

der Aufbereitung auf einen annehmbaren Betrag gesenkt werden. Infolge der günstigen morphologischen Eigenschaften der Pappelholzfaser übertreffen die daraus hergestellten Sulfatzellstoffe hinsichtlich ihrer Festigkeitseigenschaften solche aus Buchenholz bedeutend und erreichen praktisch die gleichen Werte wie Fichtenholzellstoffe mit Ausnahme einer geringeren Fortreißfestigkeit. Wichtig ist vor allem der hohe Cellulose-Gehalt der Pappelholzer von ca. 50% (Fichte 45%), der zwischen dem 10. und 20. Jahr erreicht wird. Mit zunehmendem Alter nimmt er wieder etwas ab. Außerdem schwankt er je nach Standort. Das spezifische Gewicht hat normalerweise Werte von 0,40–0,44, doch sind auch Züchtungen bekannt geworden, die wesentlich dichteres Holz ergeben. Das Pappelholz ist demnach sowohl für die Papier- wie für die Kunstfaserzellstoff-Erzeugung brauchbar. Für den Anbau scheinen nach den bisherigen Untersuchungen *p. robusta*, *p. serotina* und *p. regenerata* besonders geeignet zu sein.

#### Aussprache zu den beiden letzten Vorträgen:

**F. Kiel**, Wiesbaden: Verstärkter Pappelanbau ist für die deutsche Zellstoff- und Papier-Industrie von großer Wichtigkeit. In Amerika ist die Zellstoffindustrie trotz ihrer ungleich günstigeren Holzlage dazu übergegangen, für jeden geschlagenen Baum dem Waldbesitzer zwei Stecklinge aus eigenen Baumschulen zur Verfügung zu stellen. Bei Ausnutzung der in Deutschland gegebenen Möglichkeiten ist eine zusätzliche Gewinnung von 5–10 Mill. fm. Pappelholz im Jahr möglich. **E. Hockenjos**, Alberbrück: Sind die Pappeln und Weiden anfällig gegen Schädlinge, wie Pappelbock und Weidenspinner? In Italien mußte zum Schutz von Pappelpflanzungen Gesarol verwendet werden. **H. Hilf**: Versuchungen konnten bis jetzt nicht festgestellt werden. Viel kommt auf richtige Auswahl der Sorten an. **F. Schmidt-Lenders**, Viersen: Nicht nur zur Holz-Erzeugung, auch im Interesse der Wasserwirtschaft und als Schutz gegen Versteppung ist ein starker Pappelanbau wichtig. Insbesonders die durch Meliorationen gewonnenen Ländereien sollten zu 30% aufgeforstet werden.

**K. SCHWABE**, Meinsberg: Kochungen mit Bisulfit-Lösungen verschiedener Basen.

Die Anwendung von Bisulfiten einer Reihe von Metallen für den Holzaufschluß zeigte, daß die Salze, die die Ligninsulfosäure mit verschiedenen Basen bildet, unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Es wurden Kochungen von Holz mit Bisulfit-Lösungen folgender Metalle versucht: Li, Na, K, Ca, Mg, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Sn und Ca. Die meisten angewandten Lösungen, außer Quecksilber- und Chrombisulfit, ergaben einen befriedigenden Holzaufschluß. Die Ausbeuten an Zellstoff und seine Eigenschaften unterscheiden sich im allgem. nur wenig voneinander. Im Hinblick auf die Verwertung der Ablauge und die Rückgewinnung der Chemikalien ist die Anwendung anderer Basen als Calcium interessant. Besonders aus eingedickten Magnesium- und Aluminium-Ablaugen lassen sich  $\text{SO}_2$  und die Metalloxyde bei Temperaturen von 400–600° leicht wiedergewinnen. Die mit Magnesium- und Aluminiumbisulfiten hergestellten Zellstoffe zeigen einige Vorzüge gegenüber denen, die auf die übliche Weise mit Calciumbisulfit hergestellt sind.

**O. HANSEN**, Frankfurt/Main: Die Bedeutung der Melaminharze in der Papierindustrie.

Melaminharze spielen zum Wasserfestmachen von Papieren eine große Rolle. Sie werden als Methyolmelamin-Verbindung angewandt. Auch wasserunlösliche, verätherte Methyolamine können in dispergierter Form verwendet werden. Sie machen Papiere und Pappen wasserundurchlässig, aber nicht wasserabweisend. Die durch das Harz vermittelten Bindungskräfte im Papierblatt verändern sich bei Befeuchtung nicht, während die mechanische Reibung und die H-Bindung zwischen den Fasern dabei auf einen Bruchteil des Wertes im trockenen Zustand absinken.

