergestellt und erprobt; sie besitzen auch einige Wirksamkeit, sind aber besonders interessant zur Unterstützung des Pyrethrums. Sie sind wie dieses ungiftig gegen Warmblüter. Das zwar wirksame (I) ist nur sehr wenig löslich in Kohlenwasserstoffen und Freon und deshalb unbrauchbar. Hydrierung der Äthylen-Doppelbindung in (I) und (III) führt zu vollständig unwirksamen Produkten. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 2286–2287 [1948]). — J. (507)

Über einen neuen Fall Waldenscher Umkehrung berichten R. L. Burwell und H. E. Holmgvist. Durch Einwirkung von SO₃-Dioxan-Gemischen auf (+) sec. Butylalkohol ([α]_D = + 5,38°) entsteht (+) sec. Butylsulfat, das sich durch Erhitzen mit überschüssiger NaOH auf 100° während 2 Tagen zu (–) sec. Butylalkohol ([α]_D = – 5,07°) verseifen läßt. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 878 [1948]). — J. (481)

Zur Übertragung der systematischen Nomenklatur polycyclischer Systeme auf solche mit geöffneten Ringen soll die Vorsilbe „seco“ als Kennzeichen verwendet werden, wie H. Jaffe vorschlägt. Demnach ist Bilan-säure als 3:4-seco-Cholansäure, Vitamin D als 9-10-seco-Cholestan zu bezeichnen. Besonders einleuchtend wird die Nützlichkeit der neuen Vorsilbe beim Vergleich der rationellen Bezeichnung der Doisinylsäure nach der alten umständlichen Nomenklatur als 1-Äthyl-2-methyl-7-oxo-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydro-phenantryl-2-carbonsäure gegen Δ^{1,3,5,16:17}-Seco-17-carboxy-oestradienol-3. (Science 107, 2790 [1948]). — J. (475)

Oxalbernsteinsäure wurde von F. Lynen und H. Scherer durch Verseifung ihres Triäthylesters mit konz. HCl bei möglichst tiefen Temperaturen gewonnen. Die freie Säure kristallisiert aus Essigester/Chloroform in farblosen flachen Prismen vom Fp 80,5°. Beim Schmelzen wird CO₂ abgegeben und es entsteht α-Ketoglutarinsäure. Die frische Lösung der Säure in Alkohol enthält ca. 30% Enol, die feste Säure ist wahrscheinlich die Ketoform. Die freie Oxalbernsteinsäure wird äußerst leicht decarboxyliert; der Zerfall wird in wäßriger Lösung beschleunigt durch mehrwertige Metallsalze. Unter Einwirkung von Aminen spaltet sie 1 Mol CO₂ ab. Im Organismus zerfällt sie unter der Einwirkung eines in der Leber vorhandenen Mn-haltigen Enzyms rascher als in wäßriger Lösung. Bei Gegenwart von Pyrophosphaten, die mit Schwermetallen Komplexe bilden, wird die Enzymreaktion völlig gehemmt. Interessant ist die Beobachtung von S. Ochoa und E. Weiss-Tabori, daß alle derartigen Decarboxylierungsreaktionen unkehrbar sind, worauf diese Autoren sogar den Mechanismus der Kohlehydratsynthese in Organismus zurückführen wollen. Inzwischen berichteten S. Ochoa und Mitarbb. ebenfalls über die Darstellung der Ketobernsteinsäure und ihre enzymatische Decarboxylierung mit den gleichen Ergebnissen (J. biol. Chemistry 174, 115–132 [1948]). — (Liebigs Ann. Chem. 260, 163 [1948]). — J. (485)

