

einwandfrei durchzuführen sind, muß die Frage offen bleiben, ob zur Erklärung der Wirkung noch andere physikalisch-chemische und temperaturabhängige US-Reaktionen, z. B. die Depolymerisation von Makromolekülen nach Schmid¹⁾, in Frage kommen. Die Spezifität der therapeutischen US-Wirkung wird von diesen Untersuchungen nicht berührt, da auch Vortr. einer selektive lokale Temperatursteigerung beobachtete, die sich durch andere Formen der Wärmeapplikation nicht erzielen ließ.

WOEBER, Bonn: *Tiereperimentelle und klinische Erfahrungen über die US-Behandlung von Tumoren.*

Vortr. beschallte implantierte Tumoren der Ratte und Maus mit 800 bis 1000 kHz und 0,5–2 Watt/cm². Zwischen 1,0–1,4 Watt/cm² und 4–6 min Dauer konnte eine bestimmte Anzahl von Jensen-Sarkomen zur Resorption gebracht werden. Mit Walker-Carcinom wurden nur geringe Wirkungen gesehen. Die beschallten Tiere zeigten keine Hautveränderungen. Vortr. nimmt selektive Wirkung des US auf das Tumorgewebe an. Auch bei menschlichen Tumoren wurde zuweilen eine heilende Wirkung durch US-Behandlung beobachtet.

In der Aussprache zu diesem Vortrag, sowie in dem sich anschließenden Vorträgen vorwiegend klinischen Inhaltes betonte zunächst Buchatala, Würzburg, daß er bei bestimmten Tumoren des Menschen eine Wirkung des US gesehen habe, bei anderen dagegen nicht. Auch Horvath, Erlangen, beobachtete Carcinomrückbildungen nach US-Beschallung. Im allgemeinen wird jedoch eine US-Therapie des Carcinoms abgelehnt. Bei dem derzeitigen Stand der Krebstherapie mit Radium und Röntgenstrahlen sei es unverantwortlich, daß man mit US Krebstherapie versuche, wobei mit einem gewissen Prozentsatz von Fehlschlägen zu rechnen sei. Bode, Göttingen, betonte, daß US-Therapie praktisch Wärmetherapie und für die Tumorbehandlung abzulehnen sei.

An Indikationsgebieten des US scheinen sich bis jetzt mit einiger Sicherheit zu ergeben: Ischias und andere Neuritiden und Neuralgien, sowie Arthritis, Arthrosis und rheumatische Erkrankungen. In den klinischen Vorträgen war im übrigen auffallend, daß ein Vortr. dem US gewisse Indikationsgebiete (Ulcus ventriculi und duodeni) zuwies, die von einem anderen strikt abgelehnt wurden, weil US gar nicht in die Körpertiefe zu dringen imstande sei.

Man gewinnt den Eindruck, daß die US-Therapie, noch im Pubertätsalter steht und würde begrüßt, wenn einerseits das Versuchsmaterial kritischer durchgearbeitet und vor allem statistisch gesichert würde (selbst für die Ischias besteht noch keine größere einwandfreie gesicherte Erfolgsstatistik), andererseits die physikalisch-biologischen Grundlagen der US-Wirkung eingehender bearbeitet würden.

R. [VB 98]

Brauwissenschaftliche Tagungen in Köln

Die mißliche Rohstofflage des Deutschen Gärungsgewerbes, besonders der Deutschen Brauindustrie in den Westzonen brachte es wohl mit sich, daß erst ziemlich spät nach dem Zusammenbruch das früher so blühende Tagungswesen der Deutschen Brauindustrie wieder in Gang kam. Die Initiative wurde von der Rheinisch-Westfälischen Brauindustrie ergriffen. Am 27. 9. 1947 hat in Köln auf dem Rheindampfer „Bismarck“ eine erste große Brauer- und Mälzertagung stattgefunden, bei der im Beisein des Oberbürgermeisters von Köln, von Vertretern der Landesregierung von Nordrhein-Westfalen, der Universität, verschiedener Behörden und von anderen Gärungsgewerben der Brauerei-Hochschul-Verein E. V. Köln als erster Förderungsverein für das im Ausbau befindliche Institut für Gärungswissenschaft an der Universität Köln gegründet wurde. Zu Vorsitzern wurden gewählt: Brauereidirektor Dr. Hallermann-Münster, die Brauereibesitzer Paeffgen-Düsseldorf und Sünner-Köln; zum Ehrenvorsitzenden Brauereibesitzer J. Immendorf-Köln. Wissenschaftliche Vorträge²⁾ hielten Prof. Dr. H. Fink-Kulmbach, der frühere wissenschaftliche Direktor des Instituts für Gärungsgewerbe und Stärkefabrikation Berlin und der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei-Berlin „Über die Bedeutung der Brauerei als Glied in der Ernährungs- und Futterwirtschaft im Lichte neuer Forschungsergebnisse“ und Dipl.-Ing. E. Rausch-Hannover, der frühere Leiter des

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 56, 67 [1943].

²⁾ Vgl. Die Brauwelt 1947, 385, 420, 436, 454.

Rundschau

Enponie und Enchresie schlägt K. Ölander zur Bezeichnung der Helmholzeschen bzw. G. Lewisschen freien Energie vor. Enponie, abgeleitet von τρόπος = Arbeit soll demnach die freie Energie F ersetzen, Enchresie von χρῆσις = Nutzen die bisherige Nutzarbeit G (thermodynamisches Potential, Gibbsche Ζ-Funktion) und zu den Begriffen der Energie, Enthalpie und Entropie hinzutreten. (Experientia 4, 425 [1948]). — J. (501)

Eine molekulare Theorie der Viscosität entwickelte H. A. Stuart, da die hydrodynamische Betrachtungsweise spezifische Viscositäten von Lösungen kleiner Molekülen nicht völlig zu deuten vermag. Stuart findet eine Wechselwirkungsviskosität; verantwortlich dafür sind: Lokale Dichte bzw. Schwarmbildung und die Größe des Impulsaustausches zwischen gelösten Molekülen und Lösungsmittel. Die Wechselwirkung beeinflussen:

1) Van Arkelsche Schwarmbildung und stöchiometrische Assoziation.
2) Gleitung, wenn die gelösten Moleküle sowie ihre zwischenmolekularen Kräfte klein sind. 3) Solvatation, wenn z. B. auf Grund von H-Brücken bei Zucker die Solvathülle festhaftend und temperaturabhängig ist. 4. Immobilisierung; Lösungsmittel, die in ihrer Struktur Seitenketten tragen, können gelöste Moleküle festhalten. 5) Molekельverbindungen. 6) Mischungseffekt, bei kleinerem Impulsaustausch der gelösten Molekülen untereinander

Forschungsinstituts für gärungsgewerbliches Maschinenwesen an demselben Berliner Institut über „Aktuelle Fragen des Brauereimaschinenwesens“. Der anschließende, gesellschaftliche Teil vereinigte die Teilnehmer zu einer Dampferfahrt ins Siebengebirge.

