

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 Makromolekeln nach Schmid¹⁾, in Frage kommen. Die Spezifität der therapeutischen US-Wirkung wird von diesen Untersuchungen nicht berührt, da auch Vortr. eine selektive lokale Temperatursteigerung beobachtete, die sich durch andere Formen der Wärmeapplikation nicht erzielen ließ.

WOEBER, Bonn: *Tierzperimentelle 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 Buchta, 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 begrüßen, 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 mäßliche 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 Paefgen-Düsseldorf und Süner-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 Helmholtzsehen bzw. G. Lewisschen freien Energie vor. Enponie, abgeleitet von $\pi\nu\nu\sigma$ = Arbeit soll demnach die freie Energie F ersetzen, Enchresie von $\chi\rho\eta\delta\zeta$ = 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 Molekeln nicht völlig zu deuten vermag. Stuart findet eine Wechselwirkungsviscosität; verantwortlich dafür sind: Lokale Dichte bzw. Schwarmbildung und die Größe des Impulsaustausches zwischen gelösten Molekeln und Lösungsmittel. Die Wechselwirkung beeinflussen:

- 1) Van Arkelsche Schwarmbildung und stöchiometrische Assoziation.
- 2) Gleitung, wenn die gelösten Molekeln 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 Molekeln festhalten.
- 5) Molekelverbindungen.
- 6) Mischungseffekt, bei kleinerem Impulsaustausch der gelösten Molekeln 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 verbrauen, Referate, Diskussionen und Erfahrungsaustausch über die Bierersatzgetränke 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: Zeitgemäßes Hopfenkochen. Ing.-Chem. Menzel: Die Bedeutung der technischen Analyse der Maischarbeit. Dr. Wellhoener: Herstellung von Bierersatzgetränken 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 Weikardt: Brauwirtschaft und Biersteuer.

Am 4. Mai:

Prof. Dr. Fink: Süßkraftschwind in mit Süßstoff gesüßten, gegorenen Getränken. Zuckerrübe und Melasse als Getränkerohstoffe. Dipl.-Ing. Rausch: Neue Erkenntnisse in Einrichtung und Anlage der Mälzerei und Brauereien. Dr. Wellhoener: Sonstige Roh- und Hilfsstoffe (Kulardrin, Rübenschnitzel, Melasse, Role Rüben, Topinambur). Prof. Dr. Fink: Aufbereitung des Zuckerauflaufes 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 Bierersatzgetränke. Prof. Dr. Fink: Neue Anwendung des antibiotischen Prinzips in der Gärungsbiologie. Dr. Wellhoener: Zur biologischen Beschaffenheit der schwachprozentigen Biere und Bierersatzgetränke. Dr. Kutter-Zürich: Moderne Betonbauten (Silos und Gaststätten). Das Rapportsystem in der Brauerei (Lichtbildervorträge).

Am 5. Mai:

Dr. Krauß: Chemisch-technische und bakteriologische Betriebskontrolle. Dr. Kutter-Zürich: Die Fruchtsaferstellung 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 Vorsitzender 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 1/2-jährigen 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. Münster gab einen Bericht über den Fortgang der Einrichtungsarbeiten am Institut für Gärungswissenschaft, an der Bottmühle. F. [VB 93]

³⁾ Ebenda 1948, 188.

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

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

$$\eta = \frac{\eta_1^2}{\eta_2^2} (1 - 2c) \eta_2 + 2c\eta_{12}$$

den Beitrag der Lösungsmittelmolekeln (η_2) und den von der Wechselwirkung der gelösten Molekeln mit denen des Lösungsmittels wieder, der durch die Wechselwirkungsviscosität 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 Fadenmolekeln 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)

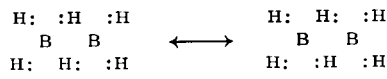
Messungen der spez. Viscosität blättchenförmiger Molekeln (Benzol-Derivate) führten *E. Kuss* und *H. A. Stuart* durch. In Nitrobenzol, Xylol und anderen Lösungsmitteln zeigte sich eine überraschend große Temperaturabhängigkeit, besonders in Nitrobenzol. Das Auftreten negativer Viscositätszahlen $[\eta] = \eta_{sp}/c$ 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 Molekeln wie z. B. Triphenylbenzol werden Lösungsmittelmolekeln 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)

