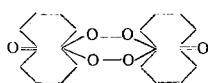


Auch das von W. Hückel dargestellte Produkt der Ozonisierung von 9,10-Oktalin



ist kein wahres Ozonid etwa der Formel sondern ein dimeres Peroxyd mit der folgenden Struktur



Dagegen ergab eine Nachprüfung der Formel des trimeren Acetonperoxyds deren Richtigkeit. Es konnten eine Reihe analoger cyclischer Peroxyde mit 9-Ring dargestellt werden.

G. HESSE, Freiburg: Ein Wirkstoff als Ursache der Monophagie des Kartoffelkäfers.

Der Kartoffelkäfer nimmt außer den Blättern der gewöhnlichen Kartoffel (*Solanum tuberosum*) nur noch das Lau' einiger weniger (*Solanaceen*) als Nahrung an. Es wurde gezeigt, daß Pressäfte oder Destillate aus Kartoffelblättern ihn veranlassen, auch anderes Material zu fressen. Aus dem Destillat konnten Derivate des Acetaldehyds isoliert werden. Dieser hat in Konzentrationen  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  g/l eine ausgesprochene Lockwirkung. Formaldehyd, Propionaldehyd und Aceton sind unwirksam. Die Wildkartoffel *Solanum chacoense*, die nicht befressen wird, enthält keiner Aldehyd; nach Infiltration mit Wirkstoff-Lösung werden auch ihre Plätter angenommen. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Bo [VB 107]

### Münchener Chemische Gesellschaft

12. Mai 1949 in der Technischen Hochschule, München

F. SEEL, München: Über eine neuartige Anwendung des Massenwirkungsgesetzes.

Vortr. berichtete über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (MWG) in einer logarithmierten Form, welche gewisse Vorteile gegenüber der üblichen Formulierung bietet. Durch die Beziehungen  $p = -\log K$  und  $q = -\log [R]$  wurden die negativen Logarithmen  $p$  der Gleichgewichtskonstanten  $K$  als „Gleichgewichts-Exponenten“ und die negativen Logarithmen  $q$  der Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer  $R$  als „Aktivitäts-Exponenten“ definiert. Mit diesen Festsetzungen lautet die logarithmierte Form des MWG:  $p + \Sigma^* vq = 0$ .  $v$  bedeutet dabei die Molzahlen der Reaktionsteilnehmer in der chemischen Gleichung und das Zeichen  $*$ , daß bei der Summenbildung der Aktivitäts-Exponenten die auf der linken Seite der chemischen Gleichung stehenden Stoffe mit positivem und die auf der rechten Seite stehenden mit negativem Vorzeichen einzutragen sind.

<sup>a)</sup> Liebigs Ann. Chem. 564, 9 [1949].

## Rundschau

Pläne und Veröffentlichungen der Internationalen Chemie Union. Nach einem Rundschreiben der International Union of Chemistry wird vom 6.–10. Sept. 1949 in Amsterdam die XV. Konferenz stattfinden. Der Ausschuß für Thermochemie wird über folgende Themen diskutieren: die Verbrennungswärme reiner Benzosäure unter Standardbedingungen in der kalorimetrischen Bombe, die Bestimmung der Verbrennungswärme S-haltiger und Cl-haltiger Verbindungen, physikochemische Symbole und Bezeichnungen, Fundamentalkonstanten und physikochemische Standardwerte in der Thermochemie. — Der Ausschuß für Nomenklatur in der anorganischen Chemie wird u. a. über den Namen des Elementes 61 entscheiden, da man sich in USA bisher weder auf die Bezeichnung Promethium noch Cycloneum einigen konnte. — Ähnliche Probleme stehen in der Biochemie zur Diskussion, nämlich die Nomenklatur von Aminosäuren (H. B. Vickery), von Steroiden (B. Riegel) und von Vitaminen (P. Karrer). — Ein vereinigter Kreis für Fragen der Kernchemie aus 6 Mitgliedern der Chemie- und 6 der Physik-Union, wurde schon gegründet, seine Mitglieder sollen in Amsterdam ernannt werden. — Im September 1948 kam ein neuer Band der „Selected Tables on Nuclear Physics“ heraus. In Vorbereitung sind „Spektren zweiatomiger Moleküle“, „Magnetismus“, „Rotatory Power“, — Mit Widerstandsthermometern sollen auf  $1/1000$  Grad genau von Rossini und Wickers die Abkühlungskurven von Flüssigkeiten sowie die Siedepunkte verschiedener Fraktionen in einem Swietoslawski-Ebulliometer bestimmt werden. Bei festen Stoffen soll als zweite Methode die Verbrennungswärme (von Becker) auf  $1/10000$  Grad genau ermittelt werden. — In Französisch, Englisch und Deutsch wurde der dritte Bericht der „Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale“, von Cl. Duvau herausgegeben, der die zwischen 1937 und 1947 entwickelten neuen Reaktanden anführt. Von dem zweiten Bericht, der 1945 veröffentlicht wurde, kam kürzlich unter dem Titel „Reagents for Qualitative and Inorganic Analysis“ die englische Übersetzung heraus. Gegenwärtig wird ein Bericht über organische Substanzen zusammengestellt. Charlot empfahl außerdem eine Liste über die Beständigkeit von Verbindungen in Lösungen. — Die Abteilung für Fettchemie hat 1948 „Methods Unificées pour l'Analyse des Matières Grasses“ veröffentlicht. (Chem. a. Ind. 12, 3. 1949). — W. (583)