Eine zweite, größere Brauertagung des Brauerei-Hochschul-Vereins E. V. Köln von insgesamt drei Tagen fand ebenfalls in Köln vom 3.–5. Mai 1948 statt. Es sprachen³⁾ am 5. Mai Prof. Dr. H. Fink-Kulmbach über „Kritische Betrachtungen zur Biologie und Ernährungsphysiologie der Bierbereitung“ und Dr. Biergans-Dortmund über das Thema „Die Stellung und die gesamtwirtschaftliche Verflechtung des westdeutschen Braugewerbes“.

Schon zuvor am 3., 4. und 5. Mai hatte eine Arbeitstagung mit einer stattlichen Zahl von brauereiwissenschaftlich und brauereitechnologisch interessierten Teilnehmern stattgefunden bei der über aktuelle Fragen und über neue Ergebnisse berichtet wurde. Einen Hauptpunkt bildeten angesichts des damaligen Verbotes, Gerste und Malz zu verbauen, Referate, Diskussionen und Erfahrungsaustausch über die Biersatzgetränke aus verschiedenen Rohstoffen. Es sprachen am 3. Mai:

Dipl.-Br.-Ing. Basl: *Die rheinischen Braugersten in der Brauwirtschaft der englischen Zone.* Dr. Krauß: *Zuschläge für Gersten von besonderer Güte.* Dr. Kleber: *Zeitgemäße Hopfenkochen.* Ing.-Chem. Menzel: *Die Bedeutung der technischen Analyse der Maischarbeit.* Dr. Wellhoener: *Herstellung von Biersatzgetränken unter Verwendung von Hopfen, Treber, Kräusen, Hefe, Molke (süße, saure Molken-Paste, Trockenmolke). Schwachprozentige Biere und ihre Herstellung.* Die Verarbeitung von Rohfrucht in der Brauerei (Reis, Mais, Milo, Gerste, Roggen). Regierungsrat Weikard: *Brauwirtschaft und Biersteuer.*

Am 4. Mai:

Prof. Dr. Fink: *Süßkraftschwund in mit Süßstoff gesüßten, gegorenen Getränken. Zuckerrübe und Melasse als Getränkerohstoff.* Dipl.-Ing. Rausch: *Neue Erkenntnisse in Einrichtung und Anlage der Mälzerei und Brauereien.* Dr. Wellhoener: *Sonstige Roh- und Hilfsstoffe (Kularodin, Rübenschrot, Melasse, Role Rüben, Topinambur).* Prof. Dr. Fink: *Aufbereitung des Holzzuckerablaufs vom Bergius-Verfahren für Ersatzgetränke.* Dipl.-Ing. Rausch: *Die Energiewirtschaft in der Brauerei. — Kühlbetriebsfragen.* Dr. Wellhoener: *Die Verarbeitung von Süßstoff, Schaummitteln, synthetischen Farben usw.* Dr. Krauß: *Über Biersatzgetränke.* Prof. Dr. Fink: *Neue Anwendung des antibiotischen Prinzips in der Gärungsbiologie.* Dr. Wellhoener: *Zur biologischen Beschaffenheit der schwachprozentigen Biere und Biersatzgetränke.* Dr. Kutter-Zürich: *Moderne Betonbauten (Silos und Gaststätten). Das Rapsortensystem in der Brauerei (Lichtbildervorträge).*

Am 5. Mai:

Dr. Krauß: *Chemisch-technische und bakteriologische Betriebskontrolle.* Dr. Kutter-Zürich: *Die Fruchtaufbereitung in der Brauerei (Lichtbildervortrag).* Prof. Dr. Fink: *Bacterium agarogenes, eine hartnäckige Infektionsquelle bei mikrobiologischen Arbeiten.* (Referat).

Als dritte Veranstaltung ist noch die Mitgliederversammlung des Brauerei-Hochschul-Vereins am 17. Dezember 1948 zu nennen, die zusammen mit einer Zusammenkunft des Verbandes Rheinisch-Westfälischer Brauereien wiederum in Köln stattfand. Brauereidirektor Dr. Hallermann-Münster als Vorsitzer und Prof. Dr. H. Fink als wissenschaftlicher Leiter des Brauerei-Hochschul-Vereins gaben in ihren Berichten eine Schilderung der bisherigen Entwicklung des Vereins bzw. des Ausbaues des Instituts für Gärungswissenschaft, an dem am 27. 1. 1949 die Lehrtätigkeit zunächst mit einem 1/2jährigen Lehrkursus für zukünftige Braumeister und mit einem Lehrkursus von seiten des Zentralverbandes der Destillateure aufgenommen worden ist. In einem technisch-wissenschaftlichen Vortrag berichtete dann Prof. Dr. Fink über Arbeiten in seinem Laboratorium „Über Schnellmethoden zur Bestimmung der Keimfähigkeit besonders nach dem Tetrazolium-Verfahren“. Er berichtete dabei u. a. über praktische Erfahrungen bei Malzgetreide mit der im R. Kuhnschen Institut in Heidelberg und von Lakon in Hohenheim gefundenen neueren Färbemethoden zur Unterscheidung lebender und toter Keimanlagen in Pflanzensamen. Dr. Münder gab einen Bericht über den Fortgang der Einrichtungsarbeiten am Institut für Gärungswissenschaft, an der Bottmühle. F. [VB 93]

³⁾ Ebenda 1948, 188.

als bei Molekülen des Lösungsmittels. 7) Netzstruktur und innere Schmierung. Vorhandensein einer Impulsleitung wegen sog. Über- oder Netzstruktur des Lösungsmittels.

Negative Viscositätszahlen ergeben sich, wenn die gelösten Moleküle so klein sind, daß sie zwischen denen des Lösungsmittels hindurchrutschen können. Für binäre Systeme gibt die Mischungsformel:

$$\eta = \eta_1^2 / \eta_2^2 (1-2c) \eta_2 + 2c \eta_1$$

den Beitrag der Lösungsmittelmolekülen (η_2) und den von der Wechselwirkung der gelösten Molekülen mit denen des Lösungsmittels wieder, der durch die Wechselwirkungsviskosität η_{12} erfaßt wird. Da je nach der Art der molekularen Struktur der Lösung η_2 und η_{12} verschiedene Temperaturabhängigkeit besitzen, findet die von Fall zu Fall ganz verschiedene Temperaturabhängigkeit der Viscositätszahl eine zwanglose Erklärung.