#### Aussprache:

**F. Schütz**, Lülsdorf: Die Verwendung dieser Stoffe ist vor allem eine Preisfrage. Im Vergleich zu dem Polyäthylenimin, das in alkalischem Gebiet substantiv aufzieht, tun die Melaminharze dies nur im sauren Gebiet. **H. Wilfinger**, Ludwigshafen: Die Melaminharze sind keine Konkurrenz für die Polyäthylenimin. Diese können wegen ihrer Unverträglichkeit mit dem zur Leimung verwendeten Harz nur für ungeleimte, saugfähige

Papiere eingesetzt werden. Die wesentlich billigeren Harnstoffharze führen stets zu einer Erniedrigung der Falzzahl, da der Dimethyolharnstoff sich als kristallines Produkt in der Faser ablagert. Doch können auch Harnstoffharze verwendet werden, die soweit kondensiert sind, daß sie – vor allem bei Sulfatzellstoffen – substantiv auf der Faser aufziehen. **R. A. Krauß**, Wilhelmstal: Erfahrungen der Praxis haben gezeigt, daß die Ergebnisse mit Melaminharzen bei Sulfatzellstoffen besser sind als bei Sulfatzellstoffen. Wegen des verhältnismäßig hohen Preises ist ein Einsatz nur möglich, wenn Naßfestigkeit verlangt wird. **E. Liebert**, Dachau: Für die Verwendung zur Lebensmittelverpackung ist ein evtl. Formaldehyd-Gehalt dieser Papiere wichtig. **O. Hansen**, Frankfurt/Main: Der Formaldehyd-Gehalt beschränkt sich auf die außerordentlich geringen, im normalen Feuchtigkeits-Wasser gelösten Mengen. **K. H. Klemm**, Weisenbachfabrik: Die Wirkung des Produktes auf die initiale Naßfestigkeit (Festigkeit der neugebildeten Papierbahn auf der Maschine) müßte geprüft werden. Diese ist abhängig vom Mahlungsgrad. Da auch die Wirkung der Melaminharze vom Mahlgrad abhängt, ist man in seiner Wahl nicht frei. **W. Brecht**, Darmstadt: Bei dem Polyäthylenimin hat sich keine Verbesserung der initialen Naßfestigkeit ergeben.

**G. SCHUSTER**, Darmstadt: Vergleichende Versuche über die Holzschnitt-Bleiche mit Peroxyd.

Das aus Amerika bekannt gewordene Holzschnitt-Bleichverfahren mit Natriumperoxyd wurde nachgeprüft und mit älteren Verfahren, die mit Natriumbisulfit und Zinkhydroxulfit arbeiten, verglichen. Der Weißgrad ist – besonders bei höheren Bleichmittelkonzentrationen – nach der Natriumperoxyd-Bleiche beträchtlich höher als bei den anderen Agentien. Auch die Widerstandsfähigkeit gegen Vergilbung ist in diesem Fall am günstigsten. Der Lignin-Gehalt nimmt nur gering ab.

In Referaten von **R. Haas**, Unterkochen, **G. Jayme**, Darmstadt und **R. Schepp**, Aschaffenburg wurde über die Tätigkeit und das Programm der Fachausschüsse des Vereins berichtet.

H. [VB 123]

## Chemische Gesellschaft Marburg

am 29. 11. 1949.

**TH. WIELAND**, Mainz: Über einige neuere Anwendungen der Papierchromatographie.

Nach einer kurzen Schilderung des Prinzips und der Technik der papierchromatographischen Analysenmethode<sup>1)</sup> geht Vortr. auf deren verschiedenartige Anwendungen ein. Außer Aminosäuren lassen sich Zucker, organische Säuren, Purin- und Pyrimidin-Verbindungen, Pteridine, Anthocyane, Flavonole, anorganische Kationen und anderes auf diese Weise trennen. Auch bei der Bearbeitung von Vitaminen, z. B.  $\text{B}_{12}$  und Antibiotica (Penicilline, Streptomycine) leistet die Methode hervorragende Dienste. Sodann wird die Ionophorese auf Filtrierpapier erörtert, womit es gelingt, Aminosäuren nach ihrer Ladung im elektrischen Feld zu trennen. Diese Methode kann auch erfolgreich auf Oligopeptide ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Amanitin aus Knollenblätterpilzen) sowie auf Proteine angewandt werden. Vortr. zeigte das mit diazotierter Sulfanilsäure sichtbar gemachte Elektropherogramm einer Trennung von Albumin und Globulin.

Durch Kombination beider Methoden gelingt es, weitere Einblicke in die Struktur der Knollenblätterpilzgizide Phalloidin und Amanitin<sup>2)</sup> zu erhalten, von welchen Partialhydrolysate untersucht wurden. Weiterhin studierte Vortr. mit Hilfe der papierchromatographischen Methode das Verhalten der Oxyaminosäuren Serin und Threonin, sowie des schwefelhaltigen Cysteins beim Behandeln mit heißem Barytwasser. Die als Umwandlungsprodukte auftretenden Aminosäuren Glyein, Alanin und  $\alpha$ -Aminobuttersäure lassen sich mit der besprochenen Methode eindeutig nachweisen und in ihrer Menge retentions-analytisch<sup>3)</sup> bestimmen. Der Umwandlungsmechanismus wurde kurz erörtert.

[VB 145]

<sup>1)</sup> Vgl. Gordon, diese Ztschr. 61, 367 [1949].

<sup>2)</sup> Vgl. Th. Wieland, „Über die Giftstoffe des Knollenblätterpilzes“ diese Ztschr. 61, 452 [1949].