Eine „Atom-Uhr“ wurde von H. Lyon vom U. S. National Bureau of Standards entwickelt. Ihr liegen die konstanten natürlichen Schwingungen der  $\text{NH}_3$ -Molekül im Mikrowellenbereich zugrunde. Sie soll mit einer Zeit-Konstanz von  $1:10^7$  arbeiten, während theoretische Erwägungen je nach der Art des Atomsystems und der verwendeten Spektrallinie sogar eine Genauigkeit von  $10^8$  bis  $10^{10}$  erwarten lassen. Außer der Verwendung

setzen sind. Aus  $F = MRT (p + \Sigma^* vq)^7$  ergibt sich, daß  $p$  und  $q$  Maßzahlen für die Änderung der freien Energie  $F$  bei einer chemischen Reaktion sind. Zur Kennzeichnung des Ausmaßes, welches eine chemische Reaktion annehmen kann, wurde die Begriffsbildung des „Reaktionsgrades“ vorgeschlagen. Vorr. versteht darunter den Anteil  $\alpha$  eines reagierenden Stoffes, welcher umgesetzt wird. Zwischen  $\alpha$  und  $K$  bzw.  $p$  bestehen Zusammenhänge, welche für die einzelnen Reaktionstypen verschieden sind. Eine systematische Betrachtung der Stoffumwandlungen in wässrigen Systemen zeigte, daß man sämtliche derartige Reaktionen als Kombinationen einfacher Teilvergänge darstellen kann, welche als Lösungsvorgänge und Fallungen (bzw. Entbindung von Gasen), Komplexeaktionen, Protonen-Übertragungen (Säure-Base-Reaktionen) und Elektronenübergänge (Oxidationen und Reduktionen) zu kennzeichnen sind. Besonders vorteilhaft erweist sich, daß der Gleichgewichts-Exponent einer Reaktionskombination einfach die Summe der Gleichgewichts-Exponenten der Teilvergänge nach Maßgabe ihrer Beteiligung darstellt. Nachdem die Gleichgewichts-Exponenten vieler der charakterisierten Einzelvorgänge bekannt sind, kann man so bequem auf den Verlauf einer zusammengesetzten Reaktion schließen. Um auch Reduktions- und Oxydationsvorgänge mit anderen Reaktionen kombinieren zu können, wurde der Begriff des „Redox-Exponenten“ eingeführt, welcher durch den Ausdruck  $p_R = \frac{nF}{MRT} E_0$  definiert ist, wenn  $E_0$  das Normalpotential des Redoxsystems  $\text{Red} \rightleftharpoons n e + \text{Ox}$  ist.  $p_R$  hat die Bedeutung des Gleichgewichts-Exponenten für die Elektronenübertragung an das Wasserstoff-Ion:  $\text{Red} + n \text{H}^+ \rightarrow \text{Ox} + \frac{n}{2} \text{H}_2$ . Die Leistungsfähigkeit der neuartigen Anwendung des MWG wurde an zahlreichen Beispielen aufgezeigt. Die Ermittlung des Gleichgewichts-Exponenten für den Vorgang des „Aufschlusses“ von Quecksilbersulfid mit Zink und Mineralsäure gestaltet sich z. B. folgendermaßen:

$(\text{HgS})$	$\rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$p = 52,4$ Lösung
$\text{Hg}^{2+}$	$+ 2 e \rightarrow (\text{Hg})$	$-29,4$ Reduktion
	$(\text{Zn}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e$	$-26,4$ Oxydation
$\text{S}^{2-}$	$+ \text{OH}_3^+ \rightarrow \text{SH}^- + \text{OH}_2$	$-14,9$ Protonen-
$\text{SH}^-$	$+ \text{OH}_3^+ \rightarrow \text{SH}_2 + \text{OH}_2$	$-6,9$ Übergänge
	$\text{SH}_2 \rightarrow (\text{SH}_3)$	$-1,0$ Gasenbindung
$(\text{HgS}) + (\text{Zn}) + 2 \text{OH}_3^+$	$\rightarrow (\text{Hg}) + \text{Zn}^{2+} + (\text{H}_2\text{S}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	$p = -26,2$ $K = 6,10^{-26,2}$

(Es ist hier die vom Vortr. vorgeschlagene Symbolisierung angewandt, nach welcher heterogene Reaktionsteilnehmer durch runde Klammern ( ) besonders hervorgehoben werden). Die Anwendung der logarithmierten Form des MWG ergibt mit der Berücksichtigung, daß die Aktivitäten fester Stoffe nach der Definition der Gleichgewichtskonstanten 1 sind ( $q = 0$ ), und mit dem Symbol  $r$  für den negativen Logarithmus des Gasdruckes:  $p + 2 p_H - q_{\text{Zn}}^{2+} - r_{\text{H}_2\text{S}} = 0$  ( $q_{\text{OH}_3^+} = p_H$ ). — S. [VB 102]

<sup>a)</sup> M = Modul der dekadischen Logarithmen.

als Zeit-Normale ist die Entwicklung der neuen Mikrowellen-Technik auch insofern von Bedeutung, als eine Spektralanalyse nun auch in diesem Wellenlängenbereich vorgenommen werden kann, in dem die Rotationsfrequenzen der größeren und schwereren Moleküle liegen müssen. (Chem. Trade J. 124, 298 [1949]). — W. (582)

