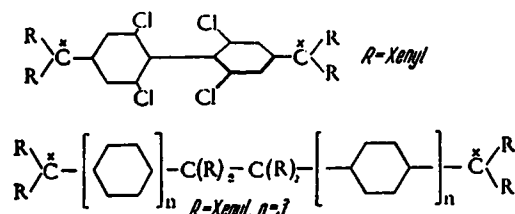


1) scheidet infolge Isomerisierung zum 9,10-Dihydrophenanthren-Derivat aus. 2) liefert einen paramagnetischen Stoff, der in seinen sämtlichen Eigenschaften weitgehend biradikal-ähnlich ist. 3) der *Tschischibabinsche* Kohlenwasserstoff ist trotz sehr auffälliger Biradikalnatur (im chemischen Sinne) völlig diamagnetisch, kein Biradikal. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß eine Verhinderung der Chinoidierung (Nichtexistenz des m-Chinons) die Bedingung zum Auftreten von Biradikalen wäre. In Verfolg dieses Gedankens gelang es, atrope Biradikale, z. B.



und Biradikale des völlig substituierten Äthan-Typus herzustellen. Verbindungen dieser Art liefern z. T. Magnetonenwerte $\mu = \sqrt{6\mu_B}$ in Übereinstimmung mit der Vorstellung des „verdoppelten“ Monoradikals. Verwickeltere Verhältnisse liegen bei nur teilweise in der Drehbarkeit behinderten Verbindungen und bei einigen Chinodimethiden vor. Im Porphyrindin läßt sich schließlich eine sehr starke Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus feststellen (diamagnetische Tief- und paramagnetische Hoch-Temperaturform).

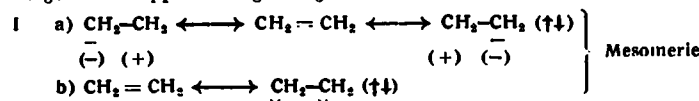
Alle Verbindungen dieser Art enthalten zwei „Einzel(odd)“-Elektronen, deren Spinnmomente sich entweder $\uparrow\uparrow$ oder $\uparrow\downarrow$ zueinander einstellen können. Man spricht hier von $^1\Sigma_0$ und $^3\Sigma_1$ Zuständen. Die Grenzlagen dieser Terme zueinander kann man so darstellen:

wobei $E_{\Sigma_1} - E_{\Sigma_0} = \Delta E$ und $\Delta E \gg kT$ sein soll.

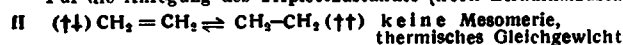
A entspricht der Doppelbindung im Äthylen, B der des Sauerstoffs. Das Verhältnis der gegenseitigen Term-lagen ist für das magnetische Verhalten charakteristisch: $\Delta \mu \approx 0, B: \mu = \sqrt{6\mu_B}$. Wenn $\Delta E = 0$ ist (Entartung) dann ergibt sich ein magnetisches Gesamtspinmoment von $\sqrt{6\mu_B}$. (n = Zahl der Molekeln: $\frac{n^3 \Sigma_1}{n^1 \Sigma_0} = \frac{3}{1}$). Dieser Fall, $\Delta E = 0$, charakterisiert die Biradikale. Verbindungen dieser Art besitzen ein temperatur-unabhängiges Gesamtspinmoment von $\mu = \sqrt{6\mu_B}$ (monomeres Biradikal). Damit ist der Begriff „Biradikal“ neugefaßt und präzisiert worden und die Existenzbedingungen für diese Stoffklasse aufgefunden.

Da man die Lage des niedrigsten angeregten Triplettzustandes bei einer Reihe von Verbindungen teils aus experimentellen, teils aus theoretischen Untersuchungen kennt, lassen sich wenigstens in großen Zügen alle ungesättigten (Doppel-)Bindungssysteme in Abhängigkeit von ΔE einordnen. Die Grenzen stellen Äthylen und Sauerstoff dar. Bei $\Delta E = 0$ liegt das Gebiet der Biradikale (Holatropen Diphenyl-Derivate und Γ -substituierte Paraffine). Bei $\Delta E \sim 10$ Cal folgen die Biradikaloide mit einer von Verbindung zu Verbindung allmählichen Annäherung an die eigentlichen Biradikale mit $\Delta E = 0$.