Vitamin B₁₂, das bei der perniziösen Anämie nicht nur die hämatologischen, sondern wahrscheinlich auch die neurologischen Manifestationen zu kontrollieren imstande ist, kommt nicht nur in Leber vor, aus der es zuerst in Form roter Nadelchen isoliert wurde. Nach Riekens, Brink und Komnuszky ist es vielmehr auch in vielen anderen biologischen Materialien, wie in Milchpulver, Fleischextrakt, den Kulturlösungen von gewissen Stämmen von *Mycobacterium smegmatis*, *Lactobacillus arabinosus*, *Bacillus subtilis* und einigen *Streptomyces* Spezies, z. B. in *S. roseochromogenus*, *S. griseus* und *S. antibioticus* enthalten. Die Bestimmungen wurden im Wuchsstofftest an *Lactobacillus lactis* durchgeführt. Aus den Kulturlösungen eines Grisein produzierenden Stammes von *S. griseus* wurde das Vitamin B₁₂ kristallisiert isoliert. Spektrographisch wurde wie in dem aus Leber gewonnenen Vitamin Co und P nachgewiesen. Im *Lactobacillus lactis* und im Antiperniciosa-Test zeigten beide gleiche Aktivität. (Science [New York] 108, 634 [1948]). Wey. (478)

d-Pyrrolidonecarbonsäure wird nach Fütterung mit Tumorproteinen ausgeschieden, wie F. Kögl, T. J. Barendregt und A. J. Klein bei Ratten und Hunden fanden. Während die Angaben von Kögl und Erxleben über das Vorkommen von d-Glutaminsäure in der aus Tumoren isolierten Glutaminsäure von manchen Autoren nicht bestätigt werden konnten, sind offenbar die Fütterungsversuche von Brown-Pearce-Tumoren an Hunden und der Nachweis von d-Glutaminsäure in einer Peptidfraktion des Urins nicht nachgearbeitet worden. Nachdem S. Ratner¹⁾ gezeigt hatte, daß nach Fütterung von d,l-Glutaminsäure aus dem Urin von Ratten reine d-Pyrrolidonecarbonsäure isoliert werden kann, haben nunmehr Kögl et al. nach Fütterung von gekochten Ratten-Benzopyren-Tumoren an Hunden und Ratten durch kontinuierliche Essigesterextraktion bei pH = 2 aus dem Urin reine d-Pyrrolidonecarbonsäure isolieren können. Wurde gekochtes Rindfleisch gefüttert, so ließ sich die Ausscheidung von d-Pyrrolidonecarbonsäure nicht nachweisen. Es wird daher gefolgert, daß d-Glutaminsäure bereits im Tumorprotein eingebaut sein muß. — (Nature [London] 162, 732 [1948]). Wey. (477)

Konjugiert ungesättigte Fettsäuren finden sich vor allem in Ölen von Pflanzen mit hohem Wassergehalt (*Nymphaeaceen*, *Iridaceen*). Nach H. P. Kaufmann ist dies Vorkommen eine Stütze für die Bildung der Fette aus dem beim Zuckerabbau entstehenden Acetaldehyd durch Aldolkondensation. Die dabei zunächst entstehenden Polyenaldehyde wurden durch Redox-Prozesse in Fettsäuren umgewandelt. Weiter spricht dafür das gleichzeitige Vorkommen von Essigsäure neben Parinarsäure in *Balsaminaceen* und der geringe Gehalt an derartigen Fettsäuren in tierischen Fetten. Parinarsäure ist 9, 11, 13, 15-Octadecatetraen-carbonsäure. Die Polyenfettsäuren und ihre Salze sind sehr autoxydabel, sie entzünden sich bei Lichteinwirkung von selbst. (Chem. Ber. 81, 159/63 [1948]). — J. (453)

In Wasser praktisch unlösliche Penicillinsalze sind wirksam, wie Versuche von W. Jadassohn, E. Cherbuliez, P. Boymond und H. Isler zeigten. Es wurden Schwermetallsalze des kristallisierten Penicillin C, wie die des Fe, Ag, Au, Cu, U, gegen *Staphylokokken* geprüft. Sie wirkten selbst bei großem Metallionen-Überschuß und stellen somit Depot-Antibiotica dar. Auch bei klinischer Anwendung waren sie brauchbar. Aus den gleichen Gesichtspunkten heraus wurde das in Wasser unlösliche Streptomycin-Oleat gegen *Bacterium subtilis* mit Erfolg geprüft. Die Verbindungen sind lipophil und werden als Öl-Emulsion gespritzt. (Experientia 4, 225–226 [1948]). — J. (516)