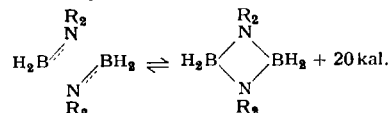
Die Altersbestimmung von Gesteinen versuchten *R. L. Farrar* und *G. H. Cady* durch Messung des Verhältnisses von A zu K. ⁴⁰A bildet sich aus ⁴⁰K durch inverse β -Strahlung mit einer Halbwertszeit von $4 \cdot 10^8$ Jahren. Der A-Gehalt 7 verschiedener Gesteine war jedoch bedeutend höher, als erwartet, so daß vermutlich noch andere Ursachen für A-Bildung in Frage kommen müssen. (*Amer. Chem. Soc., 114th Meeting.* 6-0/9, 13. 9. 48). — W. (532)

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 den normalen Spinell-Gitter die X^{2+} -Ionen an den Eckenpunkten 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 Aluminate 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 reduziert. 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* 1, 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. Burg*²⁾ mit schwerem Ammoniak kein Wasserstoff ausgetauscht wird. Die Boratome sind in der Diboran-Molekel vielmehr durch quantenmechanische Austauschkräfte gebunden, gemäß dem Schema:



Monomer tritt das Borin BH_3 in den Verbindungen auf, in denen innermolekulare Valenzabsättigung durch Beteiligung mesomerer Resonanzstrukturen mit Edelgas-Konfiguration möglich ist. Hierzu gehören die Stickstoff-Derivate des Typs $BH_2(NR_2)$ und $BH(NR_2)_2$ ($R = CH_3$ und C_2H_5). Diboran setzt sich bei 180–200° quantitativ mit HNR_2 unter H_2 -Entwicklung um: $H_2B + HNR_2 \rightarrow BH_2NR_2 + H_2$. Das entstehende Alkylamino-Derivat des Monoborins dimerisiert sich bei Zimmertemperatur:



Es bildet eine gut kristallisierte 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 H_2 . Mit Ammoniak entsteht hochpolymeres Aminoborin ($\dots BH_2-NH_2 \dots BH_2-NH_2 \dots$), das beim Erhitzen unter H_2 -Abspaltung in borstickstoff-ähnliche Verbindungen übergeht. Aminoborin ist isomer 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) Mit NH_3 -Gas werden die Metallhydroxyde in stark adsorbierender

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 269 [1949], 53, 434 [1940], Beiheft 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⁾:

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

c_a, c_b = Ionenkonzentrationen, Ka/b = Proportionalitätskonstante, $r_3 > r_2 > r_1$. Die Berechnung beruht darauf, daß die Metallzonen nie 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-Thiobarbitursäure mit 2-Aminopyrimidinen und 2-Methylpyrimidinen (sowie ihren Sulfanilamido- und Acetylsulfamido-Derivaten) gibt. Zur qualitativen Prüfung wird die zu untersuchende Substanz mit Thiobarbitursäure in Eisessig erhitzt. Die quantitative Bestimmung erfolgt mit 1-proz. Lösung von Na-Thiobarbitat, die mit Citratpuffer auf pH 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 Spektrophotometer 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 m μ und folgt dem Beer-Lambertsehen Gesetz sehr weitgehend. (*Anal. Chemistry* 20, 1150 [1948]). — J. (525)

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 Bezugs- und Anzeige-Elektrode dienen einfache Antimon-Stab-Elektroden. Titrimittel: 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, entsprechen 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. (*Analyt. Chemistry* 20, 784/88 [1948]). — J. (467)

α - β -ungesättigte Aldehyde werden mit m-Phenylendiamin 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 Schiff'schen Basen folgen dem Beerschen Gesetz bis zu hohen Konzentrationen. Die Kondensation tritt, wenn überhaupt, meist schon bei Zimmertemperatur, stets aber bei 60–65° in 15 min ein. Das Reagens besteht aus einer Lösung von je 2,5 g m-Phenylendiaminhydrochlorid 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, 922/24 [1948]). — J. (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 $SeCl_4$, das sich dann mit der organischen Verbindung umsetzt. Aus diesen können dann weitere Derivate gewonnen werden. Aus 1,2-Dichloräthylen entsteht β, β' -Tetrachlor- α, α' -dichlor-diäthylselenid $Se(CHCl \cdot CHCl)_2$, aus Vinylchlorid β -Dichlor-äthylselenchlorid $Cl_2CH \cdot CH_2SeCl$ neben β, β' -Tetrachlordiäthylselenid $Se(CH_2 \cdot CHCl)_2$. (*Z. anorg. Chem.* 256, 75 [1947]). — J. (380)