<sup>3)</sup> Vgl. Th. Wieland, „Retentionsanalyse künstl. Aminosäuregemische“ diese Ztschr. 60, 313 [1948].

## Rundschau

Über die physikalischen Grundlagen der Krystallzähler berichtet **F. Stöckmann**, wobei er seinen Betrachtungen die Vorstellungen über die lichtelektrische Leitung von *Guden* und *Pohl* zugrundelegt. Solche Zähler bestehen aus isolierenden bzw. halbleitenden Krystallen, die mit Elektroden versehen sind, an denen eine möglichst hohe Gleichspannung liegt. Bei der Bestrahlung mit Licht,  $\gamma$ -Quanten,  $\beta$ -oder  $\alpha$ -Strahlen, tritt eine vorübergehende Leitfähigkeit auf, die als Stromimpuls registriert werden kann. Der Elementarprozeß besteht bei der Bestrahlung mit Licht in der Ablösung eines Elektrons von einem Gitterbaustein oder einer Störstelle. Das „freie“ Elektron legt unter dem Einfluß des angelegten Feldes den Weg zurück, bis es durch Einfang wieder gebunden wird. In einem isolierenden Krystall fließt dabei die Ladung  $Q = ew/d$ . ( $e$  = Elementarladung,  $d$  = Krystalldicke). Zeigt der Krystall eine schwache Elektronen-Dunkelleitfähigkeit, so wird das von der Anode bzw. von einer Störstelle aufgenommene Elektron durch ein aus der Kathode austretendes ersetzt, und es fließt solange ein Elektronenstrom, als der durch die Absorption des Quants erzeugte angeregte Zustand existiert. Die Auflösung eines solchen mit „Verstärkung“ arbeitenden Krystallzählers ist durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt, beträgt also etwa  $10^{-7}$  sec. Da bei der Bestrahlung mit Korpuskularstrahlen im Krystall Elektronen freigesetzt werden, behalten die Betrachtungen auch dann ihre Gültigkeit. Unter bestimmten Voraussetzungen kann der Krystall dabei als Proportionalzähler verwendet werden. Als Material für die Zähler haben sich u. a. bewährt: bestimmte Diamanten bei Zimmertemperatur, sowie  $\text{AgCl}$  bei  $-180^{\circ}$ . Besonders geeignet sind auch die

von **R. Frerichs** untersuchten  $\text{CdS}$ -Krystalle<sup>1</sup>), die Verstärkungsfaktoren bis zu  $10^5$  zeigen. Statt das abgelöste Elektron im freien Zustand als Strom zu registrieren, kann man auch seinen mit der Emission eines Lichtquants verbundenen Wiedereinfang beobachten. Die Registrierung erfolgt dabei zweckmäßig durch eine Photozelle mit angeschlossenem Sekundärelektronenvervielfacher. Solche Leuchtmassenzähler wurden hauptsächlich von **J. Broser** und **H. Kallmann** entwickelt. (Naturwiss. 36, 82 [1949]). — Be.

(704)

Adsorption und Austausch von Ionen aus wäßriger Lösung an Glas- und Metallocerflächen wurden von **J. M. Hensley**, **A. O. Long** und **J. E. Willard** mit der Trägerelement-Methodik untersucht. Es wurde gefunden, daß Natrium-, Caesium- und Silber-Ionen mit Eintauchzeit,  $\text{pH}$  und Temperatur steigend adsorbiert werden und zwar unter Umständen in so hohem Maße, daß die Molekelzahl, die notwendig wäre, eine monomolekulare Schicht auf der Oberfläche zu erzeugen, um das Mehrfache überschritten wird. Die Moleküle werden nämlich auch in das Gitter des Glases eingelagert. Die adsorbierte Menge ist auch abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit und elektrostatischen Aufladung. Abflammen z. B. erhöht die Sorption. Die Adsorbate bedecken im allgem. nicht die ganze Oberfläche, sondern bevorzugen bestimmte Areale, die sich durch Radioautogramme sehr schön sichtbar machen lassen. Durch Abwaschen lassen sich die adsorbierten Moleküle nur sehr schwer wieder entfernen. Die Methode wird vermutlich zur Beurteilung der Oberflächenreinheit

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 69, 94 [1947].

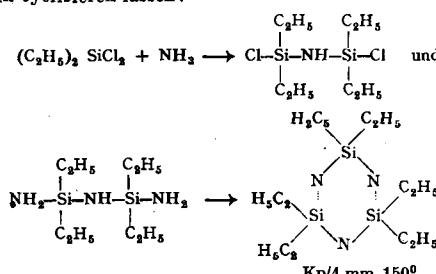
und -gleichmäßigkeit in Zukunft Bedeutung gewinnen, während die Erscheinung für den Radiochemiker eine unangenehme Komplikation darstellt. Sehr bemerkenswert ist die Beobachtung, daß aus Lösungen von Natriumcarbonat mit Spuren von  $^{24}\text{Na}$  dieses an Aluminium-, Eisen-, Silber- und besonders Platinoberflächen bevorzugt adsorbiert wird; in geringerem Maße auch an Glas. (Ind. Engng. Chem. 41, 1415/21 [1949]). — J. (678)