Bei Fadenmolekülen können sich die hydrodynamische und die molekulare Betrachtungsweise glücklich ergänzen. Ein Temperaturgang der Viscositätszahl kann sowohl auf einer Entfaltung oder Entknäuelung wie auf einer Änderung der Wechselwirkung beruhen. Den letzteren Einfluß vermag nur die molekulare Theorie zu erfassen. — (Z. Naturforsch. 3a, 196/204 [1948]). — W. (511)

Messungen der spez. Viscosität blättchenförmiger Moleküle (Benzol-Derivate) führten E. Kuss und H. A. Stuart durch. In Nitrobenzol, Xylo und anderen Lösungsmitteln zeigte sich eine überraschend große Temperaturabhängigkeit, besonders im Nitrobenzol. Das Auftreten negativer Viscositätszahlen $[\eta] = \eta_{sp}/c$ sowie deren gelegentliche Zunahme mit der Temperatur konnte nur mit der molekularen Theorie von Stuart gedeutet werden. Die Viscositätszahlen der Benzol-Derivate konnten nicht in einen quantitativen Zusammenhang gebracht werden. Je größer die Wechselwirkungsenergie, desto größere Tendenz zur Schwarmbildung tritt auf (bevorzugt bei Chlor-Derivaten und kondensierten Ringen). Bei sehr großen Molekülen wie z. B. Triphenylbenzol werden Lösungsmittelmoleküle wegen des sperrigen Baues immobilisiert. Mit zunehmender Neigung zur Assoziation ist die Temperaturabhängigkeit der Viscositätszahl bei den verschiedenen Lösungsmitteln größer. — (Z. Naturforsch., 3a, 204/210 [1948]). — W. (513)

Über Schmelzkurven mit Inflexionspunkten und Mischungslücken der flüssigen Phasen in organischen Zweistoffsystemen berichtet A. Kofler. Es werden mehrere Zustandsdiagramme dieser Art angegeben, die mit den von der Autorin entwickelten Mikromethoden zur Thermoanalyse z. T. unter Heranziehung der von L. Kofler durch Refraktionsmessungen¹⁾ vereinfachten Methodik aufgenommen sind. (Z. analyt. Chem. 128, 543 [1948]). — O. (490)

Die Altersbestimmung von Gesteinen versuchten *R. L. Farrar* und *G. H. Cady* durch Messung des Verhältnisses von A zu K. ^{40}A bildet sich aus ^{40}K durch inverse β -Strahlung mit einer Halbwertzeit von $4 \cdot 10^8$ Jahren. Der A-Gehalt 7 verschiedener Gesteine war jedoch bedeutend höher, als erwartet, so daß vermutlich noch andere Ursachen für A-Bildung in Frage kommen müssen. (Amer. Chem. Soc., 114th Meeting, 6-09/9, 13, 9. 48.)

Strukturuntersuchungen von Spinellen ergaben, daß zwei Strukturen für den Typ $X^{2+} [Y^{3+} O_4]_2$ existieren. Wie E. J. Verwey auf der Tagung des Centre National des la Recherche Scientifique in Paris im Oktober 1948 mitteilte, sitzen in dem normalen Spinell-Gitter die X^{2+} -Ionen an den Eckpunkten von Tetraedern und alle Y^{3+} -Ionen auf Oktaederplätzen. Beim inversen Spinellgitter dagegen füllen die Y^{3+} -Ionen zur Hälfte die Vierfachplätze, während die andere Hälfte gemeinsam mit den X^{2+} -Ionen nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen auf Oktaederpunkten angeordnet sind. Chromite und Aluminat mit Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Mn, Zn oder Cd, sowie die Ferrite von Zn und Cd bilden normale Spinelle, dagegen liegt in allen anderen Ferriten der inverse Gittertyp vor. Derartige Substanzen, z. B. auch Magnetit sind ferromagnetisch und gute Elektronenleiter, da leicht Wertigkeitswechsel zwischen den auf den Oktaederpunkten wahllos verteilten X^{2+} - und Y^{3+} -Ionen möglich ist. Dies erklärt die Erfolglosigkeit des von Michel versuchten Ersatzes von Fe^{3+} in Magnetit durch Al^{3+} oder Cr^{3+} . Allerdings gelang es, substituierte Magnetite herzustellen, wenn man die festen Lösungen von $\alpha-(Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3)$ oder $\alpha-(Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3)$ bei 400° durch H_2 reduzierte. Es entstanden Verbindungen der Zusammensetzung $(FeO)_x(Fe_2O_3)_{1-x}Al_2O_3$, die bei Rück-Oxydation neue kubische Sesqui-Oxyde lieferten. (Research I, 701/04 [1948]). — W. (527)

Über Amino-Derivate des Monoborins berichten E. Wiberg und Mitarbb. Die Wasserstoff-Verbindung des 3-wertigen Bors ist im Gegensatz zu den Verbindungen mit F, O, N und C dimer. Das Diboran B_2H_6 enthält jedoch keine sauren Protonen, da nach A. B. Burg²⁾ mit schwarem Ammoniak kein Wasserstoff ausgetauscht wird. Die Boratome sind in der Diboran-Moleköl vielmehr durch quantenmechanische Austausch-kräfte gebunden, gemäß dem Schrödinger-

Schemata:

Monomer tritt das Borin BH_3 in den Verbindungen auf, in denen innermolekulare Valenzsättigung durch Beteiligung mesomerer Resonanzstrukturen mit Edelgas-Konfiguration möglich ist. Hierzu gehören die Stickstoff-Derivate des Typs $\text{BH}_2(\text{NR}_2)$ und $\text{BH}(\text{NR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ und C_2H_5). Diboran setzt sich bei $180-200^\circ$ quantitativ mit HNHR_2 unter H_2 -Entwicklung um: $\text{H}_3\text{B} + \text{HNHR}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{NHR}_2 + \text{H}_2$. Das entstehende Alkylamino-Derivat des Zimmertemperatur:

Es bildet eine gut krystallisierte weiße Substanz: Fp. 73,5°, Sublimationswärme 12,4 kcal, Sublimationsentropie 34 Clausius. Der Wert der Sublimationsentropie ist wegen der Depolymerisation während der Verdampfung hoch. Die dimere Form reagiert nicht mit HBr oder Wasser, jedoch beim Erwärmen nach Maßgabe der Dissoziation in die ungesättigte monomere Form unter Entwicklung von zwei Mol H₂. Mit Ammoniak entsteht hochpolymeres Aminoborin (..BH₂-NH₂..BH₂-NH₂..)_n, das beim Erhitzen unter H₂-Abspaltung in borstiebstoff-ähnliche Verbindungen übergeht. Aminoborin ist isoster mit Äthylen, aber weit polymerisationsfreudiger als dieses. (Z. anorg. Chem. 256, 285 [1948]). — J. (400)

Zur Oberflächenchromatographie schlagen J. E. Meinhard und N. F. Hall standardisiertes Aluminiumoxyd vor, das, im Gemisch mit Celite, mit Stärke auf Objektträgern befestigt wird. Mit Hilfe einer feinen Pipette wird ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung anorganischer Salze aufgegeben und mit einem geeigneten Mittel entwickelt. Die Zonen können nach mehreren Methoden bestimmt werden:

1) Das Chromatogramm wird mit Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff behandelt. Die Methode gibt nach einiger Übung sehr gute Resultate.

2) M t NH_3 -Gas werden die Metallhydroxyde in stark adsorbierender 1) Vgl. diese Ztschr. 61, 269 [1949], 53, 434 [1940], Beihet 46 [1942] sowie L. u. A. Kofler: Mikromethoden. Vlg. Chemie 1945, Berlin.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 747 [1947].

Form ausgefällt und das Chromatogramm mit einem Farbstoff angefärbt.

3) Direkte Farbreaktion mit dem Chromatogramm.

4) Entwicklung mit einer Lösung von 8-Oxychinolin.