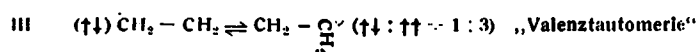
Aus diesen Ergebnissen kann man für den Grundzustand der Verbindungen mit Doppelbindungen folgendes schließen:



Für die Anregung des Triplettzustandes (kein Biradikalzustand!) gilt



Die Anregung in den Biradikalzustand verlangt darüber hinaus die mesomere Unabhängigkeit der beiden π -Elektronenteilsysteme ($\Delta E = 0$) und erfordert noch höhere Anregungsenergie als die des Triplett. Man könnte dann formulieren:



Die besondere Reaktionsfähigkeit und Farbzigkeit mancher ungesättigten Verbindung läßt sich mit der Formulierung nach I vereinbaren (z. B. Gewinn an Mesomerieenergie beim Übergang chinoid \rightarrow benzoid, vgl. F. Seer¹⁾). Der Triplettzustand (II) wird z. B. beim Bestrahlen von Fluorescein angeregt (G. N. Lewis²⁾) oder thermisch, wie beim Porphyrindin. Er kann bei der Aktivierung des Sauerstoffs über den Photosensibilisator eine wesentliche Rolle spielen (G. O. Schenck³⁾, Diensynthese mit O_2 . Der Fall III, die eigentliche Valenztautomerie, konnte bis jetzt noch nicht aufgefunden werden. M. [VB 69]

Tagung der Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie

Hannover, 4. November 1948¹⁾

G. SPENGLER, München: Darstellung reiner Olefine sowie deren Trennung mit Hilfe von Quecksilber-Komplexverbindungen und deren Identifizierung mit Diphenylketen.

Es wird über eigene Arbeiten auf dem Gebiet der Olefinsynthesen berichtet, die im Frühjahr 1945 abgebrochen wurden. Es wurden Serien normaler und verzweigter Hexene, Nonene und Pentadecene mit verschiedener Stellung der Doppelbindung, dabei die Nonene 7-Methyl-1-okten, 7-Methyl-2-okten, 3-Methyl-1-okten, 3,6-Dimethyl-1-hepten und die Pentadecene, 2-Pentadecen und 3-Methyl-1-tetradecen erstmalig synthetisiert. Nach kritischer Stellungnahme zu den Synthesen nach Tiffeneau, Board, Fischer-Stoffers und Asinger-Eckold beschreibt der Vortr. die Reinigung über Na-Anlagerung, Feinfraktionierung in einer Kolonne eigener Entwicklung und weitere Reinigung über 2 mögliche Anlagerungsverbindungen (Hg-Acetat, Diphenylketen). Die Methoden werden als Reinheitskriterien besprochen und festgestellt, daß es sich bei den dargestellten Verbindungen um die reinsten Olefine unter den bisher bekannten handelt. Ebenfalls konnte bestätigt werden, daß die Molrefraktion nach der Lorenz-Lorentz'schen Formel keineswegs ein Kriterium für den Reinheitsgrad der Olefine ist. Nach dem Vergleich der physikalischen Daten und Aufzeigen einiger Gesetzmäßigkeiten beschreibt Vortr. die von ihm erstmalig angewandte Umsetzung aliphatischer Olefine mit Diphenylketen. Es bilden sich aus α -Olefinen in glatter Umsetzung mit hoher Ausbeute gut kristallisierende Anlagerungsverbindungen mit definiertem Schmelzpunkt, die bei etwa 170° wieder in ihre Komponenten zerfallen und mit Laugen zu Säuren gleicher Molekelgröße aufgespalten werden. Auf Grund der allerdings nicht abgeschlossenen Versuche dürfte die Struktur mit großer Wahrscheinlichkeit wie aufgezeigt und die Säurespaltung in Richtung A verlaufen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Olefine mit Hg-Acetat wurde anhand der vereinfachten Formel einer bimolekularen Reaktion überprüft. Besonders an 4-Methyl-4-penten und 7-Methyl-7-okten wurde nachgewiesen, daß die Umsetzung entgegen der bisherigen Ansicht eine Gleichgewichtsreaktion sei. 1-Olefine reagieren etwa 100 mal so schnell wie 2-Olefine, aber nur wenig schneller als 3-Olefine. Die Verzweigung erniedrigt die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber n-Olefinen, wenn die Methyl-Gruppe nicht an der Doppelbindung steht. Methyl-Gruppen an der Doppelbindung erhöhen sie wieder. Es wird auf die Anwendungsmöglichkeit für eine präparative Trennung und Isolierung der Olefine eingegangen. Die Trennungen aus technischen Gemischen werden gestreift. (Mitarbeiter: R. Schöff, H. Frömmel, W. Stein). [VB 89]

¹⁾ Z. Elektrochem. 52, 182 [1948].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 67, 1232 [1945].

³⁾ Diese Ztschr. 60, 244 [1948].

⁴⁾ Vgl. Chem. Ing. Technik 21, 110 [1949].