Die cyclisierende Dehydrierung von n-Heptan zu Toluol verläuft bekanntlich über ein Hepten. Zur Aufklärung, ob 1,6- oder 2,7-Ringschluß des Hepten-1 stattfindet, führten *R. W. Wheatcroft*, *B. M. Tolbert* und *R. E. Powell* ¹⁴C aus ¹⁴CO₂ in 1-Stellung in Hepten-1 ein. Abbauversuche an dem durch Katalyse an $Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$ gewonnenen Toluol zeigen, daß ¹⁴C zu 65% und mehr in den Ring eintritt. Noch weniger ¹⁴C 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. (539)

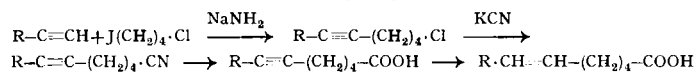
Natriumhydrid — jetzt in den USA im Handel — läßt sich nach *N. Green* und *F. B. La Forge* an Stelle von metallischem Natrium oder Natriumalkoholat zu Kondensationen und anderen Reaktionen verwenden. Da das Handelsprodukt grobkörnig ist, beginnt die Reaktion oft nicht spontan.

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 zutropft wird, das Reaktionsgemisch zerkleinern, so daß stets frische Oberflächen entstehen. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 2287/89 [1948]). — J. (534)

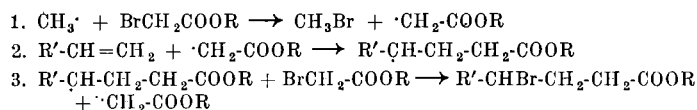
Die Kondensation von Acetylen mit Ammoniak wurde von R. S. Hamner und S. Swann jr. untersucht, in der Hoffnung zu Pyridin oder dessen Derivaten zu gelangen. Das Endprodukt war aber Acetonitril, das in 75–85%iger Reinheit mit Ausbeuten bis zu 60% in stark exothermer Reaktion erhalten wurde. Die Kondensation konnte nicht durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst werden. Die höchsten Ausbeuten wurden erhalten beim Überleiten des Gasgemisches im Molverhältnis Acetylen: Ammoniak = 1:1 über ZnCl₂-haltige Katalysatoren bei 440–550°. Die optimale Konzentration bei 510° ist 40 Mol% ZnCl₂. Die Reaktion verläuft über einen Zink-Ammin-Komplex, der bei 430° noch stabil ist. (Ind. Engng. Chem. 41, 325/31 [1949]). — J. (546)

Ungesättigte Fettsäuren aus Acetylen-Derivaten und Alkylhalogeniden 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 CO₂ und CH₃-Radikal, das nun folgende Reaktionskette einleitet:



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° beginnt sich das Peroxyd zu zersetzen. Lebhaft wird diese Zersetzung bei 100°, jedoch trat keine Detonation auf. Der Zerfall wird beschleunigt durch FeSO₄ und NaOH. Dabei bildet sich Butyrolacton (II) nach Tetrahydrofuranperoxyd ist ein sehr wirksamer Polymerisationskatalysator für Styrol und Methacrylate. (Nature [London] 162, 153 [1948]). — J. (544)

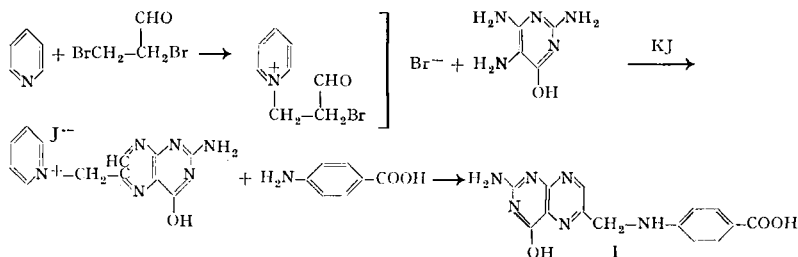
Über Diels-Alder-artige Reaktionen des Formaldehyds berichtet Th. L. Gresham in St. Louis auf der Tagung der Amer. Chem. Soc. im Sept. 1948. Formaldehyd gibt mit 2-Methyl-1,3-pentadien 2,4-Dimethyl-5,6-dihydro-[1,2-pyran] in 61,2% Ausbeute. Ungewöhnlich ist die Reaktion mit Acrylnitril, wobei das Triazin entsteht, welches beim Erhitzen ein unlösliches und unbrennbares Polymerisat bildet. (21 L.). — Bo. (519)