Bleiselenid-Photozellschichten haben C. I. Milner und B. N. Watt chemisch hergestellt. Zunächst wird eine Schicht Bleisulfid auf den Boden der Zelle gelegt, um als Grundsicht für das Aufwachsen der mikrokristallinen Bleiselenid-Schicht zu dienen. Man taucht hierzu das Stück kurz in ein Bleiacetat-Thioharnstoff-Bad, das allmählich stark alkalisch gemacht wird. Anschließend wird auf die gleiche Weise die Bleiselenid-Schicht aus einem Bleiacetat-Selenoharnstoff-Bad niedergeschlagen, was im allgemein etwa 1 h dauert. Anschließend wird die Schicht teilweise Oxydation durch 15 min langes Erhitzen auf  $300^\circ$  unterworfen. Die Zellen zeigen bei niederen Temperaturen eine höhere Empfindlichkeit als die durch Aufdampfen der Schicht gewonnenen. (Nature [London] 163, 322 [1949]). — W. (540)

Eine Lithium-Bestimmung in Gesteinen durch Destillation beschreibt Mary H. Fletcher. Die Probe (1,0 g) wird mit einem  $\text{CaCO}_3/\text{CaO}$ -Gemisch (2,9 g + 0,56 g) 30 min bei  $1200^\circ$  in einem Platin-Rhodium-Rohr gesintert. Die flüchtigen Chloride, hauptsächlich Alkalichloride und maximal 5–20 mg  $\text{CaO}$  und Spuren anderer Elemente, werden in einer Pyrex-Vorlage aufgefangen, in verdünnter  $\text{HCl}$  gelöst und einer der üblichen Analysenmethoden unterworfen. Im Gesteinsrückstand befinden sich höchstens noch 0,0005 % Li. Der durchschnittliche Fehler der Beleganalysen beträgt  $\pm 1,1\%$  (Anal. Chemistry 21, 173/75 [1949]). — J. (557)

Die chromatographische Trennung von Platinmetallen haben G. M. Schwab und A. N. Ghosh weiter ausgebaut<sup>1)</sup>. Die Chromatographie erfolgte aus Chlorid-Lösungen auf der basischen Aluminiumoxydsäule. Die Metalle Ir, Pt, Pd und Rh werden wie angegeben adsorbiert; Ruthenium gab nach längerem Altera keine Trennung mehr, während die Iridiumchlorid-Lösungen erst nach Tagen chromatographierbar wurden (vermutlich Hydrolyse und Wertigkeitswechsel). Während andere Metalle chromatographisch leicht abgetrennt werden können, verursacht Eisen große Komplikationen, vermutlich durch Komplexbildung. Die Zonen wurden durch Farbvergleiche bestimmt und der Farbvergleich durch röntgenographische Bestimmung der Gitterkonstanten der aus den Eluaten erhaltenen Metalle gesichert. (Z. anorg. Chem. 258, 323/331 [1949]). — Bo. (576)

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 50, 546 [1937]; 52, 389 [1939]; 53, 39 [1940].

**Das Chrom-II-Oxyd** war bisher noch nicht bekannt. Durch Erhitzen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Natriumfluorid unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre auf  $1050^\circ$  wurde es von *H. Lux* und *E. Proeschel* mit 0,5% Ausbeute erhalten. Die Verbindung ist rotgefärbt und kristallisiert zuweilen in wohl ausgebildeten hexagonalen, bis 0,1 mm großen Plättchen. (Z. anorg. Chem. 257, 73/78 [1949]). — J. (587)

**Äußerst dünne Metallfilme** lassen sich nach *N. Hast* durch Verdampfen des Metalls, z. B. Aluminium oder Beryllium auf Filme von Celluloseestern oder Acrylestern herstellen. Die Trägerfilme werden dann weggelöst, wobei die Celluloseester jedoch zuweilen nicht vollständig löslich sind. Die günstigsten Ergebnisse wurden nun erhalten beim Niederschlagen des Dampfes auf dünne Schichten von wasserfreiem Glycerin, das auf Glasplatten aufgestrichen ist. Das Glycerin wird mit destilliertem Wasser entfernt, die Metallfolie schwimmt dann auf der Wasseroberfläche und kann mit flachen Netzen aus Kupfer, Platin oder anderen Metallen aufgenommen werden. So ließen sich bis zu  $3 \text{ cm}^2$  große Folien herstellen, die sich für elektronenoptische Untersuchungen eignen. Quecksilberoberflächen sind ebenfalls geeignet zur Erzeugung von Aluminiumfolien, da merkwürdigweise Amalgambildung nicht eintritt. Beryllium-Dämpfe sind äußerst giftig; bei der Herstellung der Beryllium-Filme ist also mit größter Vorsicht zu verfahren. (Nature [London] 162, 892/93 [1948]). — J. (542)