5) Man mischt das Aluminiumoxyd mit feinpulverisiertem Schwefel und setzt das getrocknete Chromatogramm Infrarotstrahlen aus. Dann werden die entsprechenden Sulfide gebildet. Diese Methode ist in vielen Fällen äußerst empfehlenswert.

Aus der Größe der Ringradien kann der Gehalt der Lösung an Ionen berechnet werden³⁾:

$$c_a/c_b = \frac{r_2^2 - r_1^2}{r_3^2 - r_2^2} \cdot \frac{Ka/b}{}$$

c_a , c_b = Ionenkonzentrationen, K_a/b = Proportionalitätskonstante, $r_3 > r_2 > r_1$. Die Berechnung beruht darauf, daß die Metallzonen nicht durch freie Zonen voneinander getrennt sind, sondern stets aneinander grenzen, so daß r_2 zugleich der äußere Radius einer Zone und der innere der nächst anschließenden ist. Die Methode ist weitester Anwendung fähig. (Anal. Chemistry 21, 185/88 [1949]). — J. (556)

Eine spezifische Methode zur Bestimmung bestimmter Pyrimidine arbeitete R. G. Shepherd aus. Sie beruht auf der roten Färbung, die 2-Thio-barbitursäure mit 2-Aminopyrimidinen und 2-Methylpyrimidinen (sowie ihren Sulfinilamido- und Acetylsulfamido-Derivaten) gibt. Zur qualitativen Prüfung wird die zu untersuchende Substanz mit Thiobarbitursäure im Eisessig erhitzt. Die quantitative Bestimmung erfolgt mit 1-proz. Lösung von Na-Thiobarbitat, die mit Citratpuffer auf p_{H} 2 gebracht ist. 4 ml der zu untersuchenden Lösung werden mit 1 ml der Reagenz-Lösung im Wasserbad $\frac{1}{2}$ bis 3 h erhitzt und im photoelektrischen Kolorimeter oder beim Absorptionsmaximum im Spektralphotometer gemessen. Aus sehr verdünnten Lösungen lässt sich der Farbstoff durch Extraktion mit Butanol und nachfolgendes Ausziehen des Butylalkohols mit NaOH anreichern. So lassen sich noch 2 γ des Pyrimidins in 100 ml Lösung nachweisen. Der Farbstoff hat eine scharfe Bande bei $532 \text{ m}\mu$ und folgt dem Beer-Lambert-schen Gesetz sehr weitgehend. (Anal. Chemistry 20, 1150 [1948]). — J. S.

Schwache Säuren lassen sich in wasserfreiem Äthylendiamin potentiometrisch titrieren. Diese Methode von *M. L. Moss, J. H. Elliott und R. T. Hall* beruht darauf, daß organische Säuren und Phenole, in basischen Systemen wie starke bzw. mittelstarke Säuren reagieren. Derartige Verbindungen kommen besonders in Kunstharzen vor. Äthylendiamin ist dafür ein gutes Lösemittel und verhindert durch seine relativ hohe DK (16) Ionen-Paar-Bildung und damit verbundene Abschwächung der Acidität. Als Bezug- und Anzeige-Elektrode dienen einfache Antimon-Stab-Elektroden. Titrermittel: 2,5 g Natrium werden mit Alkohol abgespült, unter Kühlung in 100 ml reinstem Äthanolamin gelöst und mit Äthylendiamin auf 500 ml aufgefüllt. Die Lösung wird gegen Benzoesäure eingestellt. 0,1 bis 1,0 g der Substanz werden in 75 ml Äthylendiamin in der Wärme gelöst, titriert und die Ergebnisse graphisch ausgewertet. Mit Mischungen von Phenolen und Carbonsäuren entstehen zwei getrennte Endpunkte, entsprechend den beiden verschiedenen starken Säuren. Stark gefärbte Harze mit Carboxyl- und Phenol-Gruppen geben Kurven mit zwei Wendepunkten. In Resorcin und Salicylsäure werden die beiden verschiedenen sauren Wasserstoffe an den beiden Endpunkten erkannt. Aminosäuren lassen sich in Äthylendiamin als typische unsubstituierte Carbonsäuren titrieren. (Anal. Chem. 29, 284/88 [1948]). — J. (167)

α - β -ungesättigte Aldehyde werden mit m-Phenyldiamin colorimetrisch bestimmt. Bei dem Verfahren nach R. B. Wearn und Mitarbb. stören nur eine kleine Anzahl sehr reaktiver Aldehyde und Ketone. Die gelben bis roten Färbungen der entstehenden Schiffsschen Basen folgen dem Beerschen Gesetz bis zu hohen Konzentrationen. Die Kondensation tritt, wenn überhaupt, meist schon bei Zimmertemperatur, stets aber bei $60 - 65^\circ$ in 15 min ein. Das Reagens besteht aus einer Lösung von je 2,5 g m-Phenyldiaminhydrochlorid und Oxalsäure in 250 ml 85%igem Alkohol und ist nur kurze Zeit haltbar. Als Standard-Lösungen dienen selbsthergestellte Verdünnungen der reinen Aldehyde. Ohne Störung durch die stets vorhandenen üblichen Verunreinigungen ließen sich Zimtaldehyd, Crotonaldehyd usw. rasch quantitativ bestimmen. (Anal Chemistry 20, 992/94 [1948].) — I (492)

Selen-organische Verbindungen lassen sich nach *H. Brintzinger, K. Pfannstiel und H. Vogel* herstellen durch Zugabe von rotem Selen zu einer Mischung von Selentetrachlorid und der betreffenden organischen Verbindung bei Gegenwart von wenig AlCl_3 . Zunächst bildet sich SeCl_2 , das sich dann mit der organischen Verbindung umsetzt. Aus diesen können dann weitere Derivate gewonnen werden. Aus 1,2-Dichloräthylen entsteht $\beta,\beta'\text{-Tetrachlor-}\alpha,\alpha'\text{-dichlor-diäthylselenid}$ $\text{Se}(\text{CHCl}-\text{CHCl}_2)_2$, aus Vinylchlorid $\beta\text{-Dichlor-äthylselenchlorid}$ $\text{Cl}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{SeCl}$ neben $\beta,\beta'\text{-Tetrachlor-diäthyl-selenid}$ $\text{Se}(\text{CH}_2\text{CHCl})_2$. (Z. anorg. Chem. 256, 75 [1947].) — I. (380)

Die cyclisierende Dehydrierung von n-Heptan zu Toluol verläuft bekanntlich über ein Hepten. Zur Aufklärung, ob 1,6- oder 2,7-Ringschlüsse des Hepten-1 stattfindet, führten R. W. Wheatcroft, B. M. Tolbert und R. E. Powell ^{14}C aus $^{14}\text{CO}_2$ in 1-Stellung in Hepten-1 ein. Abbauversuche an dem durch Katalyse an $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ gewonnenen Toluol zeigen, daß ^{14}C zu 65 % und mehr in den Ring eintritt. Noch weniger ^{14}C wird in der CH_3 -Gruppe gefunden, wenn Hepten-1 vor der Cyclisierung isomerisiert wird. — (Amer. Chem. Soc., 114th Meeting, 50/51-0/81, 15. 9. 48). — W.