Reaktionen im festen Zustand finden nach J. A. Hedvall auch bei reaktionsträgen Substanzen schon bei sehr tiefen Temperaturen statt, wie Röntgenuntersuchungen zeigten. Die Untersuchungen zeigten weiter, daß nicht nur Ionen, sondern bereits bei  $300\text{--}400^\circ$  Molekellgruppen oder ganze Moleküle wandern. Besonders groß ist die Reaktionsfähigkeit bei Umwandlungspunkten der Krystallstruktur und sie kann noch gesteigert werden durch Licht und Ultraschall. Für die Eigenschaften des Endproduktes ist die Struktur des Ausgangsstoffes entscheidend und für den Eintritt der Reaktion Zusatz von spezifischen Stoffen in geringen Mengen. Die Untersuchungen können durch radioaktive Indikatoren sehr gefördert werden und sind bedeutsam z. B. für die Herstellung von Zementen, keramischen Materialien beim Mahlen von Mineralien usw. (Z. anorg. Chem. 253, 180/87 [1949]). — J. (675)

In „Britains Chemical Research Laboratory“ wurden auch 1949<sup>1)</sup> wieder interessante Entdeckungen gemacht und wichtige Entwicklungsarbeiten ausgeführt. Besonders auffallend ist die Anisotropie von Gallium-Einkristallen. Die thermische und elektrische Leitfähigkeit beträgt längs den drei Hauptachsen 1:3, 2:7.

Als stabiler hochsiedender Weichmacher und als Lösemittel eignen sich Hydrierungsprodukte des Diphenylenoxyds, während Druck-Hydrierungsprodukte des Pyridins, die N-N-Butylpiperidin, N-Cyclopentylpiperidin sowie N,N'-Pentamethoxy-dipiperidin enthalten, wirksame Insektizide gegen Wanzen und Schwaben sind. Zur Verhinderung von Korrosion an laufenden Motorenteilen eignen sich gut Natriumbenzoat und Natriumnitrit in Latexüberzügen oder Glykol-Frostschutzmitteln. Auf analytischem Gebiet wurden Kolonnen aus Cellulose in der Adsorptionschromatographie eingeführt. (B.-J.). (676)

Diäthylsilazine wurden von W. de Man, J. van Steenis und H. S. Waterman synthetisiert. In üblicher Weise hergestelltes Dichloridiäthylsilan wird mit trockenem  $\text{NH}_3$  umgesetzt. Dabei entstehen lineare Produkte, die sich durch Temperatursteigerung in 85% Ausbeute zum Hexäthylcyclo-trisilazin cyclisieren lassen:



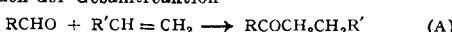
Durch Wasser werden diese Verbindungen rasch an der Si-N-Bindung aufgespalten zu Siliconen und Diäthylsilanol (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 67, 864/88 [1948]). J. (621)

Napalm wurde während des Weltkrieges II zur Gelierung von Gasolin für Brandbomben und Flammenwerfer benutzt, in der Nachkriegszeit als Hartspiritus für notgelandete Flieger und wird heute wieder in großen Mengen für militärische Zwecke hergestellt. Es ist in der Hauptsache eine Aluminiumseife der Naphthen- und Palmölsäuren, gewonnen durch Fällen der Seifenlösung mit Aluminiumsalzen. Es enthält 10% anorganische Verunreinigungen und freie Fettsäuren. Seine Eigenschaften beruhen besonders auf der der Bicarbonate, von denen K. J. Mysels zeigen konnte, daß sie dem Aluminiumlaurat sehr nahestehen. Röntgendiagramm und Löslichkeiten, sowie das Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe und Wasser ähneln sich außerordentlich. Das Molekulargewicht ist mit 233 nur 15% höher, als das des Laurats, das analytisch 60% des Handelsproduktes ausmacht und seine Eigenschaften weitgehend bestimmt. Mit Aluminiumlaurat konnten Versuche angestellt werden, die zum Verständnis des Gelierungsmechanismus führen, denn es gibt mit Kohlenwasserstoffen klare Gele, die bei einem genau definierbaren Punkt ihre Viscosität stark vermindern und in einen „Gelee“-Zustand übergehen, wie er bezeichnend ist für das technische Verunreinigungen enthaltende Napalm. Aluminiumlaurat zeigt einen Umwandlungspunkt vom unlöslichen krystallisierten Zustand in einen leicht löslichen amorphen ähnlich der Beschaffenheit des Napalm. (Ind. Engng. Chem. 41, 1435/38 [1949]). — J. (677)

Natriumborhydrid,  $\text{NaBH}_4$ , bietet bei der Reduktion von Aldehyden, Ketonen und Säurechloriden Vorteile vor dem  $\text{LiAlH}_4$ , da es leichter zugänglich und auch in wässriger und methylalkoholischer Lösung anwendbar ist. Eine Komplikation ist die intermediaire Bildung von Borsäureestern, die zuweilen sehr stabil sind, so daß die Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu den Alkoholen mitunter unmöglich ist. Carbonsäuren und deren Ester werden in Gegensatz zum  $\text{LiAlH}_4$  nicht reduziert, dagegen wird die Äthylen-Bindung ungesättigter Verbindungen hydratiert. Besonders gute Ausbeuten wurden bei der Reduktion von Säurechloriden von S. W. Chaitin und W. G. Brown erzielt. (J. Amer. Chem. Soc. 71, 122/23 [1949]). — J. (634)

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 104 [1949].