Rundschau

Farbloses photosensibles Glas wird von den Corning-Glass-Werken USA in den Handel gebracht. Es sind normale Silicatgläser mit über 5% Alkali. Bor-, Blei- oder phosphat-haltige Gläser sind ungeeignet. Photosensibel ist in ihnen Gold, Silber oder Kupfer. Die Gold- und Silber-Gläser werden oxydierend, die Kupfer-Gläser mittel-reduzierend erschmolzen. Besonders wird ein Gold-haltiges Glas mit 5% Bariumoxyd empfohlen. Die dreidimensionalen Bilder werden erzeugt indem bei gew. Licht das Glas durch ein Negativ (Glas oder Film) mit UV (etwa 300 bis 350 m μ), Röntgen- oder β -Strahlen (parallel) belichtet wird. Je nach Belichtungsdauer, -art und Sensibilisator (bes. Cr) ändert sich die Bildtiefe. Die belichtete „Platte“ kann selbst 1 Jahr normal aufbewahrt werden bevor sie „entwickelt“ wird; dazu wird sie je nach Temperatur (gewöhnlich etwa 600–650° C) mehrere h bzw. min erhitzt. Man kann je nach Metall, Glasart und zugesetzten Reduktionsbeschleunigern (Zinn oder Antimon) gelbe, orange, rote, blaue oder purpurne, hellere oder tiefer gefärbte Bilder erhalten. Palladium-Zusatz ändert die Bildfarbe. Das „Entwickeln“ kann beliebig unterbrochen und wieder fortgesetzt werden. Zu hohe Temperaturen wirken zerstörend, wobei Thermolumineszenz beobachtet wurde. Es wird angenommen, daß das latente Bild aus Metallionen und abgespaltenen Photoelektronen besteht, die erst wieder durch die Erhitzung bei der Entwicklung vereinigt werden,

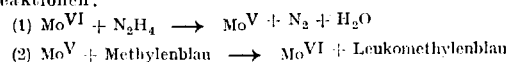
worauf – auch an bestimmten Keimen, ähnlich der Photographie – Reduktion stattfindet (teilweise autokatalysiert). – Es gelang auch Gläser zu erhalten, bei denen das Metall Anlaß zu Kristallisation gewisser Glasbestandteile gibt, so daß sich auf Grund der verschiedenen Brechungsweite opalisierende Bilder ergeben. (Ind. Engng. Chem. 41, 856 [1949]). – Bo. (537)

Wolframhexafluorid gibt tiefrote Lösungen mit Äthern, Ketonen, Dioxan, Benzol und seinen Homologen. Die Lösungen gehören dem Beer'schen Gesetz, wie durch Messung der Absorption von H. F. Priest und W. C. Schumb festgestellt wurde. Demnach sind die Färbungen nicht auf Reduktion der Wolfram-Verbindung, sondern auf Komplexbildung zurückzuführen. Mit Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und deren Chlor-Derivaten entstehen farblose Verbindungen. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 2291 [1948]). – J. (528)

Gegen radioaktive Vergiftungen mit Plutonium oder Yttrium bewährte sich bei Ratten die „Metall-Verdrängungs-Therapie“, wie J. Schubert vom Argonne National Laboratory Chicago mitteilte. Beim Eintritt radioaktiver Substanzen in den Körper werden diese bevorzugt – oft innerhalb von Minuten – im Knochenmark gespeichert, und man war bisher bei mit Pu

verunreinigten Wunden auf radikale Amputation angewiesen. — Ratten wurde Pu bzw. radioaktives Yttrium injiziert. Ein Teil von ihnen erhielt anschließend eine Zirkon-citrat-Injektion, worauf sie innerhalb 25 h 50% der radioaktiven Substanz ausschieden, während die Kontrolltiere am ersten Tag nur etwa 1% ausschieden. (Ind. Engng. News 27, 1166 [1949]). — Bo. (523)

Ein neuer katalytischer Nachweis für Molybdän, der besonders zur Spurensuche brauchbar ist, wird von R. Lang mitgeteilt. Er beruht auf folgenden Reaktionen:



(2) hat wieder (1) zur Folge usw., bis das gesamte Methylenblau reduziert, d. h. entfärbt ist. Es handelt sich um eine homogene Zwischenreaktionskatalyse, die besonders rasch bei 60–80° verläuft. Die Reaktion ist für Molybdän ganz spezifisch. Die Nachweisempfindlichkeit liegt zwischen 1 und 0,1 γ Mo/10 ml. Sie läßt sich durch Fernhalten des Sauerstoffs noch steigern. (Z. anal. Chem. 128, 165 [1948]). — J. (553)