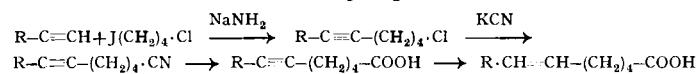
Natriumhydrid — jetzt in den USA im Handel — lässt sich nach *N. Green und F. B. La Forge* an Stelle von metallischem Natrium oder Natriumalkoholat zu Kondensierungen und anderen Reaktionen verwenden. Da das Handelsprodukt grobkörnig ist, beginnt die Reaktion oft nicht spontan.

³⁾ W. Hopf, J. Chem. Soc. [London] 1946, 785.

Man mischt deshalb das Natriumhydrid mit der einen Komponente im Kolben, in dem sich einige Porzellankugeln befinden, die, während die zweite Komponente zugetropft wird, das Reaktionsgemisch zerkleinern, so daß stets frische Oberflächen entstehen. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 2287/89 [1948]). — J. (534)

Die Kondensation von Acetylen mit Ammoniak wurde von R. S. Hamer und S. Swann jr. untersucht, in der Hoffnung zu Pyridin oder dessen Derivaten zu gelangen. Das Endprodukt war aber Acetonitril, das in 75–85%iger Reinheit mit Ausbeuten bis zu 60% in stark exothermer Reaktion erhalten wurde. Die Kondensation konnte nicht durch die Reaktionsbedingungen beeinflußt werden. Die höchsten Ausbeuten wurden erhalten beim Überleiten des Gasgemisches im Molverhältnis Acetylen: Ammoniak = 1:1 über $ZnCl_2$ -haltige Katalysatoren bei 440–550°. Die optimale Konzentration bei 510° ist 40 Mol % $ZnCl_2$. Die Reaktion verläuft über einen Zink-Ammin-Komplex, der bei 430° noch stabil ist. (Ind. Engg. Chem., 41, 325/31 [1949]). — J. (546)

Ungesättigte Fettsäuren aus Acetylen-Derivaten und Alkyhalogeniden
wurden von *K. Ahmad* und *F. Strong* hergestellt:



Die Methode ist allgemein anwendbar und führt zu recht guten Ausbeuten. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 1699/1700 [1948]). — J. (536)

γ -Bromcarbonsäureester können nach *M. S. Kharasch, P. S. Skell und P. Fisher* in schönen Ausbeuten aus aliphatischen Olefinen und α -Bromcarbonsäureestern in Gegenwart von Diacetylperoxyd dargestellt werden. Das Diacetylperoxyd zerfällt in CO_2 und $\text{CH}_3\text{-Radikal}$, das nun folgende Reaktionskette einleitet:

- $\text{CH}_3\cdot + \text{BrCH}_2\text{COOR} \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \cdot\text{CH}_2\text{-COOR}$
 - $\text{R}'\text{-CH=CH}_2 + \cdot\text{CH}_2\text{-COOR} \rightarrow \text{R}'\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOR}$
 - $\text{R}'\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOR} + \text{BrCH}_2\text{-COOR} \rightarrow \text{R}'\text{-CHBr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOR} + \cdot\text{CH}_2\text{-COOR}$

wobei (1) die Startreaktion, (2) und (3) die eigentliche Kettenreaktion darstellen. Eine Anzahl γ -Bromcarbonsäureester wurden so synthetisiert. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 1055 [1948]). — J. (482)

Über das Tetrahydrofuran-peroxyd (I) berichtet A. Robertson. Im Gegensatz zu den Ätherperoxyden, die meist so unbeständig sind, daß sie nicht isoliert werden können, konnte das Peroxyd des Tetrahydrofurans rein gewonnen werden. Es entsteht bei langem Stehen des Tetrahydrofurans an der Luft und bleibt nach Abdestillieren des unveränderten Ausgangsmaterials im Vakuum als ölige Flüssigkeit zurück, die mischbar ist mit Wasser, Aceton, Alkoholen. Bei $60-70^\circ$ beginnt sich das Peroxyd zu zersetzen. Lebhaft wird diese Zersetzung bei 100° , jedoch trat keine Detonation auf. Der Zerfall wird beschleunigt durch FeSO_4 und NaOH . Dabei bildet sich Butyrolacton (II) nach

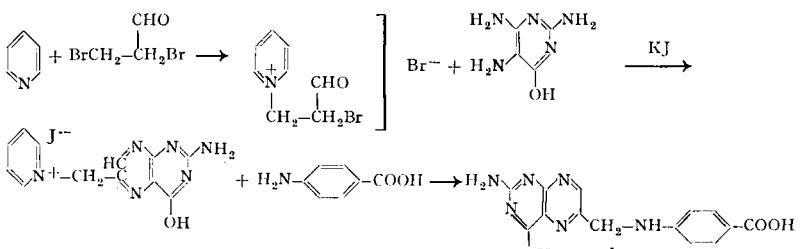
Über Diels-Alder-artige Reaktionen des Formaldehyds berichtet Th. L. Gresham in St. Louis auf der Tagung der Amer. Chem. Soc. im Sept. 1948. Formaldehyd gibt mit 2-Methyl-1,3-pentadien 2,4-Dimethyl-5,6-dihydro-[1,2-pyran] in 61,2% Ausbeute. Ungewöhnlich ist die Reaktion mit Acrylnitril, wobei das Triazin entsteht, welches beim Erhitzen ein unlösliches und unbrennbares Polymerisat bildet. (21 L). — Bo.

Gebundenen Coniferylaldehyd als Bestandteil des Lignins wiesen K. Adler und L. Ellmer nach auf Grund der Absorptionskurven der mit Phloroglucin-HCl und p-Aminobenzoësäure entstehenden Farbstoffe. Das Gemisch ätherlöslicher Substanzen, das durch mehrstündige Extraktionen von entharztem Holz mit Zinn(II)-chlorid-Lösung bei 70° erhalten wird,¹⁾ zeigt die typischen Reaktionen des Holzes, andererseits konnten aus ihnen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin Coniferylaldehyd neben Vanillin gefunden werden. Der Gehalt des Holzes an gebundenem Coniferylaldehyd beträgt 0,5 bis 0,75% oder eine Coniferylaldehyd-Gruppe auf 40–60 Methoxyl-Gruppen wie quantitativ und spektrometrisch nachgewiesen werden konnte. Durch Umsetzung von aktivem Lignin mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und potentiometrische Titration der frei werdenden Salzsäure wurde gezeigt, daß eine Carbonyl-Gruppe auf je 8 Methoxyl-Gruppen entfällt; der größte Teil davon liegt als Aldehyd-Gruppen vor, wie Bisulfitbindungsversuche bewiesen. Die dem Coniferylaldehyd zugehörenden Gruppen machen also nur einen kleinen Teil der gesamten im Lignin enthaltenen Carbonyl-Gruppen aus. (Acta chim. Scand. 2, 839 [1948]). — J. (543)

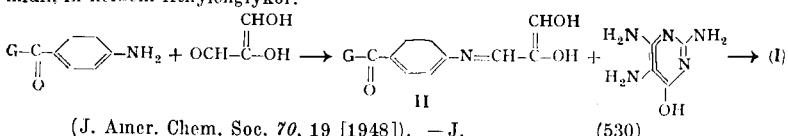
Über Synthesen der Folinsäuren berichtet B. L. Hutchings (vgl. auch dieses Heft S. 329). Die Folinsäure und ihre Verwandten unterscheiden sich nur durch die Zahl der peptidartig mit dem Pteroyl-Rest (I) verknüpften Glutaminsäure-Reste. Zur Synthese wird Triamino-oxypryrimidin und α , β -Dibrom-propionaldehyd nach der Methode der C-Alkylierung von

¹⁾ „Hadromal“ nach F. Czapecz, Z. physiol. Chem. 27, 141 [1899].