Spurenweiser Zusatz von Kobaltsalzen steigert die Wirksamkeit des Penicillins in vitro und, wie anschließende Versuche zeigten, auch in vivo gegen eine Reihe von Mikroorganismen, z. B. *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* und *Bacillus subtilis* auf das Doppelte bis vierfache. Die Arbeiten stammen von L. A. Strail, J. Dufresnoy und R. Pratt, veröffentlicht im J. Amer. Pharm. Ass. 1948. (Chem. Engng. News 26, 1652 [1948]). — J. (514)

Über die biologischen Wirkungen des Streptomycins veröffentlicht H. v. Euler einige Arbeiten. Er zeigte, daß sich im Organismus Schutzfermente bilden, in denen offenbar Ribonucleinsäure als Antagonist des Streptomycins (=S.) eine wichtige Rolle spielt, durch die sich einerseits, z. B. *Escherichia coli* an S. anpassen kann, die aber andererseits auch die Defekte in der Chlorophyll-Bildung keimender und der Carotin-Bildung reifer Pflanzen bedingen. Keimlinge bleiben unter S.-Wirkung bleich, da nur die ältesten Teile ein wenig Chlorophyll enthalten. Die Anthocyan-Bildung

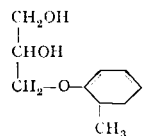
¹⁾ J. biol. Chemistry 152, 111, 550 [1944].

wird dagegen nicht beeinflusst. S. gibt mit Nucleinsäuren unlösliche komplexe Niederschläge bei pH 7,5, die sich im Organismus vermehren. Für derartige hochmolekulare Stoffe, die durch ihren Enzymgehalt die Fähigkeit zur Selbstvermehrung in geeigneten Medien besitzen, schlägt *Euler* den Namen Enzymoide vor. Hierzu gehören etwa die Viren und die Nucleoproteidkomplexe, die bei hohem Thymonucleinsäure-Gehalt durch S. gefällt werden. Derartige Komplexe wirken rheumatogen und vermögen Antistoffe zu provozieren. Sie werden bei pH 8,9 durch Guanosidasen und Na-salicylat gespalten, wodurch *Euler* Schlüsse auf die Wirkung der Antirheumatica und der Aminosalicylsäure zieht. (Ark. Kem. Mineral. Geol. 26, A, 6 [1948]; *Experientia* 6, 431/32 [1948]). — J. (455)

Vitamin B₇ — fanden *G. Fraenkel*, *M. Blewett* und *M. Coles* in Hefe- und Leberextrakten, deren Norit-Eluate gegen *Tenebrio molitor* (Mehlkäfer) wirksam sind, weshalb die Bezeichnung des Vitamins als B₇ vorgeschlagen wurde. (*Nature* [London], 161, 981/83 [1948]). — J. (452)

Corticocrocin, ein Pigment aus Pilzmycelien, die in Schweden durch Gelbfärbung des Nadelholzes kommerziellen Schaden anrichten, wurde von *H. Erdman* isoliert und als Dodeka-hexaen-1,3,5,7,9,11-dicarbonsäure-1,12-dimethylester identifiziert. Es ist bis jetzt die einzige in der Natur aufgefundene unverzweigte Polyendicarbonsäure. Die Molekel lagert sich bei Belichtung in Gegenwart von Jod um. (*Acta Chem. Scand.* 2, 209 [1948]). — J. (474)

„Toloxyn“ ist ein neues Anaesthetikum und orales Spasmodikum (— α - β -Dioxy- γ -(2-methylphenoxy)-propan) wird von der Sumner-Chem. Co. eingeführt. In England geht es unter dem Namen „Myanesin“, (*Chem. Engng. News* 26, 3058 [1948]). — J. (476)



Als blutgerinnungshemmende Stoffe sind der Di-(4-Oxycumarinyl)-essigsäureäthylester („Tromexan“-Geigy) und in noch stärkerem Maße das tschechische „Pelentan“ nach *Reinis* und *Kubuk* aussichtsreiche neue Präparate. Gegenüber dem Dicumarol mit seiner erheblichen Toxizität sind die neuen Präparate wesentlich weniger giftig bei gleich guter Wirksamkeit. Sie lassen sich durch lange Zeiträume ohne Gefahr verwenden, wie im Tierversuch von *Kaulla* und *Pulver* gezeigt wurde. (*Schwz. med. Wschr.* 78, 785—90; 806—810 [1948]). — J. (497)