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Ketonen<sup>1)</sup> beruht auf der von M. S. Kharash, W. H. Urry und B. M. Kuderna gefundenen photochemischen oder durch Peroxyde induzierten Addition von Aldehydradikalen an Olefine nach der Gesamtreaktion



die sich in folgende Kette auflösen läßt:

- (1)  $\text{RCHO} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \cdot\text{C}(\text{R})=\text{O}$  oder  $\text{RCHO} \xrightarrow{\text{HO}} \cdot\text{C}(\text{R})=\text{O} + \text{H}^+$  (aus Diacetylperoxyd)
- (2)  $\cdot\text{C}(\text{R})=\text{O} + \text{R}'\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \cdot\text{CHR}'\text{CH}_2\text{COR}(\text{I})$
- (3) (I) +  $\text{RCHO} \rightarrow \cdot\text{C}(\text{R})=\text{O} + \text{RCOCH}_2\text{CH}_2\text{R}'$
- (4) (I) +  $\text{R}'\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \cdot\text{CHR}'\text{CH}_2\text{CHR}'\text{CH}_2\text{COR}(\text{II})$
- (5) (II) +  $\text{R}'\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \cdot\text{CHR}'\text{CH}_2\text{CHR}'\text{CH}_2\text{CHR}'\text{CH}_2\text{COR}(\text{III})$

Daraus folgt bei einem hohen Molverhältnis Aldehyd : Olefin = 6:1 als Hauptprodukt das 1:1-Addukt nach (A) und geringe Mengen höherer Produkte aus mehreren Mol Olefin und einem Mol Aldehyd nach (5). Außerdem verlaufen noch folgende Reaktionen:

- (6)  $\cdot\text{C}(\text{R})=\text{O} \rightarrow \cdot\text{R} + \text{CO}$
- (7)  $\cdot\text{R} + \text{RCHO} \rightarrow \text{RH} + \cdot\text{C}(\text{R})=\text{O}$
- (8)  $2 \cdot\text{C}(\text{R})=\text{O} \rightarrow \text{RCOCOR}$

wodurch sich das Auftreten von Kohlenoxyd und Alkan in äquimolekularem Verhältnis erklärt.

Auf diese Weise wurden folgende Ketone dargestellt:

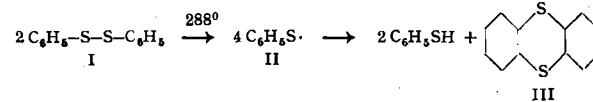
Aldehyd	Olefin	Initiator	Additionsprod.	Ausbeute
Athanal	1-Octan	UV-Licht	2-Decanon	
Butanal	1-Octen	$\text{Ac}_2\text{O}_2$	4-Dodecanon	57 %
	1-Hexen	$\text{Ac}_2\text{O}_2$	4-Dodecanon	41 %
	Styrol	$\text{Ac}_2\text{O}_2$	Polymer	
	1-Öcten	Sichtb. Licht	4-Dodecanon	
2-Butenal	1-Octen	$\text{Ac}_2\text{O}_2$	Polymer, kein CO!	
Heptanal	1-Octen	$\text{Ac}_2\text{O}_2$	7-Pentadecanon	75 %
	Cyclohexen	sichtb. Licht	7-Pentadecanon	
		sichtb. Licht	1-Cyclohexyl-1-heptanon	

Die Ausbeuten steigen mit steigender Kettenlänge beider Komponenten. Besonders interessant ist, daß beim Mischen von Butenal mit 1-Octen oder Butanal mit Styrol Polymere erhalten werden. Das Verfahren ist einfach: Die Lösung von Acetylperoxyd im Aldehyd wird zu dem erwärmten Olefin zugetropft, mehrere Stunden bei erhöhter Temperatur gehalten und schließlich das Reaktionsgemisch durch Fraktionierung mit einer gut wirkenden Kolonne getrennt. (J. Org. Chem. 14, 248 [1949]). J. (614)

Trockenes Acetylperoxyd verursacht häufig Explosionen. Sie können nach E. S. Sharley spontan auftreten, regelmäßig jedoch beim leichtesten Berühren der Substanz. Bei Verwendung von Acetylperoxyd in leicht flüchtigen Lösungsmitteln muß man die Reaktionsgefäß nach Ende des Versuchs sorgfältig reinigen, damit sich keine Peroxyd-Spuren in den Kolben abscheiden. Die im Handel befindlichen Lösungen von Acetylperoxyd in Dimethylphthalat sind i. a. ungefährlich. (Chem. Engng. News 27, 175 [1949]). — J. (662)