LiAlH₄ zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs verwandten H. E. Zaugg und B. H. Worrom. Es wird in gesättigter Di-n-butyl-ätherischer Lösung verwendet, die gegen Benzoin als Testsubstanz eingestellt wird. Der Reaktionsansatz wird am zweckmäßigsten 1–10 min auf 98° erhitzt. LiAlH₄ ist dem Grignard-Reagens überlegen, besonders bei solchen Substanzen, die sterisch gehinderte oder enolisierbare Gruppen enthalten. Mit LiAlH₄ lassen sich die aktiven Wasserstoffe in Benzoesäure und Anilin nachweisen. Am deutlichsten wird die Überlegenheit bei solchen Verbindungen, die mit Grignard-Reagens unter Enolisierung reagieren und so beweglichen Wasserstoff vortauschen. Sie werden mit LiAlH₄ quantitativ reduziert, wie z. B. (C₃H₅)₂C-CO-CH₃, dagegen macht jedoch die

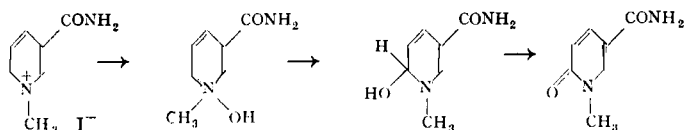


Reduktion der Nitrile durch das neue Reagens dieses dem Zerewitinoff-Reagens in derartigen Fällen unterlegen. Sterische Hinderungen machen sich besonders in cyclohexyl-substituierten Verbindungen bemerkbar. (Anal. Chemistry 20, 1022 [1948]). — J. (483)

CO₂ wird zu Methanol reduziert, wenn es in eine Lösung von LiAlH₄ zweckmäßig in Diäthylenglykol-diäthyläther (Diäthylcarbitol) eingeletet wird, teilen R. F. Nystrom und W. H. Yanko mit. Man kann das Methanol als den leichtest-siedenden Anteil abdestillieren. Die Reduktion erfolgt quantitativ und ist von Interesse zur Darstellung von markiertem Methanol aus CO₂ mit isotopem Kohlenstoff. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 441 [1948]). — J. (508)

Aluminiumchlorid-Kondensationen durch Zusatz der äquimolaren Menge eines Nitroparaffins lassen sich nach L. Schmerling ausführen. AlCl₃ bildet mit dem Nitroparaffin im Gegensatz zu den Alkoholen, Äthern und Ketonen katalytisch aktive Komplexe der Form AlCl₃·RNO₂, wobei R = CH₃·C₂H₅ oder -C₃H₇ sein kann. Diese niedrig schmelzenden Komplexe sind mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mischbar, jedoch unlöslich in Paraffinen. Der nicht umgesetzte Teil des Katalysators kann durch Aussalzen mit NaCl wiedergewonnen werden. Die Lösungen lassen sich auch zur Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen verwenden. Die Reaktionstemperaturen liegen etwas höher, als bei reinem AlCl₃. Isopropylehlorid wird durch reines AlCl₃ hauptsächlich zu Propan reduziert, in Gegenwart von Nitromethan jedoch kondensiert. Isomerisierungen unterbleiben in Gegenwart von Nitroparaffinen. (Ind. Engng. Chem. 40, 2072/77 [1948]). — J. (463)

Nicotinsäureamid ist, quaternär an Ribose gebunden, für die wasserstoffübertragenden Wirkungen der Codehydrase verantwortlich. Das von Karrer als Modellsubstanz benutzte N-Methylnicotinsäureamid (jodwasserstoffsäures Salz) wurde von E. Knox und W. Grossmann der Einwirkung eines oxydierenden Enzyms aus Kaninchenleber ausgesetzt und dabei die Bildung von 1-Methyl-3-carboxamid-6-pyridon als einzigem Oxydationsprodukt beobachtet, woraus ein Angreifen der Dehydrierungen an der 6-Stellung des Nicotinsäureamids geschlossen werden kann. Das verwendete Enzym beschränkt seine oxydierende Wirkung auf die α-Stellung von Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin- usw. Derivaten, wobei nur Pseudobasen oxydiert werden. Die Oxydierbarkeit geht der Fähigkeit zur Bildung von Pseudobasen parallel.



(J. Amer. Chem. Soc. 70, 2172 [1948]). — J. (486)

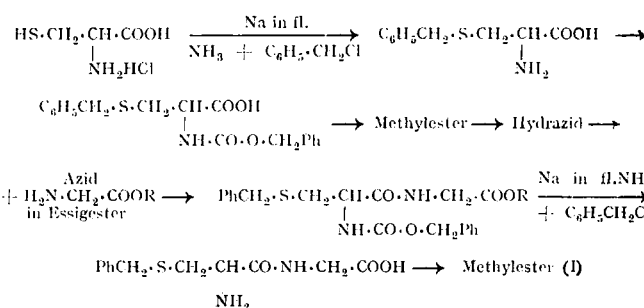
Explosionen beim Eindampfen von Lösungen von AlH₃ in Dimethylether werden nach H. J. Schlesinger u. Mitarb. durch das als Verunreinigung im Äther häufig vorkommende CO₂ verursacht. Um Unglücksfälle zu vermeiden, sollte, wo angängig, das stabilere LiAlH₄ verwendet werden, die Reduktionsmischung vor dem Eindampfen hydrolysiert oder sicherheits-halber nur in kleinen Mengen abgedampft werden. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 877 [1948]). — J. (503)