Gebundenen Coniferylaldehyd als Bestandteil des Lignins wiesen K. Adler und L. Ellmer nach auf Grund der Absorptionskurven der mit Phloroglucin-HCl und p-Aminobenzoesäure 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)

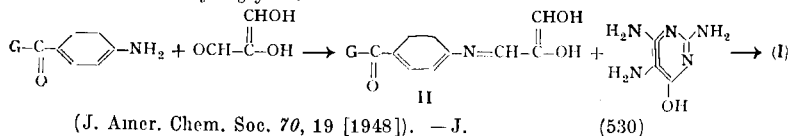
Über Synthesen der Folinsäuren berichtet B. L. Hutchings (vgl. auch dieses Heft S. 329). Die Folinsäure und ihre Verwandten unterscheiden sich nur durch die Zahl der peptidartig mit dem Pteroyl-Rest (I) verknüpften Glutaminsäure-Reste. Zur Synthese wird Triamino-oxypyrimidin und α, β-Dibrom-propionaldehyd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

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

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

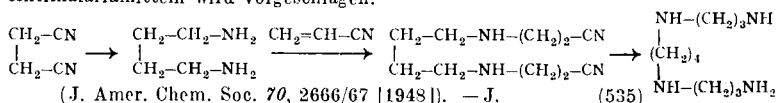


Die Pteridinium-Verbindung wird mit p-Aminobenzoesäure bzw. Aminobenzoyl-Glutaminsäure zu (I) und Folinsäure verknüpft. Weiterer Anwendung fähig ist die Kondensation von Reduktion (= 2,3-Dioxy-acrolein) mit p-Aminobenzoyl-Glutaminsäure und anschließend mit Triamino-oxypyrimidin in heißem Äthylenglykol:



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 mμ und die SbCl₃-Reaktion. Das Konzentrat konnte nicht kristallisiert werden und wurde deshalb mit Phenylazo-benzoylchlorid in Methylenchlorid/Pyridin verestert und der kristallisierende Ester durch Chromatographie gereinigt. Seine Formel ist C₃₆H₄₈N₂O₂, Fp. 76–77°. Verseifung des reinen Esters unter Stickstoff ergab quantitativ reines Vitamin A₂ als nicht kristallisiertes 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 Karrersehen 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 (Tetramethylethylendiamin) hydriert und an dieses Acrylnitril zu N,N'-bis (2-cyanäthyl)-putrescin angelagert. Katalytische Hydrierung führt zu Spermin, das als salzsaures Salz in 51% Ausbeute, auf Putrescin berechnet anfällt. Seine Verwendung bei der Darstellung von Antimalariamitteln wird vorgeschlagen.

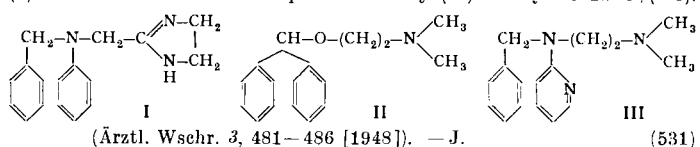


11-Dehydroprogesteron wurde erhalten von Ch. Meystre, E. Tscopp und A. Wettstein durch Abbau der Seitenkette der Desoxycholsäure nach der N-Brom-succinimid-Methode. Man gelangt dadurch relativ leicht zum 12 α-Acetoxy-pregnan-3-20-dion. Dies wurde in Stellung 4 bromiert und durch HBr-Abspaltung in das 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 Xylol abgespalten. Das so gewonnene 11-Dehydroprogesteron (Fp 177–179°) besitzt eine starke UV-Bande bei 2380 Å.

Es zeigt am Kaninchen eine 3mal 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. (479)

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)

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).



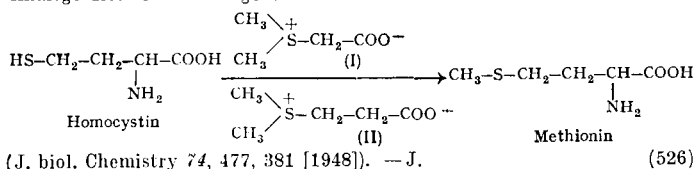
Die Beziehungen zwischen Antikörper und Antigen. Die bisher nicht befriedigend gelöste Frage, wie der lebende Körper es fertigbringt, auf das Eindringen eines organischen Giftstoffes durch Bildung eines spezifischen Gegen-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 341 [1948].