**Die Magnesium-Bestimmung in Aluminium-Legierungen** gelingt nach **P. Urech, P. Müller und R. Sulzberger** mittels Hochvakuumdestillation. Aus jeder magnesium-haltigen Aluminiumlegierung kann das Magnesium bei  $800^{\circ}$  und  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  mm Hg binnen 30 min bis  $1\frac{1}{2}$  h je nach der Größe der Einwaage und der Apparatur quantitativ abdestilliert werden. Der Gehalt wird aus der Gewichtsdifferenz bestimmt. Die Methode ist äußerst genau, vorausgesetzt, daß außer Magnesium keine anderen flüchtigen Metalle (Zn) zugegen sind. Bei magnesium-haltigen Legierungen mit 0,2 bis 10% Magnesium beträgt die Streuung der Analysenwerte 0,01 bis 0,02%. Die Apparatur besteht aus einem Elektroofen, in dem ein Mehrfach-Tiegel für 19 Bestimmungen aus Graphit erhitzt wird. Die Dämpfe werden an einem Kühlzapfen niedergeschlagen. Das Vakuum wird mit einer Quecksilberdiffusionspumpe erzeugt. In 8 h können 3 Destillationen = 57 Bestimmungen von einem Mann ausgeführt werden. (Helv. Chim. Acta 32, 371/77 [1949]). — J. (550)

Die Ultrarotspektroskopie wäßriger Lösungen ist technisch schwierig. Hinzu kommt, daß Wasser bei  $3300$ ,  $1640$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  Absorptionsbanden besitzt, von denen besonders die bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  in dem Frequenzgebiet der Doppelbindungen  $C = X$  liegt ( $X = C, O, N$ ), so daß z. B. auch organische Säuren nicht aufgenommen werden konnten. R. C. Gore, R. B. Bowring und E. Petersen untersuchten daher Lösungen verschiedener organischer Säuren und ihrer Salze nicht nur in  $H_2O$ , sondern auch in  $D_2O$ , in dem sich die Frequenz  $3300$  nach  $2500\text{ cm}^{-1}$  und die Frequenz  $1640$  auf  $1210\text{ cm}^{-1}$  verschiebt. An der nun beobachtbaren Beeinflussung der  $C = O$ -Frequenz, die für die Gruppe  $-COO^-$  zwischen  $1590$  und  $1610\text{ cm}^{-1}$  und für die Gruppe  $-COOH$  bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  liegt, konnten Untersuchungen über den H- und D-Austausch in der Carboxyl-Gruppe, die Gleichgewichtskonstante der Ionisierung organischer Säuren in Abhängigkeit von dem  $pH$ , die verschiedenen Zustände von Aminosäuren (kationoid, anionoid, dipolar) und über die qualitative und quantitative Analyse dieser Verbindungen in wäßriger Lösung durchgeführt werden. (Anal. Chemistry 21, 382 [1949]).

Einige Olefine isomerisieren an Silicagel bereits bei Raumtemperatur. Diese Beobachtung von *W. S. Gallaway* und *M. J. Murray* ist wichtig für die quantitative Analyse von Olefinen durch Adsorptionsanalyse. 2-Äthyl-1-hexen isomerisiert sich bei 25° zu 80% in das 2-Äthyl-2-hexen. 2,4,4-Trimethyl-1-penten zu 20% in 2,4,4-Trimethyl-2-penten. Die Zusammensetzung der Endprodukte entspricht dem thermodynamischen Gleichgewicht und kann sich auch von dem anderen Isomeren aus über Silicagel einstellen. Ebenso werden Olefine des Typs  $RR'C=CH_2$  aus der Erdöleraffaktion isomerisiert, nicht aber Hexen-1. Bei Abkühlung der Adsorptionskolonne auf -20° wird keine Isomerisierung mehr beobachtet. Die Analysen wurden durch Messung der Infrarotsorption ausgeführt. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 2584/86 [1948]). — J. (590).

**Ein mikrochemischer Schwefel-Nachweis in organischen Verbindungen**  
wird von *G. Bussmann* mitgeteilt. Ca. 0,5 mg Substanz werden in einer Schmelzpunktspipette durch Erhitzen mit einem Gemisch von Kaliumcarbonat und Magnesium reduziert. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung in einer Filterkapillare aufgesaugt und der  $H_2S$  auf Bleipapier nachgewiesen. Bei mittleren Schwefelgehalten ( $\sim 10\%$  S) kann bis zu  $1\gamma$  S erfaßt werden, bei niedrigen Gehalten gelingt der Nachweis dieser Spuren bis zu 0,5% S in 3–5 mg Substanz, das sind  $15-25\gamma$  S. (*Helv. Chim. Acta* 32, 235/38 [1949]). — J. (551)

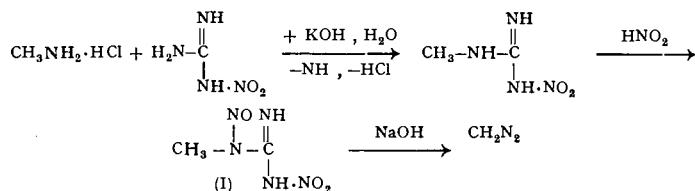
Eine Stickstoffbestimmung ohne Destillation beschreibt *E. Kröller*. Sie beruht auf dem *Keldahl*-Verfahren, doch werden das entstehende Ammoniak mit Formaldehyd zu Hexamethylentetramin umgesetzt und titriert und Fehlermöglichkeiten umgangen.