$\alpha,\alpha'$ -Azo-diisobutyronitril, das als Initiator von Polymerisationen untersucht wurde, zersetzt sich beim Schmelzpunkt unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung und Bildung von Tetramethylsuccinonitril. P. J. Carlisle erlebte beim Umkristallisieren der Verbindung aus Aceton eine unangenehme Explosion als er das Aceton aus einem geschlossenen Gefäß abdestillierte. Verwendet man dazu Methanol, so verläuft die Zersetzung sehr schnell, aber ohne Explosion. Als Grund werden Druckschwankungen diskutiert und empfohlen, kein Aceton beim Umkristallisieren zu verwenden. (Chem. Engng. News 27, 150 [1949]). — J. (698)

Freie Radikale mit einwertigem Schwefel nimmt A. Schönberg bei der thermischen Zersetzung von Diphenyldisulfid bei  $288^\circ$  an. Bei Abwesenheit von Lösemittel oder Sauerstoff disproportionieren sich vier Radikale zu Thianthren (III) und Thiophenol. Diphenyldisulfid verhält sich also ganz analog dem Tetraphenylhydrazin



(Science 109, 522 [1949]). J. (612)

Die Größenbestimmung der Calciumcaseinatteilchen in der Kuhmilch läßt sich nach verschiedenen Methoden ermitteln. Auf Grund viscosimetrischer Messungen war festgestellt worden, daß die Teilchen Kugelform besitzen; mit der Ultrazentrifuge wurde ihre Größe ermittelt. Die Milch ist ein polydisperses Sol aus plastischen Gelkugelchen von 8 bis 200  $\mu\text{m}$  Durchmesser, deren Form nur der Oberflächenspannung zuzuschreiben ist und nicht etwa ihrer Entstehung in der Milchdrüse. Durch elektronenoptische Untersuchungen konnte H. Nietschmann diese Befunde bestätigen. Man muß die Milch mit 0.01 m  $\text{CaCl}_2$ -Lösung verdünnen, da die Teilchen in dest. Wasser zerfallen, falls sie nicht mit Formaldehyd fixiert wurden. Die Form der Teilchen nähert sich auf der Folie abgeplatteten Kugeln, was durch die Methode der Goldbedampfung aus einem bestimmten Einfallsinkel und graphischer Rekonstruktion aus dem Goldschatten ermittelt wurde. (Helv. Chim. Acta 32, 1258 [1949]). J. (610)

<sup>1)</sup> Vgl. dazu Ziegler diese Ztschr. 61, 324 [1949].

$\alpha$ -Furfurylmercaptan, einer der wichtigsten Duftstoffe des gerösteten Kaffees, wird unter der Bezeichnung „Coffee-Captan“ von der Cargille Scientific Inc., New York, in den Handel gebracht (wasserhell, Kp. 17 mm 55–57°, in zahlreichen org. Mitteln löslich,  $H_2O$ -unlöslich, 1:1000000 verdünnt Kaffeegeruch, sonst zwiebelartig). Die Verbindung wird nicht nur als neuartiger Duftstoff, sondern auch u. a. — da der Preis vermutlich sinken wird — als Polymerisationsmittel und Vulkanisationsbeschleuniger empfohlen. — Bo. (643)

Über die Fixierung des Kohlendioxys bei der photosynthetisierenden Pflanze können jetzt A. H. Brown, E. W. Fager und H. Gaffron genaueren mitteilen. Das Fixierungsprodukt ist wasserlöslich und befindet sich in einer kleinen, etwa 1,7% der Trockensubstanz ausmachenden, Fraktion „B“, wie an mit markiertem  $^{14}CO_2$ , nicht länger als 40 min gefütterten Algen (*Scenedesmus*) gefunden wurde. Diese Fraktion ist chemisch und thermisch stabil und wird weder von fermentativen noch von Atmungsprozessen angegriffen. Sie läßt sich in zwei Fraktionen aufteilen, von denen nur die größere, die 75% des markierten  $CO_2$  enthält, genauer untersucht werden konnte. Es läßt sich zunächst nur aussagen, daß sie weder ein Kohlehydrat oder ein Phosphorsäureester eines solchen ist, noch eine Amino- oder Ketosäure, auch keine Säure des Stoffwechselzyklus oder deren Phosphorylierungsprodukt. Die kleinere Fraktion ist noch nicht eingehender untersucht, aber es scheinen sich die gleichen Angaben machen zu lassen. Das markierte  $CO_2$  wird im Dunkeln nicht gegen normales ausgetauscht, wohl aber wird es bei Lichteinwirkung umgewandelt in Kohlehydrat bei An- oder Abwesenheit von weiterem  $CO_2$ . Man muß deshalb annehmen, daß dieser Stoff das Zwischenstück darstellt zwischen dem primären Dunkelfixationsprodukt und dem Endprodukt der Photosynthese. Der Vorgang und die Produkte der Dunkelfixierung sind streng zu unterscheiden von denen der Lichtbindung, sie stehen in keiner direkten Beziehung zueinander. (Photosynthesis in Plants 403/22; 423/36). — J. (640)

