

2. Juni 1949

H.-J. GOLDBACH, Marburg-L.: Die Verwendbarkeit von Mikromethoden zum Giftnachweis in der gerichtlichen Medizin.

In einem Gerichtsverfahren bei Tötung durch Gifte muß immer der chemische Nachweis des Giftes gefordert werden. Am brauchbarsten sind Methoden, die eine einwandfreie Isolierung der Substanz und deren Kennzeichnung durch physikalische Konstanten ermöglichen. Es wurde zum Nachweis von Barbitalen und Analgetica ein, gegenüber den früher gebräuchlichen Methoden, schnelleres Verfahren entwickelt.

Barbitale und Analgetica werden wie folgt isoliert: 20 g fein zerkleinerte und mit Quarzsand zerriebene Organteile (z. B. Leber oder Gehirn) werden mit 150 ml destilliertem Wasser und 3,3 ml 10-proz. Natronlauge in einer Weithalsflasche mit Glasstopfen 5 min kräftig geschüttelt. Man gibt 20 ml 10-proz. Natriumwolframat-Lösung und dann unter beständigem Schütteln langsam 20 ml 0,67n Schwefelsäure zu. Dann säuert man mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure an, bis Universalindikatorpapier saure Reaktion zeigt. Man filtriert und schüttelt das Filtrat mit dem gleichen Volumen peroxyd- und vinylfreiem Äther aus. Der Ätherextrakt wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und mit je einigen $\frac{1}{100}$ g Aktivkohle und Calciumcarbonat geschüttelt. Darauf wird filtriert und der Äther auf 1–2 ml abdestilliert. Die Behandlung des Filtrats mit Aktivkohle und Calciumcarbonat erscheint gerade bei Leichenmaterial vor allem deshalb wichtig, weil durch diese Behandlung Bernsteinsäure zurückgehalten wird, welche sehr häufig in faulenden und gärenden Leichenteilen sowie im Blut nachzuweisen ist.

Nach dieser Reinigung werden die isolierten Giftstoffe in dem Gerät von *Opfer-Schaum*¹⁾ der Mikrosublimation unterworfen und mittels der *Koflersehen* Mikromethoden identifiziert.

Tierexperimentelle Untersuchungen zeigten, daß die Methode gestattet, noch nach 30-tägiger Fäulnisdauer Veronal und nach 16 Tagen Luminal in Organen nachzuweisen und einwandfrei zu identifizieren. Diese Ergebnisse lassen die Methode für forensische Untersuchungen besonders geeignet erscheinen.

29. Juni 1949

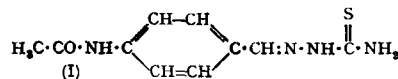
H. TRAUTWEIN, Marburg: Die Wirkungsweise des TB I 698.

Unter TB I 698 kommt es zu starken Stürzen und Schwankungen der Blutenkungsreaktion, die auf ein Angreifen des TB I an zentrale Steuerungsmechanismen und dadurch bedingte Veränderungen der Plasma-

¹⁾ Pharmazie 2, 540 [1947]; vgl. Chem.-Ing.-Technik 21, 436 [1949].

kolloide hinweisen. Auch die Serum-Eiweißreaktionen (*Wellmann-Band*, *Takata-Reaktion*, *Grossche Probe* und *Kadmiumsulfat-Reaktion*) zeigen charakteristische Veränderungen, die darauf hindeuten, daß die Tuberkulose aus einer exsudativen Phase in eine produktive überführt wird, damit aber auch aus einer sympathicotonen in eine mehr vagotone Reaktionslage. Auch die Untersuchungen des Blutzuckerlaufes nach Adrenalin-Belastung wie des Blutdruckanstiegs nach Sympatol und des Blutbildes ließen auf eine vorherrschende vagotone Funktionslage schließen. Diese Feststellung, daß TB I 698 zu einer vagotonen Reaktionslage führt, gab Veranlassung, andere vagoton wirkende Stoffe wie das Prostigmin zum Vergleich heranzuziehen. Unter Prostigmin kam es zu gleichen Veränderungen der oben angeführten Reaktionen wie unter TB I 698. Auch die schlechte Färbbarkeit der Tuberkelbazillen im Sputum wurde bei beiden Stoffen gefunden, während TB I 698 einen Einfluß auf Darm und Blase zeigte im Sinne des Prostigmins. Die *Moroseche* Tuberkulinprobe ist unter Zusatz von TB I 698 wie Prostigmin und übrigens auch Vigantol abgeschwächt, wahrscheinlich durch Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit der Haut.