Experimentelle Erzeugung von Viruserkrankheiten in Seidenraupen und Tabakpflanzen gelang K. Yamafuji und Mitarbb. Die Virusmolekel soll in der Zelle durch Polymerisation denaturierter Nucleoproteine entstehen, und zwar sollen sowohl Denaturierung wie Polymerisation durch zelleigenes, von Katalase ungespaltenes Wasserstoffperoxyd bewirkt werden. Durch

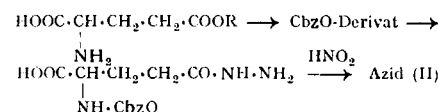
Füttern mit dem katalasehemmenden Hydroxylamin wird bei einigen Seidenraupenrassen Polyederviruskrankheit erzeugt. Bei virus-resistenteren Rassen war vorherige Wärmebehandlung (zweimalige Erwärmung der Raupen von 10–15 min auf ca. 45°) oder Kältebehandlung der Eier (4 Monate bei etwa 0°) und nachfolgendes Füttern mit Hydroxylamin erforderlich. Die so erzeugte Viruserkrankheit ließ sich auf gesunde Raupen überimpfen. Viruserkrankte Larven wurden zerrieben, mit Wasser verdünnt und zentrifugiert. Die Lösung durch ein Berkefeld-Filter filtriert und gesunden Larven eingespritzt. Alle injizierten Larven erkrankten an der gleichen Viruserkrankheit. — Bei Tabakpflanzen erwies sich Besprengen mit Wasserstoffperoxyd-Lösung oder mit Hydroxylamin-Lösung oder Wärmebehandlung allein zur Erzeugung von Tabakvirus erfolgreich. Die Virulenz konnte durch Pfropfversuche (gesundes Reis auf kranke Unterlage) nachgewiesen werden, wenn auch die Infektionsfähigkeit wesentlich geringer war als bei der experimentell erzeugten Polyederviruskrankheit der Seidenraupen. — Bei Seidenraupen, die durch Wärmebehandlung oder durch Füttern mit Hydroxylamin oder Polyedervirusprotein erkrankten, setzte gleichzeitige Verfütterung von Katalase oder Katalase-Abbauprodukten die Erkrankungsquote von 68% auf 31%, von 41% auf 23% bzw. von 62% auf 47% herab. — (Biochem. Z., 318, 95/100, 101/106, 107/111 [1948]). — W. (512)

Eine neue Synthese von Glutathion (γ-Glutaminylcysteinylglycine) beschreibt B. Hegedis. Mit Phosphoniumjodid konnte die Carboxy- (Cbzo-) Gruppe in Gegenwart der R-SH-Gruppe abhydriert werden. Auch mit konz. HCl oder mittels Na in flüssigem Ammoniak läßt sich die Cbzo-Gruppe entfernen:

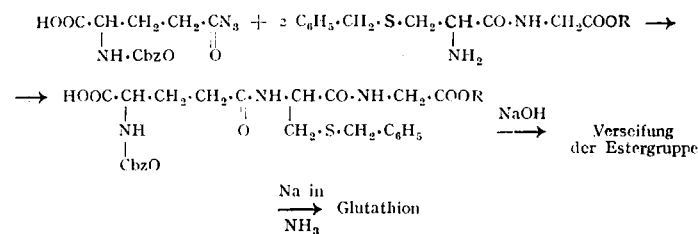
1. Synthese des S-Benzyl-L-cysteinyl-glycins:



2. Synthese des Cbzo-L-glutamin-α-säure-γ-säurehydrazides:



3. Kupplung von (I) mit (II) Synthese des Glutathions:



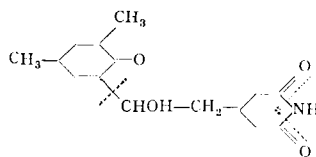
(Helv. Chim. Acta 31, 737 [1948]). — J. (425)

Chromoproteide sind die roten wasserlöslichen Pigmente einer adenosin-freien Mutanten der Blerhefe, nach Ephrussi und Lederer, im Gegensatz zu den Carotinoiden der Rhodotorula. Ihre prosthetische Gruppe ist chinoider Natur. Sie konnten durch H₂S oder SO₂ zu farblosen Stoffen reduziert werden und sind biologisch dem Vitamin B₁₂ ähnlich, auch in Bezug auf das Molekulargewicht von ca. 2200 und den Gehalt von 2 Mol P. Jedoch enthalten sie kein Kobalt, können also nicht mit diesem Vitamin identisch sein. (Experientia 6, 33/34 [1948]). — J. (440)