Alanin mit  $^{13}C$  in  $\alpha$ -Stellung stellten J. Baddiley, G. Ehrensvärd und H. Nilsson her. Zunächst wurde  $\alpha$ -Cyan-3-phenylacrylsäure mit 82% Ausbeute aus  $NaC^*N$ ,  $CICH_2\cdot COONa$  und  $C_6H_5\cdot CHO$  dargestellt und durch Erhitzen mit Cu-Pulver darauf mit 85% Ausbeute  $C_6H_5\cdot CH=CH-C^*N$  erhalten, deren Hydrolyse durch Erhitzen mit  $NaOH$ -Lösung die freie Säure ergab (Ausbeute 82%). Nach der Methode von Gilman und Van Ess<sup>1</sup>) wurde über die Lithium-Zwischenverbindung das Keton  $C_6H_5\cdot CH=CH-C^*O\cdot CH_3$  sehr rein mit über 90% Ausbeute erhalten und daraus wie üblich das Oxim dargestellt. Reduktion mit Zink-Staub und Benzoylierung nach Harries und de Osa<sup>2</sup>) führte zu  $C_6H_5\cdot CH=CH-C^*H\cdot (NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$  in 40–45% Ausbeute. In 55–65% Ausbeute ergab sich daraus Benzoylalanin durch Oxydation mit Calcium- oder Barium-permanganat, woraus nach Paseur und Mullen<sup>3</sup>) reines D- und L-Alanin erhalten werden konnte. Die Methode dürfte nach entsprechenden Abwandlungen auch für andere Aminosäuren brauchbar sein. (J. biol. Chemistry 178, 399 [1949]). — Bo. (644)

Neomycin, ein neues Antibiotikum, wurde von Waksman und Zeckevallier bei der Suche nach einem gegen *M. tuberculosis* wirksamen Antibiotikum, das nicht die Neurotoxizität und die resistenzhervorrufende Eigenschaft des Streptomycins aufweist, isoliert. Es wurde aus einer *Streptomyces*-Art, die mit *Actinomyces Eradii* verwandt ist, dargestellt. Es ist nahezu ungiftig für Tiere und ließ bislang keine Resistenzbildung erkennen. Seine Anreicherung erfolgt durch die gleichen Adsorptionsmethoden die für das letztere entwickelt worden sind. Es ist basisch, wasserlöslich, hitzestabil und in vivo gegen viele Gram-positive und -negative Bakterien wirksam. (Science [New York] 109, 305 [1949]). — Mai. (666)

Tomathin, ein antibiotisch wirkendes Glykosid aus Tomatenblättern isolierten Th. D. Fontaine, G. W. Irving jr., J. B. Poole und S. P. Doolittle. Das Aglycon Tomatinid entsteht leicht durch Säurehydrolyse unter Abspaltung eines Tetrasaccharids. Die wirksame Substanz ist das Aglycon, das mit Solanidin nicht identisch ist. (Aroh. Biochem. 18, 467/75 [1948]). — J. (671)

<sup>1</sup>) J. Amer. Chem. Soc. 55, 1258 [1933].

<sup>2</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2997 [1903].

<sup>3</sup>) J. biol. Chemistry 136, 335 [1940].

## Literatur

### Zusammenschluß der beiden Chemischen Zentralblätter

Nach längeren Einigungsverhandlungen, um deren Zustandekommen sich Herr Prof. Dr. Dr. h. c. Otto Bayer, Leverkusen, besondere Verdienste erwarb, haben sich die beiden Chemischen Zentralblätter zusammengeschlossen. Es wird also ab 1. 1. 1950 wie früher nur ein „Chemisches Zentralblatt“ in der alten traditionellen Form erscheinen. Der 121. Jahrgang (1950) wird wiederum die gesamte chemische Weltliteratur vollständig berücksichtigen und sich wie chedem durch die Zuverlässigkeit seiner Register auszeichnen.

Das Zentralblatt wird nunmehr herausgegeben im Auftrag der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen und der Gesellschaft Deutscher Chemiker von Prof. Dr. Maximilian Pflücke. Chefredakteure: Dr. Eugen Klever und Prof. Dr. M. Pflücke.

Der Bezugspreis für den Jahrgang beträgt dem sehr wesentlich erweiterten Umfang entsprechend DM 250.— einschl. Autoren- und Patentregister zuzüglich der Kosten für das Sach- und Formelregister.

Bestellungen aus dem Währungsgebiet der DM-Ost sind an den

Zur Identifizierung von antibiotischen Substanzen benötigte man wenn es sich um die Bestimmung mehrerer Antibiotica, etwa in einem Konzentrat, handelt — neben geeigneten Standardstämmen die entsprechenden Antibiotica als Vergleichsstoffe. P. G. Stansly arbeitet ohne reine Substanzen und vergleicht die Wirksamkeit der Konzentrate an Originalstämmen gegenüber spezifisch resistenten Stämmen, die mit den betr. Antibiotica aus den Originalstämmen erzeugt worden sind. Wenn der Resistenzfaktor (= hemmende Konz. beim resistenten Stamm: hemmende Konz. beim Originalstamm) festgelegt worden ist, läßt sich nicht nur der Prozentsatz der einzelnen Antibiotica, sondern ungefähr auch ihre Menge bestimmen. Verfügt man über Original- und resistente Stämme für alle bekannten Antibiotica, so läßt sich überdies ohne weiteres zeigen, ob ein noch unbekanntes Antibioticum vorliegt. Das Verfahren kann wie das bisher übliche nicht verschiedene Antibiotica mit gleichem Wirkungsmechanismus unterscheiden, da die resistenten Stämme meist nicht so spezifisch resistent sind. Die Fehlerquellen, die sich durch ein Mutieren der Stämme einstellen könnten, sind gegenüber dem alten Verfahren verdoppelt, da zur Identifizierung jedes Antibioticums zwei Stämme erforderlich sind. (J. Bact. 55, 721 [1948]). — M. (650)