TB I 698 (I) und Prostigmin sind auch chemisch verwandt. Prostigmin leitet sich als Urethanester vom Halbamid der Kohlensäure, TB I 698 als Thiosemicarbazon vom Harnstoff bzw. Thioharnstoff ab.



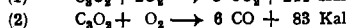
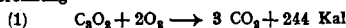
Eine ähnliche Wirkungsweise erscheint danach nicht unwahrscheinlich. Vielleicht ist TB I 698 auch ein Fermentgift ähnlich dem Prostigmin, das die Erregbarkeit des Parasympathicus steigert. Weitere Untersuchungen müssen dies klären. Jedenfalls scheint die wesentliche Wirkung des TB I 698 darin zu bestehen, die Gewebsreaktion durch Angreifen am vegetativen Nervensystem peripher wie zentral im Sinne einer Vagotonie zu verändern, so daß der Organismus in der Lage ist, von sich aus den Tuberkelbazillus energischer anzugreifen und den tuberkulösen Herd bindegewebig umzuwandeln. Die tuberkulostatische Wirkung scheint daneben geringer zu sein. Auch sie könnte in einer Hemmung fermentativer Vorgänge im Tuberkelbazillus bestehen. Fortschritte der Therapie der Tuberkulose sind durch die Kombination von TB I 698 mit tuberkulostatisch stark wirksamen Mitteln wie Streptomycin und Paraaminosalicylsäure zu erwarten. Günstig war auch die Kombination mit spezifischer Therapie. G.-T. [VB 129]

Rundschau

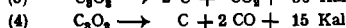
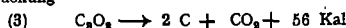
Die Ausbreitung radioaktiver Substanzen bei Atomexplosionen zeigt ein Beispiel, über das J. H. Webb berichtet. Am 16. 7. 1945 explodierte die Versuchsbombe bei Alamogordo, Neu-Mexiko, und am 6. 8. 1945 wurde in einer Mühle in Vincennes am Wabash, Indiana, also etwa 1700 km entfernt, ein Strohkarton hergestellt, der von der Eastman Kodak Co. zum Verpacken von Röntgenfilmen benutzt wurde. Nach 14 Tagen zeigten die Filme neblige Stellen, von denen festgestellt werden konnte, daß sie durch die γ -Strahlung von ^{141}Ce hervorgerufen worden waren, welches vermutlich durch den Wind in den Fluß und von dort in das Papier gelangt war. (Physical Rev. 76, 375 [1949]). —Bo. (733)

Brennt Kohlenoxyd in trockener Luft? Kohlenoxyd verbrennt nur in Gegenwart von Spuren einer Wasserstoff enthaltenden Verbindung (H_2O , H_2S , NH_3 , C_2H_4) wie vermutet wurde durch rein chemische Kettenreaktion. Jedoch kann CO auch katalytisch oder durch Verpuffung mit trockenem Sauerstoff reagieren. K. Clusius und M. Huber untersuchten die Vorgänge am Kohlenoxyd, C_2O_2 . Sie fanden: C_2O_2 brennt in trockener Luft weiter mit nicht rußender von der Mündung der Düse einige Millimeter abgehobener Flamme. Der Innenkegel ist klein, weißglühend, der Mantel groß und blau. In feuchter Luft verbrennt es mit annähernd doppelt so stark strahlender, trübgelber Flamme mit dünnem blauen Saum und starker Rußentwicklung. Ruß wird auch an der Brennermündung abgeschieden. CO-Flammen brennen in trockener Luft weiter, wenn C_2O_2 zugesetzt wird, und zwar um so mehr, je trockener die Verbrennungsluft ist. Die Zündgrenzen von C_2O_2 /Luft-Gemischen liegen bei 490 mm Gesamtdruck im feuchten System zwischen 6 und 30 Vol.-%, im trockenen System zwischen 16 und 31 Vol.-%; unterhalb von 16% explodieren trockene Mischungen sehr heftig nach Wassereinsatz. In der trockenen Kohlenoxyd-Flamme erfolgen:

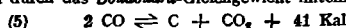
Verbrennung



Crackung



(3) und (4) sind durch das *Boudouard*-Gleichgewicht miteinander verknüpft



Das gebildete CO entweicht aus dem weißglühenden Kegel und verbrennt im äußeren Mantel der Flamme. Die Oxydation des primär abgeschiedenen Kohlenstoffs unterliegt keiner Wasserdampf-Katalyse; die dabei auftretende Wärme heizt das entstandene CO auf, so daß es auch in trockener Luft weiterbrennt. Dazu muß aber der Kohlenstoff bereits in der Flammenbasis abgeschieden werden. Es konnte auch gezeigt werden, daß vorerhitztes CO in trockener Luft brennt. Das Abheben der Flamme kommt zustande, indem der zur Fortpflanzung der Verbrennung notwendige Sauerstoff von der Seite eindiffundiert. Mit zunehmender