Aminen mit Hilfe von quaternären Salzen, in Gegenwart von KJ kondensiert:

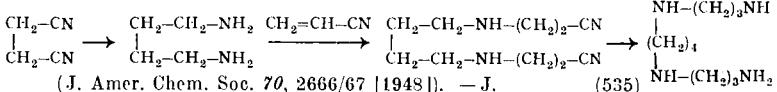


Die Pteridinium-Verbindung wird mit p-Aminobenzoësäure bzw. Amino-benzoyl-Glutaminsäure zu (I) und Folinsäure verknüpft. Weiterer Anwendung fähig ist die Kondensation von Reduktion (= 2,3-Dioxy-acrolein) mit p-Aminobenzoyl-Glutaminsäure und anschließend mit Triamino-oxypyridin in heißem Äthylenglykol:



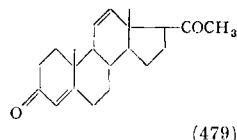
Die Isolierung des reinen Vitamin A₂ gelang E. A. Schanz aus ausgesuchten Flußfischlebern. Diese wurden zerkleinert und mit Äther extrahiert. Aus dem erhaltenen Öl wurde durch mehrmalige Molekulardestillation und Chromatographie mit verschiedenen Adsorbentien das Vitamin A₂ angereichert. Als Erkennungsmerkmal diente die Absorption bei 351 m μ und die SbCl₃-Reaktion. Das Konzentrat konnte nicht krystallisiert werden und wurde deshalb mit Phenylazo-benzoylchlorid im Methylenchlorid-Pyridin verestert und der krystallisierende Ester durch Chromatographie gereinigt. Seine Formel ist C₃₆H₅₈N₂O₂, Fp. 76–77°. Verseifung des reinen Esters unter Stickstoff ergab quantitativ reines Vitamin A₂ als nicht krystallisiertes orange-gelbes Öl. Es wurde mit HCl in das Anhydrovitamin umgewandelt. Die Analyse stimmt auf C₂₀H₂₈; durch Mikrohydrierung wurden 7 Doppelbindungen nachgewiesen, was mit der Karrerschen Formel des Vitamins (I) am besten übereinstimmt. Im biologischen Test besitzt das Vitamin A₂ 40 % der Wirksamkeit des Vitamins A₁. (Science 108, 417 [1948]). — J. (500)

Eine Synthese von Spermin-tetrahydrochlorid (1,12-Diamino-4,9-diazododekan-tetrahydrochlorid) beschreibt H. P. Schulz. Bernsteinsäuredinitril wird zu Putrescin (Tetramethylendiamin) hydriert und an dieses Acrylnitril zu N,N'-bis (2-cyanäthyl)-putrescin angelagert. Katalytische Hydrierung führt zu Spermin, das als salzaures Salz in 51% Ausbeute, auf Putrescin berechnet anfällt. Seine Verwendung bei der Darstellung von Antimalariamitteln wird vorgeschlagen.



11-Dehydroprogesteron wurde erhalten von Ch. Meystre, E. Tscopp und A. Wettstein durch Abbau der Seitenkette der Desoxycholsäure nach dem N-Brom-succinimid-Methode. Man gelangt dadurch relativ leicht zum 12 α -Acetoxy-pregnan-3-20-dion. Dies wurde in Stellung 4 bromiert und durch HBr-Abspaltung in das 4-5-ungesättigte Keton überführt, das nach Verseifen 12 α -Progesteron ergab. Dessen Hydroxyl-Gruppe wurde durch Erhitzen des p-Toluol-sulfonats mit Collidin in Xylool abgespalten. Das so gewonnene 11-Dehydroprogesteron (Fp 177–179°) besitzt eine starke UV-Bande bei 2380 Å.

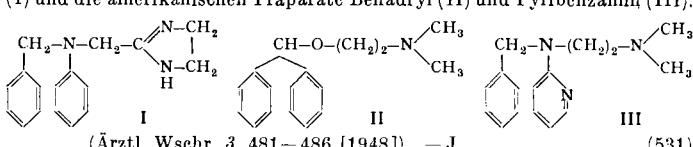
Es zeigt am Kaninchen eine 3 mal stärkere progestative Wirkung (d. i. die deciduale Umwandlung der Uterusschleimhaut), als das natürliche Hormon Progesteron. Damit ist es das stärkste bislang bekannte Gestagen. (Helv. Chim. Acta 31, 1463-69 [1948]). — J.



Neue Lichtschutzmittel stellen 5,7-Dioxy-4-methyl-eumarin (I) und 5,7-Dimethyleumarin dar. Sie ähneln in ihren Eigenschaften einander, fluorescieren und absorbieren ultraviolettes Licht. Sie finden in Lichtschutzanstrichen, in Crèmes und als Zusatz zu Seifen und Farbstoffen Verwendung. (Chem. Engng. News 26, 3714 [1948].) — J.

(545) I

Antihistaminica besitzen gute Heilwirkungen bei allergischen Erkrankungen, wie Urticaria, Ekzemen, Heuschnupfen u. a. wie *B. Sachs* mitteilt. Die wichtigsten Präparate sind neben Antergan¹) das französische Antistin (I) und die amerikanischen Präparate Benadryl (II) und Pyribenzamin (III).



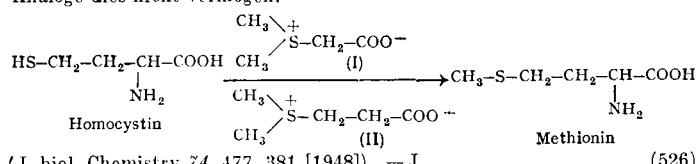
Die Beziehungen zwischen Antikörper und Antigen. Die bisher nicht befriedigend gelöste Frage, wie der lebende Körper es fertigbringt, auf das Eindringen eines organischen Giftstoffes durch Bildung eines spezifischen Gegen-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 341 [1948].