2 g Substanz werden mit 20 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und einigen Krystallen SeO<sub>2</sub> ca. 30 min aufgeschlossen. Nach dem Erkalten wird mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und quantitativ in einen 200 cm<sup>3</sup>-Mefkolben übergeführt. Nach Zusatz von Tashiro-Indikator wird mit 30%iger NaOH bis zum Umschlagspunkt versetzt und zu der Flüssigkeit nach dem Abkühlen 10 cm<sup>3</sup> 5%ige FeCl<sub>3</sub>-Lösung gegeben und kräftig durchgeschüttelt. Dann wird zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. 100 cm<sup>3</sup> des Filtrates werden gegen Phenolphthalein neutralisiert, 10 cm<sup>3</sup> reines Formalin zugegeben und mit n/10 NaOH titriert; 1 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH = 1,4 mg N. Die angegebenen Werte stimmen gut mit nach Kjeldahl erhaltenen über-ein (Dtsch. Lebensm. Rdsch. 44, 30 [1948]). — J. (570)

Die Bestimmung organischer Iso-Cyanate und Iso-Thiocyanate nach S. *Siggia* und J. G. *Hanna* beruht auf der Reaktion von überschüssigem Mono-n-Butylamin in Dioxan und acidimetrische Titration des übrigbleibenden Amins. Butylamin ist besonders geeignet, da es genügend rasch (innerhalb höchstens 45 min.) reagiert und einen relativ geringen Dampfdruck besitzt. Zudem sind aliphatische Amine leichter zu titrieren als aromatische. Der Fehler beträgt weniger als  $\pm 0,4\%$ . Die Ausführung beansprucht ca 50 min, doch können zahlreiche Bestimmungen nebeneinander vorgenommen werden. (Anal., Chemistry 20, 1084 [1948]). — J. (569)

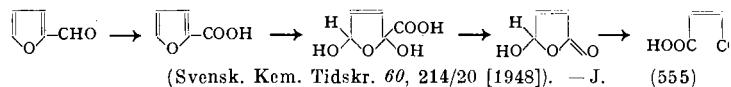
Pentaphenylphosphor durch Umsetzung von Tetraphenyl-phosphonium-jodid mit Phenyl-lithium wurde erstmalig von G. Wittig und M. Riebner aus Cyclohexan-Lösung in farblosen, durchsichtigen Krystallen vom Fp 124° erhalten. Mit HJ entsteht wieder Tetraphenyl-phosphonium-jodid. Beim Schmelzen des  $(C_6H_5)_4P$  tritt Zersetzung ein. Es spalten sich zunächst Phenylradikale ab, die den übrigen Phenyl-Resten Wasserstoff entziehen, so daß sich Benzol bildet. Diese Reaktion konnte insbes. durch Polymerisationsversuche mit Styrol bestätigt werden. Bildung von Triphenylphosphin und Diphenyl konnte nicht nachgewiesen werden. (Naturwiss. 35, 345 [1948]). — Bo. (538)

Diazomethan aus N-Methyl-N-nitroso-N'-nitroguanidin (I) wird nach A. Mekay mit 70proz. Ausbeute dargestellt, in dem dieses mit wäßriger Natronlauge zersetzt wird. (I) wird wie folgt gewonnen:

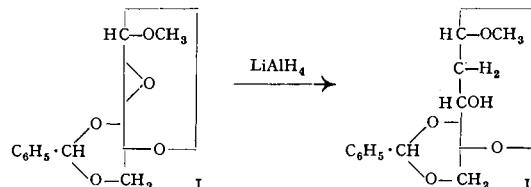


(I) ist im Dunkeln monatelang haltbar. Hierin besteht der Hauptvorteil vor dem bisher meist verwendeten recht instabilen Nitroso-methylurethan. Auch andere aliphatische Diazoverbindungen können auf analoge Weise hergestellt werden. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 1974/75, [1948]). — J. (564)

Bei der elektrolytischen Oxydation von Furfurol erhält man nach *N. Hallström* Maleinsäure:



**Lithiumaluminiumhydrid** hydriert Äthylenoxyde in guten Ausbeuten sterisch eindeutig. Derivate der d-Xylo-2-desoxyhexose (II) wurden von *H. Hauenstein* und *Th. Reichstein* auf diesem vereinfachten Weg dargestellt. Ausgangsmaterial war das 4,6-Benzal-2,3-anhydro- $\alpha$ -methyl-d-glucosid (1.5) (I), dessen Äthylenoxyd-Ring sich unter Erhaltung des Benzal-Restes mit  $\text{LiAlH}_4$  glatt hydrieren lässt. Die Ausbeute beträgt 90%. Nach *A. Plattner* lassen sich auch Äthylenoxyde der Ster n-Reihe mit  $\text{LiAlH}_4$  glatt spalten. Die Hydrierung verläuft in einigen Fällen sterisch anders, als mit Raney-Nickel oder Edelmetallen.



(*Helv. Chim. Acta* 32, 23 [1949]). — J. (571)