Trocknung, d. h. mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit, nimmt daher die Entfernung der Flamme von der Rohrmündung zu. (Helv. Chim. Acta. 32, 2400/15 [1949]). —J. (723)

Thienyl-trifluor-aceton (I) gibt innere Komplexverbindungen mit Zirkon und Hafnium. Aus 2-n perchlorsaurer Lösung lassen sich die Metalle mit einer Benzol-Lösung des Komplexbildners extrahieren und zwar ist der Verteilungskoeffizient (K-Wert)² des Zirkonsalzes etwa 20-mal größer als der der Hafnium-Verbindung. Hierauf gründen E. H. Huffman und L. J. Beaufail eine einfache Trennmethode für die sonst überaus schwierig zu trennenden Metalle. Aus einer Lösung, die 59% mehr Zirkonium als Hafnium enthielt, wurde durch Extraktion mit 0,025 m (I) 27% des Hafniums und nur 1,2% Zr extrahiert. Bei dreimaliger Ausschüttelung einer Lösung, die mit 5% Zirkon verunreinigtes Hafnium enthielt, wurde mit 0,02 m (I) 50% des Hafniums mit nur noch 0,4% Verunreinigung wiedergewonnen. (J. Amer. Chem. Soc. 71, 3179/82 [1949]). —J. (725)

Über Boride des Tantals berichtet R. Kießling. Die Untersuchungen sind interessant, da das Radienverhältnis $r_{\text{B}}/r_{\text{Ta}}$ nahe bei dem von Hägg angegebenen kritischen Wert 0,59 liegt, bei dem Gitterumwandlungen auftreten müssen. Durch Pulverdiagramme wurde das System Ta-B untersucht und die Existenz verschiedener Boride festgestellt. Das kubisch raumzentrierte Gitter des Tantals wird bei der Aufnahme kleiner Bor-Mengen zunächst nur aufgeweitet, bei größeren jedoch je nach der Temperatur des Zusammensinterns umgewandelt. Zwischen 950 und 1270° ist die „ α -Phase“ mit aufgeweitetem Ta-Gitter existent, bei 1800 bis 1900° tritt die bei noch höheren Temperaturen instabile „ γ -Phase“ mit isolierten Bor-Atomen auf; sie entspricht der Verbindung Ta_2B_3 . Bei 50 Atom-% Bor entsteht die homogene „ γ -Phase“ TaB , isomorph CrB , in der die Bor-Atome parallele Zickzack-Ketten durch das Gitter hindurch bilden. Mit 57% Bor entsteht die „ γ -Phase“, Ta_3B_4 . In ihr bilden die Bor-Atome Netzfragmente; sie ist nicht homogen. Mit 64–72 Atom-% Bor tritt die wieder homogene „ ϵ -Phase“ auf mit der Verbindung TaB_2 , vom AlB_2 -Typ. In ihr bilden die B-Atome kontinuierliche Netze. (Acta Chem. Scand. 3, 603/15 [1949]). —J. (730)

Eine Tüpfelreaktion auf Cadmium haben E. van Dalen und G. DeVries entwickelt. Nachdem Hg, Bi und Pb in der zweiten Gruppe des Analysenganges mit NH_3 abgeschieden sind, wird, falls Cu vorhanden, die Blaufärbung mit KCN zum Verschwinden gebracht. Man bringt sodann einen Tropfen 10-proz. Na_2S -Lösung auf Filterpapier und läßt danach aus einer Kapillare einen Tropfen der Analysenlösung einsaugen. Es entsteht ein gelber Fleck von CdS . Die Empfindlichkeit beträgt 1:100000 neben der 5000-fachen Cu-Menge bei einem Tropfen von 0,05

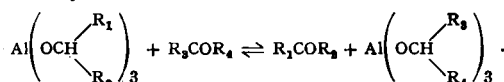
ml. Überschüssiges KCN verringert die Empfindlichkeit bedeutend. Spuren von Hg, Bi und Pb stören kaum, sondern bilden ein dunkles Fleckchen innerhalb der gelben CdS-Zone. (Analyt. Chim. Acta 3, 567 [1949]). — Bo. (717)