giftes 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-Molekel 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-Molekel. Daneben existieren mehrere etwa gleich stabile Faltungsmöglichkeiten, entsprechend den verschiedenen Antikörpern, die das γ -Globulin zu bilden imstande ist. Welche γ -Globulin-Molekelform 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-Molekel weitgehend der Oberfläche des Antigens anpaßt, und an Stelle der normalgefalteten Molekel 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 Antigenmolekel verbinden. Da auch diese wieder mehrere Antikörper anziehen, bildet sich ein „Fachwerk“, die Flüssigkeit gerinnt. Wenn das injizierte Antigen sich nur jeweils mit einer Antikörpermolekel verbinden kann, tritt keine Gerinnung ein. Trotzdem läßt sich die Molekel-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 Molekelgrößen nur um 1–2 Å differieren. Ein besonderer Erfolg der angeführten Theorie liegt in der Tatsache, daß man mit ihrer Hilfe durch serologische Untersuchungen die Struktur einfacher organischer Molekeln bestimmen kann. Somit wird also die spezifische Wirkung der Antikörper auf bekannte Nachwirkungsercheinungen 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 der Mutation, erschöpfend zu erklären. — (Endavour 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 vermehren 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 bedürftig 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 fastigiata* von *Challenger* und *Simpson* isolierte Dimethyl-propiothetin (II), nach Untersuchungen von *V. du Vigneaud* und Mitarb. Methionin-freie 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. Isliker* und *I. Abelin* in Form eines diiodtyrosin-haltigen und eines thyroxin-haltigen Polypeptids fermentativ. Im Kaulquappen-Test besitzen diese Stoffe je nach der Darstellung die 2300 bis 10000-fache Wirkung des Diiodtyrosins, 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 Diiodtyrosin-Polypeptid wirkt offenbar als Regulator des Thy-

roxin-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 H_2 -Atmosphären auf 250–400° erhalten. *R. L. Green* und *K. B. Blodgett* schlossen aus ihren Untersuchungen, daß z. B. bei geringem Bleioxyd-Gehalt das SiO_2 -Netzwerk der Bleisilicatgläser Blei-Ionen fester zu halten vermag als bei höherem Bleioxyd-Gehalt; das Bleioxyd schwächt also das Netzwerk. Wismut- oder Antimonoxyd-Zugaben an Bleigläsern erhöhen die Leitfähigkeit, die auf eine Oberflächenschicht von weniger als 0,025 mm beschränkt ist, stärker als zu erwarten. Alkali-Ionen und Borsäureanhydrid 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. $Al_2O_3 + SiO_2$ 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 Al_2O_3/SiO_2 , so erfolgt bei 350° der Austausch (Aktivierungsenergie 13 Kcal), also weit unterhalb der Temperatur, bei der die instabileren höheren Kohlenwasserstoffe ge-crackt 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 Erwärmen umgesetzt, wobei Zusatz von wenig Benzaldehyd zweckmäßig ist, da damit und mit $AlCl_3$ besonders wirksame äther- bzw. furturol-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 Aleian-Blau-Farbstoffe (Cu-Phthalocyanine) erhalten ihre Löslichkeit durch eine über eine Methylen-Gruppe verbundene auxochrome Molekelanordnung. Zur Herstellung der Methylen-Derivate von Cu-Phthalocyanin 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 C_5H_5N oder $N(C_2H_5)_3$, mit Alkalisalzen von Mercaptanen — die mit Dimethylsulfat oder *p*-Toluolsulfonat in ternäre Sulfoniumsalze überführt werden können — oder mit einfachen und substituierten Thioharnstoffen. Die Aleian-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 Farbkomponente und auxochromer Gruppe auch bei anderen Farbstoff-Gruppen erfolgreich sein. (*Research* 1, 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 Modellschubstanzen 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. 488) vergoren. *Hansenula* verarbeitet nur d-Xylose, *Candida* vergärt sowohl d-Xylose, wie l-Arabinose vollständig. Nach den Kupferzahlen nach *Somogyi*¹⁾ 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 H_2SO_4 gewonnen. Das Hydrolysat wurde mit $Ba(OH)_2$ neutralisiert, eingedampft und die uronsäure-freien Zucker durch absol. Alkohol aus dem Eindampfrückstand isoliert. (*Anal. Chemistry* 20, 876/77 [1948]). — J. (445)

¹⁾ *J. biol. Chemistry*, 160, 61 [1945].