Die α-Kupfer-Komplexe, der α, ω-Diaminosäuren lassen sich zur quantitativen Lysin-Bestimmung und zur Arginin-Synthese aus Ornithin benutzen, wie F. Turba mitteilt. Die komplex an Kupfer gebundenen α-Amino-Gruppen reagieren in beiden Fällen nicht. Zur Bestimmung des Lysins wird das α-Benzyliden-lysin-Kupfer angewandt, das bei Zusatz von überschüssigem Benzaldehyd in blauen Nadelchen ausfällt und nur schwer löslich ist. Arginin und Histidin reagieren nicht, so daß eine Genauigkeit von 98–99% erreicht werden kann. Verunreinigungen der Basenfraktion werden durch Adsorption oder Elektrodialyse entfernt. Der Benzyliden-Kupfer-Komplex wird durch Ansäuern zersetzt und das Kupfer jodometrisch bestimmt. Ornithin bildet ein gleichartiges Komplexsalz mit Kupfer. Aus ihm läßt sich durch Umsetzen mit O-Methyl-isoharnstoff das Arginin-Kupfernitrat gewinnen. Nach hydrolytischer Zersetzung kann das Kupfer mit H₂S entfernt und Arginin in 94,5% Ausbeute erhalten werden. Der Ornithin-Komplex bildet ebenfalls eine schwerlösliche Benzyliden-Verbindung. Die Möglichkeit, in α, ω-Diaminosäuren die α-Amino-Gruppe mit Kupfer, die ω-Aminogruppe durch den Benzyliden-Rest wahlweise und reversibel zu blockieren, hat bei der Peptidsynthese großes Interesse. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 283, 19–26, 27–30 [1948]). — J. (506)

Die Struktur des Actidions, eines spezifisch gegen Hefen wirksamen Antibiotikums aus Streptomyces griseus, klärten E. C. Kornfeld und R. G. Jones auf. Es wird aus Streptomycin-Rückständen gewonnen¹⁾ und besitzt die Summenformel $C_{15}H_{23}O_4N$ mit einer Hydroxyl- und nur einer Keto-Gruppe.

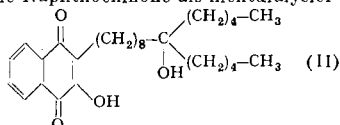
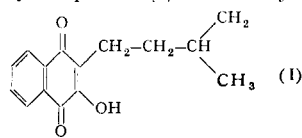
Durch alkalische Spaltung zerfällt es entlang den punktierten Linien in Ammoniak, 2,4-Dimethylcyclohexanon und eine 7-Carbonsäure, wahrscheinlich 3,3-Propionaldehyd-diessigsäure; diese ergibt bei der Oxydation Methan-triessigsäure. Zu diesen Spaltstücken führt auch die alkalische Hydrolyse des Oxydationsprodukts Dehydroactidion $C_{15}H_{21}O_4N$. Actidion besitzt ein schwach saures II (pK 11,2). Die katalytische Reduktion gibt Dihydroactidion $C_{15}H_{25}O_4N$, das mit Diazomethan N-Methyl-dihydroactidion ergibt. (Science 108, 437–38 [1948]). — J. (470)



Als Teilungshemmstoff wirkt Protoanemonin $CH=CH-CO-O-C=CH_2$,

nach R. O. Erickson, wenn es in Lösungen von $2,15 \cdot 10^{-4}$ mol 24 h oder 10^{-3} mol 4 h auf Zellen einwirkt. Nach der Behandlung findet man nur Interphasenkerne mit abnorm kontrahierten Chromosomen, aber ohne die für Colchicin charakteristische Chromatid-Trennung und Polyploidisierung. Merkwürdigerweise bewirkt es auch Verschwinden der Mitochondrien und Störungen in der Cytoplasma-Struktur. (Science 108, 533 [1948]). — J. (472)