gifeste zu reagieren, wird von L. Pauling mit einer neuen Theorie beantwortet. Nach Pauling ist das Charakteristikum für diese Antikörper ihr räumlicher Bau, der dem des Antigens ebenso angepaßt sein muß wie ein Prägestempel der Form der Münze. Beispielsweise besteht die γ -Globulin-Moleköl aus einer Eiweißkette, in der mehr als 1000 Aminosäure-Reste miteinander verbunden sind. Diese Kette kann sich auf verschiedene Weise falten. Am stabilsten ist die Form der normalen γ -Globulin-Moleköl. Daneben existieren mehrere etwa gleich stabile Faltungsmöglichkeiten, entsprechend den verschiedenen Antikörpern, die das γ -Globulin zu bilden imstande ist. Welche γ -Globulin-Molekölform entsteht, d. h. also, wie sich die Kette faltet, hängt von der Umgebung ab. Ist ein Antigen zugegen, so bewirken zwischenmolekulare Anziehungskräfte, daß sich die Form der entstehenden γ -Globulin-Moleköl weitgehend der Oberfläche des Antigens anpaßt, und an Stelle der normalgefalteten Moleköl entsteht ein „Negativ“ des Antigens, eben der Antikörper. Pauling nimmt an, daß die Antikörper „zweiwertig“ sind, sie sollen so gebaut sein, daß sie sich auf beiden Seiten mit je einer Antigenmoleköl verbinden. Da auch diese wieder mehrere Antikörper anziehen, bildet sich ein „Fachwerk“; die Flüssigkeit gerinnt. Wenn das injizierte Antigen sich nur jeweils mit einer Antikörpermoleköl verbinden kann, tritt keine Gerinnung ein. Trotzdem läßt sich die Moleköl-Verbindung nachweisen. Wenn nämlich anschließend ein anderes Antigen zugegeben wird, das sonst bei Gegenwart des Antikörpers zur Gerinnung führt, so bleibt diese jetzt aus, da alle Antikörper mit dem ursprünglichen Antigen verbunden und vollkommen abgesättigt sind. Der Verf. untersucht weiterhin die Frage, wie weit sich Antigene unterscheiden dürfen, um noch mit demselben Antikörper reagieren zu können. Er findet, daß dies möglich ist, solange die Molekölgrößen nur um 1–2 Å differieren. Ein bsoender Erfolg der angeführten Theorie liegt in der Tat sache, daß man mit ihrer Hilfe durch serologische Untersuchungen die Struktur einfacher organischer Moleköl bestimmen kann. Somit wird also die spezifische Wirkung der Antikörper auf bekannte Nachwirkungerscheinungen und das einzige Phänomen der Faltung langer Eiweißketten zurückgeführt. Pauling hält es dagegen für unwahrscheinlich, daß diese einfachen Annahmen ausreichen um auch die Wirkungen der Enzyme und die Fragen der Vererbung, wie das Auftreten dér Mutation, erschöpfend zu erklären. — (Endeavour 7, 26, 43/53 [1948]). — W. (376a)

Ein neues Verfahren zur Isolierung biochemischer Mangelmutanten von Bakterien beruht auf der Beobachtung von Hobby, daß Penicillin nur wachsende Bakterien abtötet. So wurde z. B. *Bacterium coli* mit UV-Licht bestrahlt und zunächst in ein Medium überimpft, das dem Originalstamm und den durch die UV-Bestrahlung erzeugten Mutanten Wachstum gestattete. Dann wurde in ein penicillin-haltiges Medium überimpft, dem ein Wuchsstoff, z. B. ein Vitamin oder eine Aminosäure fehlte. Nur diejenigen Bakterien vermehrten sich, die den Wuchsstoff nicht benötigten. Sie wurden durch das Penicillin abgetötet, während die in dem Minimal-Medium nicht wachsenden Bakterien am Leben blieben. Diese wurden dann nach den üblichen bakteriologischen Verfahren isoliert. So gelang es Mutanten zu erhalten, die nicht nur für fast jedes der bekannten Vitamine hedürftig waren, sondern auch für die meisten der bekannten natürlichen Aminosäuren, für Pyrimidine und Purine, ferner für noch unbekannte Wuchsstoffe aus Hefe. Es konnten jedoch keine Mutanten isoliert werden, wenn die Vorpassage in einem Penicillin-freien Medium unterlassen wurde. Das Mißlingen wird so gedeutet, daß die mutierte Zelle zunächst über eine genügende Anzahl von Generationen gewachsen sein muß, bis das Enzym, dessen Bildung durch das Gen vor der Mutation gesteuert worden war, so weit verdünnt ist, daß das mutierte Bakterium in dem Minimal-Medium nicht mehr wachsen kann. Dieser Effekt wird als eine Verzögerung in der Anpassung der Enzymzusammensetzung der Zelle an die neuen genetischen Verhältnisse bezeichnet. — Das neue Verfahren kann nicht nur zur Auffindung neuer Teststämme zur Bestimmung von Vitaminen, Aminosäuren, Pyrimidinen, Purinen und unbekannten Wuchsstoffen dienen, sondern auch zur Aufklärung des Bakterienstoffwechsels wertvoll sein, weil sich durch die Blockierung von Enzymsystemen in den Mutanten Stoffwechselzwischenprodukte im Medium anhäufen. (B. D. Davis, J. Amer. Chem. Soc. 70, 4267 [1948]; Meeting of the Amer. Chem. Soc. San Francisco 1949; J. Lederberg u. N. Zinder, J. Amer. Chem. Soc. 70, 4267 [1948]. Wey. (524)

Transmethylierend wirkt Dimethyl-thetin (I) und sein Homologes, das aus *Polysiphonia fastigata* von Challenger und Simpsson isolierte Dimethyl-propiothetin (II), nach Untersuchungen von V. du Vigneaud und Mitarb. Methionin-frei ernährte Ratten können bei homocystin-haltiger Nahrung durch Gaben dieser Stoffe am Leben erhalten werden. Sie wirken hierbei ebenso, wie Cholin und Betain als Methylgruppen-Donatoren, während eine große Anzahl von Derivaten des Cholins und Betains sowie Cholin-Arsen-Analoga dies nicht vermögen.



Hochaktive Jod-haltige Eiweißstoffe der Schilddrüse isolierten H. Istiker und I. Abelin in Form eines dijodtyrosin-haltigen und eines thyroxinhaltigen Polypeptids fermentativ. Im Kaulquappen-Test besitzen diese Stoffe je nach der Darstellung die 2300 bis 10000-fache Wirkung des Dijodtyrosins, das auch im natürlichen Verband mit den anderen Aminosäuren bedeutend aktiver ist, als für sich allein. Die Wirkung nimmt in folgender Reihe zu: Thyroxin, Thyreoglobulin, Thyroxin-Polypeptid. Die Befunde erinnern an die Ergebnisse der Fermentchemie, wonach die volle Aktivität eines Ferments erst durch Vereinigung von Co- und Apoferment erreicht wird. Das Dijodtyrosin-Polyenphtalimide wirkt offenbar als Regulator des Thy-

oxin-Einflusses. Im Thyreoglobulin sind die beiden Hormone als einheitlicher, durch Elektrophorese zwischen pH 6,0 und 7,45 nicht zerlegbarer Komplex enthalten. (Helv. Chim. Acta. 32, 115/133 [1949]). — J. (547)