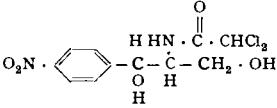
**Gasbrauderreger testet Aminosäuren und Vitamine.** Anwesenheit und Menge von Aminosäuren und Vitaminen kann nach *M. J. Boyd, M. A. Logan und A. A. Tytell* durch Wachstumsversuche mit *Clostridium perfringens* (*Welchii*) *BP6K*, einem Gasbrauderreger, ausgezeichnet erkannt werden. Der *Bacillus* wächst bei  $45^{\circ}$  in einem reduzierenden Medium binnen 16 h außerordentlich rasch, wo durch die Möglichkeit gegeben ist, 13 Aminosäuren und 4 Vitamine, die er unbedingt braucht, festzustellen. Zum vollständigen Wachstum müssen anwesend sein: Arginin, Cystein, Glutaminsäure, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Serin, Threonin, Tryptophan, Tyrosin, Valin, Riboflavin, Pyridoxal, Pantothenösäure. Aus Aminosäuren, Salzen und Vitaminen wird mit Glucose eine Stammlösung hergestellt, in die die Bakterien eingepfropft werden. Diese Stammkulturen lassen sich im Kühl schrank aufbewahren. Stark verdünnte Stammkulturen werden zur untersuchenden Lösung gegeben und das Wachstum mit und ohne weiterem Zusatz der fraglichen Aminosäuren beobachtet. Zur Mengenbestimmung der Aminosäuren versetzt man 5 ml der Stammlösung mit dem sauren oder alkalischen Hydrolysat in genau bemessenen Verdünnungen, füllt auf 10 ml auf und fügt 0,1 ml einer 0,2%igen Na-azid-Lösung hinzu. Das Gemisch wird 20 min im kochenden Wasserbad aufbewahrt, abgekühlt und beimpft. Die Kultur erfolgt im Brutschrank bei  $45^{\circ}$ . Nach 16 h wird die Dichte der Kultur photometrisch gemessen. Die Methode hat folgende Vorteile: 1) braucht nicht aseptisch gearbeitet zu werden, 2) werden die Ergebnisse in kurzer Zeit erhalten, 3) ist die Stannikultur (aseptisch!) etwa eine Woche haltbar, 4) läuft der Aminosäurebedarf von *Clostridium* dem der Ratte parallel, 5) werden die Substanzen nicht durch Hitze verändert. (J. biol. Chemistry 174, 1013, 1026 [1948]). — J. (562)

**Der Antipernicosa-Wirkstoff Vitamin B<sub>12</sub>**<sup>1)</sup> hat, wie *Folkers* mitteilt, ein Mol.-Gew. von  $1490 \pm 150$  und die Summenformel  $C_{54}-H_{82}-N_{14}O_1PCo$ , ist linksdrehend und zeigt Absorptionsmaxima bei 2780, 3610 und 5500 Å. Er stellt kein Peptid dar, wie früher angenommen wurde, da er bei der Hydrolyse keine  $\alpha$ -Aminosäuren liefert. Bei der Alkalischmelze entstehen Produkte, die mit p-Dimethylaminobenzaldehyd eine tiefrote Färbung ergeben, wie es für Pyrrole z. B. charakteristisch ist. (J. Amer. Chem. Soc. 71, 1854 [1949]). — *Wey.* (607)

Als Vitamin B<sub>14</sub> bezeichnen *E. R. Norris* und *J. J. Majnarich* eine Substanz, von der sie 33 mg aus 100 l menschlichen Harns isolierten.  $10^{-6} \gamma/cm^3$  der Verbindung, die C, H, O, N und P aber keinen Schwefel enthält, wirkten an Knochenmarkkulturen wie  $5 \gamma/cm^3$  Xanthopterin, Antagonistisch wirkt 2-Amino-4-oxy-7-methylpteridin. (Science [New York] 109, 31 [1949]). — *Bo.* (575)

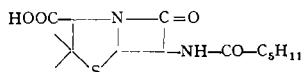
**Ein Flavonon aus dem Kernholz der Douglas-Fichte** wurde von *J. C. Pew* extrahiert. Es handelt sich um 3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavanon, welches zu 1–2% in der Trockensubstanz enthalten ist. Durch Oxydation entsteht Quercetin. Die 3-Oxyflavanone stehen in Beziehung zu den Antihämmorrhagics und dem Vitamin P. Sie sind daher pharmazeutisch interessant. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 3030/32 [1948]). — *J.* (591)

Über die Konstitution und Synthese von Chloromyctein (= Chloroamphenol) berichteten Chemiker der *Parke, Davis & Co.* auf der diesjährigen Tagung der Amer. Chem. Soc. in San Francisco. Das Antibiotikum, das bei Typhus und Rocky-Mountain-Fleckfieber wirksam ist, hat folgende Konstitution:



Am bemerkenswertesten ist, daß das Chloromyctein, das *d-threo*-2-Dichloracetamido-1-p-nitro-phenyl-1,3-propandiol, eine aromatische Nitro-Gruppe enthält und ein Derivat der Dichloressigsäure ist. Es wird bereits in technischem Maßstabe synthetisiert. Bei der ersten Synthese wurde  $\beta$ -Nitroäthanol mit Benzaldehyd zum 1-Phenyl-2-nitro-1,3-propandiol kondensiert, dessen Hydrierung das *d,l*-1-Phenyl-2-amino-1,3-propandiol ließ. Durch fraktionierte Krystallisation und Acetylierung zum *d,l*-Diacyl-1-phenyl-2-amino-1,3-propandiol konnte der zur *threo*-Reihe gehörige Anteil isoliert werden. Nach Acetylierung zum Triacetat mit Essigsäureanhydrid und Pyridin wurde mit rauchender Salpetersäure zum *d,l*-Triacetyl-1-p-nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol nitriert. Nach Abspaltung der Acetyl Reste durch Säurebehandlung wurde die Spaltung der *d,l*-Verbindung mit *d*-Camphensulfosäure vorgenommen. Die (-)-Base gab bei der Umsetzung mit Dichloressigsäuremethylester das mit der natürlichen Verbindung identische Chloromyctein. — Bei der technischen Synthese ging man von  $\alpha$ -Acylamino-acetophenon aus, das auf verschiedenen Wegen leicht zugänglich ist. Dieses wurde mit Formaldehyd zum  $\alpha$ -Acylamino- $\beta$ -oxy-propiophenon kondensiert. Katalytische Reduktion gab die 2 Racemate von 2-Acylamino-1-phenyl-1,3-propandiol. Die weitere Synthese verläuft wie oben angegeben. — *Wey.* (559)

**N-Ampicillin** wurde von *T. Leigh* durch Chromatographie aus den durch katalytische Hydrierung von  $\Delta^2$ -Pentenyl-Penicillin 1948 von *Heilbron* erhaltenen unreinen Produkt gewonnen.