Neue synthetische Antimalariamittel²⁾ fand L. F. Fieser unter den stickstoff- und schwefel-freien Derivaten des Hydrolapachols (I) mit Isoalkyl-Seitenkette. Verbindungen mit Kettenlängen von 8–9 C-Atomen besitzen die stärkste Wirkung. Hierbei sprechen spezifische Wirkungen der Kette, etwa ihr sterischer Aufbau, mit. Wichtig ist die freie Hydroxyl-Gruppe am Chinon-Kern; OH-Gruppen in der Seitenkette verändern die Wirkung, da diese Substanzen den Abbau im Organismus stärker widerstehen. Sie haben eine besonders starke antirespiratorische Wirkung und sind giftiger. Die gelben kristallisierten Verbindungen sind nahezu unlöslich in Wasser, löslich in Benzol u. a. Sie reagieren etwa so sauer, wie Phenol oder Lapachol selbst, besitzen typische Absorptionskurven und lassen sich als rote Alkalisalze kolorimetrisch bestimmen. Das Verteilungsvermögen zwischen wässriger und lipophiler Phase wird durch den pE -Wert gemessen, der definiert ist als das pH einer wässrigen Pufferlösung, die 1/101 des Pigments aus dem gleichen Volumen Äther zu extrahieren vermag. Der pE -Wert steigt mit der Länge der Seitenkette. — Die Hydrolapachole sind wirksame Inhibitoren des Atmungssystems der Plasmodium-Sporozoit. Sie töten die Blutformen der Malaria-Parasiten in Retikulo-Endothel ab, sind damit dem Atebrin und Chinin überlegen, in der Gametenwirkung aber dem Plasmochin unterlegen. Beide Präparate ergänzen sich somit hervorragend. Sie werden gut vertragen, vollständig oxidiert und rasch ausgeschieden. Plasma, besonders Albumin, binden die Naphthochinone als nichtdialysierbare Komplexe. 2 gr des Präparats M 2350 (II) heilten binnen 4 Tagen eine Vivax-Infektion rezidivlos. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 3151/3244 [1948]). — J. (439)



Die Trennung aliphatischer Alkohole durch chromatographische Adsorption ihrer 3,5-Dinitrobenzoate wurde von J. W. White und E. C. Dryden studiert. 40 Paare aliphatischer 3,5-Dinitrobenzoate, bestehend aus den 12 aliphatischen Alkoholen von Methyl- bis Hexyl- wurden nach der Brockmannschen Fluoreszenzmethode³⁾ chromatographiert:

	Äthyl-	n-Propyl-	iso-Propyl-	n-Butyl-	iso-Butyl-	sec-Butyl-	tert. Butyl-	n-Amyl-	iso-Amyl-	2-Pentyl-	n-Hexyl-
Methyl-	++										
Äthyl-		++									
n-Propyl-			++								
i-Propyl-				++							
n-Butyl-					++						
i-Butyl-						++					
s-Butyl-							++				
t-Butyl-								++			
n-Amyl-									++		
i-Amyl-										++	
2-Pentyl-											++

++ Gute Trennung in 2 Schichten. Wiedergewonnene Subst. ohne Fp-Depr.
+ Trennung in 2 beieinanderl. Schichten. Wiedergew. Subst. zeigen Fp-Depr.
- Schlechte Trennung. Schicht oben u. unten von versch. Zusammensetzung.
o Keine Trennung.

Die Trennung gelingt um so besser, je größer die Unterschiede der Kettenlänge sind. (Anal. Chemistry 20, 853/55 [1948]). — J. (522)

¹⁾ Ford und Leach, J. Amer. Chem. Soc. 69, 474 [1947]; 70, 1223 [1948].
²⁾ Vgl. A. Wingler: „Malaria u. synth. Malariamittel“, diese Ztschr. 61, 49 [1949].

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 205 [1947]; 61, 38 [1949].

Zur Schreibweise von Isotopen.

In den Beiträgen R. Fleischmann und F. Weygand Seite 277–297 dieses Heftes ist für die Massen- und Kernladungszahlen die sogenannte „Diagonal“-Schreibweise verwendet worden. Die Redaktion hat sich in diesem Fall den Wünschen der Autoren gefügt, fühlt sich aber verpflichtet zu betonen, daß sie eine andere Auffassung vertritt.

Gemäß den Richtsätzen des internationalen Ausschusses für die Nomenklatur der anorganischen Chemie muß die Stelle rechts oben neben dem Elementsymbol freibleiben für die Kennzeichnung des Ladungszustandes, also z. B. $^{55}_{25}Mn^{4+}$, die Stelle rechts unten bekanntlich für die Bezeichnung der Anzahl der Atome. Demgemäß wäre also zu schreiben $^{23}_{11}Na$ und nicht $^{23}_{11}Na^{23}$. Es trifft zu, daß die Kernphysiker in USA sich vorwiegend dieser Schreibweise bedienen. Die überwiegende Zahl der deutschen Kernphysiker jedoch hält sich an die in der gesamten deutschen chemischen Literatur üblichen Schreibweise, also $^{23}_{11}Na$. Dem schließen sich an der Nobelpreisträger Otto Hahn und seine Schule. In gleicher Weise verfahren die in Deutschland erscheinenden Tabellenwerke.

Die Redaktion.

Literatur

Lehrbuch der Elektrochemie, von Prof. Dr. G. Kortüm. Dieterichsche Verlagsbuchhandlung Wiesbaden 1948, 1. Auflage, 495 S., 77 Abb., 28.— DM.