Elektrisch leitende Gläser werden durch Erhitzen Blei, Wismut, oder Antimon enthaltender Gläser in H₂-Atmosphären auf 250–400° erhalten. R. L. Green und K. B. Blodgett schlossen aus ihren Untersuchungen, daß z. B. bei geringem Bleioxyd-Gehalt das SiO₄-Netzwerk der Bleisilikatgläser Blei-Ionen fester zu halten vermag als bei höherem Bleioxyd-Gehalt; das Bleioxyd schwächt also das Netzwerk. Wismut- oder Antimonoxyd-Zugaben zu Bleigläsern erhöhen die Leitfähigkeit, die auf eine Oberflächenschicht von weniger als 0,025 mm beschränkt ist, stärker als zu erwarten. Alkali-Ionen und Borsäureanhidrid in Bleigläsern verringert die Leitfähigkeit, die offensichtlich von der Glasstruktur abhängt. Damit scheint sich eine Möglichkeit zur Erforschung der Leitfähigkeit fester Stoffe und der Glasstruktur zu ergeben. (J. Amer. Ceram. Soc. 31, Nr. 4, 89–100 [1948]). — Bo. (488)

Das Cracken von Kohlenwasserstoffen beruht nach *H. Taylor* auf der primären Lösung einer C-H-Bindung. Durch den Austausch von H gegen D im besonders stabilen Methan wurden diese Anschauungen experimentell bewiesen. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ist bei 350° Wasserstoffüberträger, wie durch die Hydrierung von Äthylen gezeigt werden konnte. — Leitet man deuterium-haltiges Gasgemisch — aus D_2O und Aluminiumcarbid erhalten — über $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, so erfolgt bei 350° der Austausch (Aktivierungsenergie 13 Kcal), also weit unterhalb der Temperatur, bei der die unstabileren höheren Kohlenwasserstoffe geackt werden. Als zweiter Schritt erfolgt bei höheren Temperaturen die Spaltung einer C-C-Bindung und die Bildung niederer Paraffine und Olefine je nach dem II-Druck an der Katalysatoroberfläche. Die Schritte konnten an Nickel-Katalysatoren getrennt dargestellt werden. (*J. Amer. Chem. Soc.* 70, 2269—2270 [1948]). — J. (487)

Die Synthese von Toluol aus Benzol über Benzaldehyd wurde technisch in England während des Krieges durchgeführt: Benzol wurde mit CO bei 70 Atü unter der Wirkung von AlCl_3 unter Erwärmung umgesetzt, wobei Zusatz von wenig Benzaldehyd zweckmäßig ist, da damit und mit AlCl_3 besonders wirksame äther- bzw. furfural-lösliche Komplexverbindungen entstehen. Die Ausbeute beträgt über 80 %, das Verfahren ist aber unrentabel, da es nicht einfach möglich ist, das AlCl_3 zu regenerieren. Die katalytische Hydrierung des Benzaldehyds bereitet keine Schwierigkeiten. (J. Soc. Chem. Ind. 67, 150/55 [1948]). — J. (462)

Die Alcian-Blau-Farbstoffe (Cu-Pthalocyanine) erhalten ihre Löslichkeit durch eine über eine Methylen-Gruppe verbundene auxochrome Molekelanordnung. Zur Herstellung der Methyleu-Derivate von Cu-Pthalocyanine setzt man sie nach *N. H. Haddock* unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen in einer Lösung von AlCl_3 und Triäthylamin (oder einer anderen tertiären Base) mit Dichlor-dimethyläther um, wobei sich Chlor-methylen-phthalocyanine mit 2 bis 7 oder noch mehr CH_2Cl -Gruppen bilden. Diese reagieren mit stickstoff-haltigen Basen wie $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ oder $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, mit Alkalialzalen von Mercapantanen — die mit Dimethylsulfat oder ρ -Toluolsulfonat in ternäre Sulfoniumsalze überführt werden können — oder mit einfachen und substituierten Thioharnstoffen. Die Alcian-Blau-Farben besitzen eine ausgezeichnete Brillanz und Haftbarkeit und lassen sich auch als Druckpasten herstellen. Voraussichtlich dürfte das Prinzip der Einschaltung einer CH_2 -Gruppe zwischen Farbkomponenten und auxochromer Gruppe auch bei anderen Farbstoff-Gruppen erfolgreich sein. (Research I 685/89 [1948].) — W. (533)

Die Bindung des Schwefels in vulkanisierten Gummisorten untersuchten **M. L. Selker und A. R. Kemp** durch Lösungsversuche von $1,9 \times 150 \times 150$ mm großen Proben in verschiedenen Lösungsmitteln und unterwarfen bei 240° sowohl die Proben als auch Modellsubstanzen der Einwirkung von Methyljodid mit und ohne HgJ_2 als Katalysator. Bei Weichgummi (Sorte SB 1 A) geben die darin enthaltenen Polysulfide bei Aceton-Extraktion keinen Schwefel ab, doch wird die Bindungsart wahrscheinlich verändert, denn dieser Weichgummi reagiert nachher stärker mit Methyljodid. Durch die Extraktion wird die Zugfestigkeit um 65% herabgesetzt. Lösungsmittel mit demselben Siedepunkt wirken ähnlich. Isopentan aber vermindert bei derselben Extraktionszeit (14 h) die Zugfestigkeit nur um 12%. Bei Alterung an Luft (16 h bei 57°) büßt der Weichgummi 33% Festigkeit ein, während er in Stickstoff-Atmosphäre nur 10% verliert. Bei Hartgummisorten mit 32 und mehr % Schwefel scheinen bei natürlichem und synthetischem Gummi keine Polysulfide vorzuliegen. Nach den Versuchen mit einfachen Modellen liefern nur Substanzen mit sulfidischer Bindung bei der Methyljodid-Reaktion viel Trimethyl-sulfoniumjodid, während Di- und Polysulfide frühestens nach 160 Stunden reagieren. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **40**, 1467/73 [1948]). —W. (529)

Zur quantitativen Bestimmung der Hemicellulosen lässt sich nach A. H. Auernheimer, L. J. Wickerham und L. E. Schniepp ihre Vergärung durch Mikroorganismen (Hefen) verwenden. Die uronsäure-freien Hydrolysate wurden durch *Hansenula suaveolens* (NRRL No. 838) und *Candida guilliermondii* (NRRL No. 448) vergoren. *Hansenula* verarbeitet nur d-Xylose, *Candida* vergärt sowohl d-Xylose, wie L-Arabinose vollständig. Aus den Kupferzahlen nach Somogyi¹⁾ der vergorenen und unvergorenen Proben ergeben sich rechnerisch die Prozentgehalte an diesen Zuckern. Die Hemicellulosen wurden aus Stroh durch 8%ige NaOH gewonnen und das „Xylan“ durch die gleiche Menge Alkohol gefällt und mit Alkohol in steigender Konzentration, dann mit Äther farblos gewaschen und getrocknet. Aus ihm wurden die Hemicellulosen mit 3%iger H₂SO₄ gewonnen. Das Hydrolysat wurde mit Ba(OH)₂ neutralisiert, eingedampft und die uronsäure-freien Zucker durch absolut. Alkohol aus dem Eindampfrückstand isoliert. (Anal. Chemistry 20, 876/77 [1948]). — J. (445)