(Nature [London] 163, 95/96 [1949]). — *J.* (593)

**Dimethylsulfon aus den oberirdischen Organen des Sumpfschachtelhalses** isolierten *P. Karrer* und *C. H. Engster* (*Equisetum palustre*) neben Thymin. Dies ist das erste pflanzliche Vorkommen eines Sulfons. Auch die Isolierung des 1-Thymins nach einer relativ milden Aufarbeitung ist bemerkenswert. (Helv. Chim. Acta 32, 957/59 [1949]). — *J.* (605)

**Hetrazan (1-Diäthylcarbamyl-4-methylpiperazin-hydrochlorid)** ist wirksam gegen **Mikrofilarien** (Würmer, deren Larven im Blut leben), insbesondere *Wuchereria bancrofti* beim Menschen, wie *J. Oliver-Gonzales* und Mitarbeiter fanden. Die Patienten erhielten 0.5–2 mg Hetrazan je kg Körpergewicht dreimal täglich p. o. über 3 bis 22 Tage. Etwa die Hälfte waren nach 15 Kontrollmonaten noch frei von Mikrofilarien, während die Patienten die geringere Dosen erhalten hatten zwar noch Mikrofilarien im Blut hatten, jedoch frei von krankhaften Lymphgefäßerscheinungen waren. Der Patient mit dem stärksten Mikrofilarienbefall (538 Mikrofilarien in  $60 \text{ mm}^3$  Blut) wurde 13 Tage mit 1 mg Hetrazan/kg Körpergewicht behandelt und blieb in der Kontrollzeit filarien-frei. Versuche an weißen Ratten gegen Trichinosis — allerdings mit höheren Dosen — waren ebenfalls positiv. Auch andere Nematelminthen, insbes. die Ascariden des Menschen und des Hundes werden von Hetrazan angegriffen, doch fehlen noch genaue Befunde. Das Hetrazan wurde von der Lederle-Laboratories-Division zur Verfügung gestellt (Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 66, 254–255 [1947] u. J. Amer. Med. Assoc. 139, 308–309 [1949]). — *Bo.* (577)

Über zwei tödliche Vergiftungen durch Inhalation von symm. Dichloräthan ( $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) berichtet *K. Brass*. Ein Arbeiter, der mit der üblichen Gasschutzmaske in einer 3,5 m tiefen Grube Dichloräthan-Leitungen reparierte, brach plötzlich zusammen. Sein ihm zu Hilfe eilender Kollege verlor ebenfalls das Bewußtsein. Beide wurden erst 30 min später aus der reichlich Dichloräthan enthaltenden Atmosphäre geborgen und starben 30 bzw. 33 h später anurisch und leicht ikterisch bei voller Aufklärung des

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 60, 167 [1948]; 61, 46, 271 [1949].

Bewußtseins unter den Zeichen des Kreislaufversagens trotz reichlicher Gaben von kreislaufstabilisierenden Medikamenten. Die Sektion ergab keine Methämoglobinbildung, abernekrobiotische Veränderungen der spezifischen Epithelien von Leber und Niere. Bei dem älteren Patienten, der eine geringe Leberzirrhose hatte, waren diese Veränderungen stärker ausgeprägt. Er erlag der Vergiftung auch nach kürzerer Zeit. Besonders hervorzuheben ist, daß die üblichen Gasschutzmasken gegen Dichloräthan völlig wirkungslos sind. (Dtsch. med. Wschr. 74, 553/54 [1949]). — *J.* (601)

Die letale Nitrit-Dosis wurde bei einer Massenvergiftung mit  $\text{NaNO}_2$  zu 4.0 Gramm bestimmt. Von 71 Personen, die eine 0.43%  $\text{NaNO}_2$  enthaltende Fleischbrühe genossen hatten, starben 7, während die übrigen ohne Dauerschäden davonkamen. Als Hauptsymptom wird von *W. Schulze* und *E. Scherbe* Cyanose angegeben. (Z. ges. inn. Med. 3, 580/81 [1948]). — *J.* (589)

**Milchsäure** läßt sich durch Vergärung der Sulfitablauge gewinnen worüber *R. H. Leonas*, *W. H. Peterson* und *M. J. Johnson* berichten. Zur Entfernung von  $\text{SO}_2$  und Lignin wird die Ablauge zunächst mit Kalk oder Kalkmilch in der Hitze gefällt und dann mit  $\text{CO}_2$  auf  $\text{pH} 7$  eingestellt. Als Stickstoffquelle werden Malzkeime zugesetzt und sofort mit *Lactobacillus pentosus* 124-2 beimpft. Die in der Sulfitablauge enthaltenen Kohlehydrate vergären in 40–48 h bei  $30^\circ$  und  $\text{pH} 5,8$ , das durch Kalkzugabe genau eingehalten werden muß, zu Milchsäure und Essigsäure. Die Lösung wird auf ein Drittel konzentriert, angesäuert und mit Amylalkohol oder Isophorone extrahiert. Milch- und Essigsäure werden mit Wasser ausgewaschen, die wäßrige Lösung eingedampft und die Essigsäure abdestilliert. Der Rückstand besteht aus 90% Milchsäure mit 8% Verunreinigungen und 2% Wasser. Auf 1 t Pulpe lassen sich 300 lbs. Milchsäure und 80 lbs. Essigsäure bei einem Kostenaufwand von 2,5–3,4 cents je lb. gewinnen. (Ind. Engng. Chem. 40, 1, 57–67 [1948]). — *J.* (505)