Die Elektrochemie wird heute in den üblichen Kursvorlesungen der Universitäten vorwiegend von ihrer theoretischen Seite behandelt, indem ihre wesentlichen Gesetzmäßigkeiten unter Zuhilfenahme der Thermodynamik und der Theorie der Elektrolytlösungen hergeleitet werden. Darüber hinaus enthält die Elektrochemie jedoch eine Fülle von Erfahrungsmaterial, das hauptsächlich bei der Behandlung praktischer Probleme gewonnen wurde und nur zum Teil eine befriedigende theoretische Behandlung erfahren hat. Von dieser praktischen Seite wird die Elektrochemie heute nur noch an einigen technischen Hochschulen gelesen.

Das vorliegende Buch nimmt seinen Ausgang von jener theoretischen Seite der Elektrochemie. Es beginnt daher mit der Behandlung der Grundlagen, indem zunächst die Gesetze des elektrischen Feldes und dann sehr ausführlich diejenigen der Thermodynamik dargestellt werden. Auch die folgenden Kapitel über Solvatation der Ionen, Eigenschaften schwacher und starker Elektrolyte, interionische Wechselwirkung und elektrische Leitfähigkeit betreffen eher die Grundlagen der eigentlichen Elektrochemie als diese selbst. Erst der zweite, nur etwas mehr als die Hälfte umfassende Teil des Buches, ist den Problemen der Elektrochemie im engeren Sinne gewidmet.

Die Theorie der elektromotorischen Kräfte wird auf streng thermodynamischer Grundlage entwickelt und dann zur Behandlung der üblichen Anwendungen, wie Berechnung von Gleichgewichtskonstanten und Löslichkeiten, pH -Messungen und potentiometrischen Titrationen benutzt. Diese Theorie und diejenige der Elektrolytgleichgewichte wird unter konsequenter Zugrundelegung der Aktivitäten durchgeführt, so daß auch die Erweiterungen auf konzentrierte und nichtwässrige Lösungen keine Schwierigkeiten bereiten. Nach einem den elektrischen Grenzflächenerscheinungen (Membranpotentiale, Ladung von Kolloiden, elektrokinetische Erscheinungen), gewidmeten Kapitel werden die Elektrolyse und die damit zusammenhängenden Polarisationserscheinungen ausführlich behandelt, wobei auch Überspannung, Passivität und Metallkorrosion ihre Berücksichtigung finden. Ein letztes Kapitel ist den chemischen Vorgängen in elektrischen Gasentladungen gewidmet.

Zweifelloso existieren bereits in den modernen Lehrbüchern der physikalischen Chemie Darstellungen der theoretischen Elektrochemie, die vieles von dem hier gebrachten enthalten, und bei welchen die ausführliche Darstellung der Grundlagen nicht als Belastung empfunden wird. Die erfolgreichen Bemühungen des Verfassers, die theoretische Behandlung nicht nur auf die üblichen, sondern auch auf einen großen Teil weiterer praktischer wichtiger Probleme auszudehnen, dürfte aber auch diesem Lehrbuch seine Existenzberechtigung sichern. Th. Förster. [NB 102]

Anweisungen zum Physikalischen Anfänger-Praktikum von M. Czerny (unter Mitarbeit von H. Müser). Verlag von D. Steinkopff, Frankfurt/Main, 1948, 114 S., 63 Abb., 8.— DM.

Das Buch ist ein Abdruck der im Anfänger-Praktikum des Frankfurter Physikalischen Instituts den einzelnen Versuchsangeleiten und -erläuterungen, ergänzt durch eine Reihe allgemeiner Vorbemerkungen, die Fragen der Meßgenauigkeit, der numerischen Auswertung und der Fehlerrechnung betreffen.

Es sind insgesamt 49 Versuche behandelt, 3 weitere als „in Vorbereitung“ bezeichnet und ohne Anleitung aufgeführt. Die Anleitungen sind sorgfältig formuliert und für die Auswertung erforderliche Zahlentabellen eingefügt, so daß der Praktikant nicht auf die Benutzung anderer Tabellenwerke angewiesen ist, die ihm heute vielfach schwer erreichbar sind. Das Büchlein enthält die mit geringen Variationen in jedem Anfänger-Praktikum vorkommenden grundlegenden Versuche. Da in der Literatur bereits Sammlungen von Musteraufgaben für das physikalische Anfänger-Praktikum vorhanden sind, so wird das vorliegende Buch in erster Linie für den Teilnehmer des Frankfurter physikalischen Praktikums in Betracht kommen. Grundsätzlich scheint es dem Referenten wünschenswert, daß der Anfänger im Praktikum noch nicht mit komplizierten Meßgeräten wie Pulfrich-Photometer, Flimmer-Photometer, Abbe-Refraktometer in Berührung kommt. H. Rögner. [NB 98]

⁴⁾ Vgl. Chem. Ing. Technik 21, 46 [1949].