Über eine quantitative mikrobiologische Bestimmung von Vitamin  $B_{12}$ , die auch in Anwesenheit von Thymidin und anderen Desoxyribosiden spezifisch ist, berichten H. Yacowitz, L. C. Norris und G. F. Heuser. Eine Spezifität hinsichtlich der Desoxyriboside ist nicht unwichtig, da Leberkonzentrate nach Shive bis zu 1% Thymidin enthalten können. Zur Abtrennung der Desoxyriboside wird die papierchromatographische Methode benutzt, die schon von Winston und Eigen, sowie von Cuthbertson und Smith zur Trennung verschiedener  $B_{12}$ -aktiver Substanzen herangezogen wurde. Während diese Autoren ein Abklastschromatogramm auf Agar hergestellt haben, das zwar auf einer Platte alle aktiven Substanzen erfaßt, aber quantitativ keine hohen Ansprüche erfüllen kann, bzw. nach der Plattenzyldermethode arbeiten, die ebenfalls weniger genau ist, überführt die neue Methode einzelne Abschnitte des chromatographierten Papierstreifens direkt in Teströhrchen mit flüssigem Medium, die den genauen turbidometrischen Bestimmung unterzogen werden. *Lactobacillus leichmannii* dient als Teststamm; ein neues Testmedium wurde entwickelt. — In Leberpräparaten mit bekanntem  $B_{12}$ -Gehalt wurde, selbst nach Zugabe großer Thymidin-Mengen (bis zu 700 × mehr als  $B_{12}$ )  $B_{12}$ -Werte mit einem Fehler von max. ± 4% gefunden. (Proc. Soc. exp. Biol. 71, 372 [1949]). — M. (657)

Bei Einwirkung von UV-Licht oder Sonnenstrahlen auf DDT entstehen bei Gegenwart von Luft 4,4'-Dichlorbenzophenon, bei Abwesenheit der Luft 2,3-Dichlor-1,1,4,4-tetra-(p-chlorphenyl)-2-butene. Dadurch wird die Toxizität erheblich verringert. Die Giftigkeit bleibt nach Versuchen von E. E. Flech bei Suspensionsspritzen länger bestehen als mit Emulsionen. (J. Amer. Chem. Soc. 71, 1034/35 [1949]; J. Econ. Entomol. 42, 154/55 [1949]). — J. (702)

Polymethyl-acryle als Viscositäts-Index-Verbesserer und Stockpunktnerdriger schlägt W. van Horn vor. Relativ kleine Mengen von Polymethyl-acrylen verbessern den Viscositäts-Index von Schmierölen wesentlich, ohne die Viscosität stark zu erhöhen. Sie bleiben bei der Prüfung in Maschinen beständig und können auch mit geeigneten leichteren Fraktionen als Motoren- oder Maschinendöse verwendet werden. Durch ihre Stockpunkt erniedrigenden Eigenschaften, die sie unter den verschiedensten äußeren Bedingungen behalten, erleichtern sie die Herstellung von kombinierten Sommer- und Winterölen. (Tagung Amer. Chem. Soc. 1948). — Lu. (706)

Brennendes Petroleum läßt sich häufig mit Tetrachlorkohlenstoff nicht löschen. Daher wurden wirksamere Lösungsmittel gesucht. O. C. und C. Ellis fanden im Jodmethil einen Stoff, der besonders gut geeignet ist. Die anzuwendenden Mengen sind viel geringer als bei „Tetra“ und es lassen sich mit Tetrachlormethan nicht lösliche Brände von Petroleum, Äther, Methylalkohol u. a. damit löschen. (Nature 161, 402/03 [1948]). — J. (619)

Akademie-Verlag Berlin, aus dem Währungsgebiet DM-West an den Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, zu richten.

### Bibliothek und Photokopiestelle des Gmelin-Instituts in Clausthal-Zellerfeld

Das Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften verfügt insbes. dank der Zuwendungen seitens des International Advisory Council on Beilstein and Gmelin der International Union of pure and applied Chemistry, des Compendia Committee der American Chemical Society sowie weiterer vor allem ausländischer Institutionen von 1946 ab laufend über 145 Fachzeitschriften. Davon sind 97 ausländische Fachzeitschriften.

Interessenten erhalten in regelmäßigen Abständen Zusammenstellungen über den jeweiligen Stand der Zeitschriftenstelle der Bibliothek.

Die Bibliotheksbestände stehen sämtlichen Interessenten aus den Kreisen der Forschung und Technik in den Räumen des Gmelin-Instituts Montag bis Freitag von 8 bis 17 Uhr, Sonnabends von 8 bis 13 Uhr zur