**Polyamide** färben sich mit sauren Farbstoffen nach *E. Elöd* und *H. G. Fröhlich* je nach dem  $\text{pH}$  verschieden stark, da bei  $\text{pH}$ -Werten oberhalb von etwa 2,2 ausschließlich die primären Amino-Gruppen an der Säurebindung beteiligt sind. Die Kurven durchlaufen dann einen Kniepunkt mit nachfolgendem starkem Anstieg, da sich im stark sauren Gebiet die sekundären Amid-Gruppen an der Säurebindung beteiligen. Sie laden sich durch Aufnahme von H-Ionen zunehmend stärker auf. Gleichzeitig ist aber auch mit einer mehr oder weniger weitgehenden Spaltung der Polyamide und damit bedingter Zunahme der primären Amino-Gruppen zu rechnen. Am Kniepunkt der Kurven sind die Anfangs in der Faser enthaltenen primären Amino-Gruppen praktisch abgesättigt. Die aus den Säurebindungswerten bei  $\text{pH} 2,2$  errechneten Molekulargewichte stehen in guter Übereinstimmung mit den viscosimetrisch erhaltenen. Sie liegen in den betrachteten Fällen (Nylon, Perlon, Perlon L = Caprolactam) um 13000. Auch der Abbau der Faser läßt sich sowohl viscosimetrisch verfolgen wie durch die Farbstoffbindung. (Mellands Textilber. 30, 103/06 [1949]). — *J.* (554)

**Die Propan-Entparaffinierung von Ölen** untersuchten mikroskopisch *N. F. Chamberlin*, *J. A. Dinwiddie* und *J. I. Franklin* an einem Midcontinent-Paraffin-Destillat bei forschreitender Entparaffinierung zwischen + 24 und  $-43^\circ$ . Ohne Entparaffinierungszusätze kristallisierte das Paraffin in teils schollen- teils wabenartig angeordneten Platten. Zusatz geringer Mengen Asphalt (0,3 bis 0,7 % des Gesamtöles) gibt unter  $10^\circ$  nicht eindeutig bestimmbar Teilchen („Kerne“). Mit sinkender Temperatur umgeben sich die „Kerne“ mit Nadelkränzen. Zu großen Asphaltmengen bilden viele kleine Kerne, die Nadelbildung wurde unterdrückt. Parafloss hat asphalt-ähnliche Wirkung. Die Filtereigenschaften der gekühlten Entparaffinierungsgemische waren aus der Krystallform ableitbar. (Ind. Engng. Chem. 41, 566 [1949]). — *Lu.* (563)

**Ein Abschreckmittel für weidende Tiere** und manche Insekten stellt eine Komplexverbindung von Zinkdimethylcarbaminat und Cyclohexylamin im Gemisch mit Polyäthylenpolysulfiden dar. Es wird von der *B. F. Goodrich Chem. Co.* hergestellt. Mit diesem Präparat besprengte Bohnenpflanzen werden vom Vieh nicht angerührt; die Wirkung hält längere Zeit vor, allerdings bekommen die grünen Teile der Pflanzen einen unangenehmen Geschmack, sind aber nicht giftig. (Chem. Engng. News 26, 3844 [1948]). — *J.* (597)

**DDT ist in geringen Konzentrationen wachstumstimulerend**, während es in höheren Konzentrationen pflanzenschädigend wirkt. Die Schädigung besteht in Chlorose, Nekrosen und Mißbildungen. Am empfindlichsten sind *Cucurbitales*. Die Konzentration, bei der die für jede Pflanze genau bestimmbar Stimulierung beginnt, ist in Klammern angegeben. Nach *R. K. Chapman* und *T. C. Allen* Kürbis, Gurke (0,0005%), Tomate (0,008%) Bohnen (0,03%), Kartoffeln ( $> 0,512\%$ ). Am widerstandsfähigsten sind Gramineen. Alle Pflanzenteile werden bei gleicher Konzentration gleich beeinflußt. Die Behandlung der Wurzeln und unteren Blätter regt das Wachstum der Sproß-Spitze an. In mit DDT behandeltes Sägemehl gesäte Pflanzen werden zuerst in der Keimung gehemmt, wachsen dann aber schneller als die Kontrollen. Die Wirkung ist der einiger Pflanzenhormone sehr ähnlich, (J. Econ. Entomol. 41, 616/87 [1948]). — *J.* (586)

**Der Phosphorsäure-Gehalt von P-haltigen Insecticiden** wird nach *D. O. Wolfenberger* von den Pflanzen als Nährstoff ausgenutzt. Es ergab sich eine Ertragssteigerung bei Kartoffeln in 2-jährigen Versuchen mit P-haltigen Insecticiden, die ebenso groß waren, wie bei P-Düngung und Behandlung mit P-freien Insecticiden. (J. Econ. Entomol. 41, 818/19 [1948]). — *J.* (585)