Die Speicherung von Plutonium und Curium wurde im Tierversuch von K. G. Scott und Mitarbb. untersucht. Ratten wurde intramuskulär ^{239}Pu in der 3+, 4+ und 6+-wertigen Form injiziert und die Organe nach 5–8 Wochen untersucht. Der Gastrointestinal-Trakt war frei von Pu, während das Metall im Skelett in großem Maße retiniert wurde. Sehr schön läßt sich die Speicherung im Endost, Periost und den endostealen Schichten der Knochentrabekel in Radioautogrammen zeigen. Zwischen den drei Valenz-Zuständen wurde kein Unterschied gefunden. Curium, ^{242}Cm , zeigt ein etwas anderes Verhalten. Es wird zunächst in der Leber gespeichert und von dort in die Knochen übergeführt. Ebenso verhält sich Americium. Der Ort der Speicherung und der Nachweis in diesen ist der gleiche. (J. biol. Chemistry 176, 283/93 [1948]; 177, 325/35 [1949]). — J. (722)

Trimethylsilyl-Cellulose. Trimethylchlorosilan und andere Chlor- und Acetoxysilane reagieren nach Untersuchungen von H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid und J. F. Jurgens mit Cellulose unter Bildung von Produkten, die auf Grund der Gewichtszunahme und des Siliciumgehaltes eine Substitution bis zu 2.75 Gruppen je Glucose-Einheit aufweisen. Bestimmungen der Gewichtsveränderung der Trimethylcellulose mit der Zeit zeigten, daß das Produkt in trockener Luft bei Zimmertemperatur stabil ist, sich aber bei höherer Temperatur oder in Gegenwart atmosphärischer Feuchtigkeit zersetzt. Es wird in kochendem Wasser sowie durch verdünnte Säuren oder Alkalien hydrolysiert. Bei partiell substituierten Celluloseacetaten reagieren die Halogensilane nur mit den unsubstituierten Hydroxyl-Gruppen. Die Ergebnisse zeigen, daß Cellulose mit substituierten Silanen definierte Verbindungen bildet. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 1919 [1948]). — Ha. (684)

Die direkte Chlorierung von tert. Butylbenzol in der Seitenkette zu 1-Chlor-2-methyl-2-phenyl-propan war bisher vergeblich versucht worden. Sie gelang jetzt W. Truce, E. T. McBes und C. Alfieri durch Einleiten von Chlor bei kräftiger Belichtung mit 48% Ausbeute. (J. Amer. Chem. Soc. 71, 752/53 [1949]). — J. (680)

Die Reaktion von Oppenauer zur Oxydation primärer und sekundärer Alkohole zu den Carbonylverbindungen beruht auf dem von Meerwein gefundenen Redoxsystem



Während sich jedoch bei der Meerwein-Reaktion eine leicht siedende Verbindung bildet, durch deren Abdestillieren das Gleichgewicht dauernd nach der Seite des Alkohols verschoben wird, mußte diese Gleichgewichtsverschiebung bei der Oppenauer-Oxydation durch Anwendung großer Mengen des H-Acceptors erzwungen werden. Das bedingte eine lange Reaktionszeit und die Möglichkeit von Nebenreaktionen. A. Lauchenauer und H. Schinz arbeiteten nun ein Verfahren aus, das die konsequente Umkehrung der Meerwein-Ponndorf-Reaktion ist: Wählt man nämlich den H-Acceptor so, daß der darzustellende Aldehyd die tiefsiedende Komponente bildet und sich abdestillieren läßt, so muß die Reaktion zwangsläufig in der gewünschten Richtung verlaufen. Der zu oxydierende Alkohol wird mit Al-isopropylat im Vakuum bei erhöhter Temperatur in die Al-Verbindung überführt und so fixiert. Als H-Acceptor wird für aliphatische Alkohole Zimtaldehyd, für alicyclische Anisaldehyd, Piperonal, Veratrumaldehyd oder p-Nitrobenzaldehyd verwendet. Der Siedepunkt des Oxydationsmittels soll etwa 50° höher liegen als der des entstehenden Aldehyds. Die neue Methode wurde zunächst besonders an Monoterpenalkoholen untersucht. Die Ausbeuten sind i. a. gut. In einzelnen Fällen ist mit Doppelbindungsverschiebungen zu rechnen, z. B. Iso-lavandulal aus Lavandulol. (Helv. Chim. Acta 32, 1265 [1949]). — J. (611)

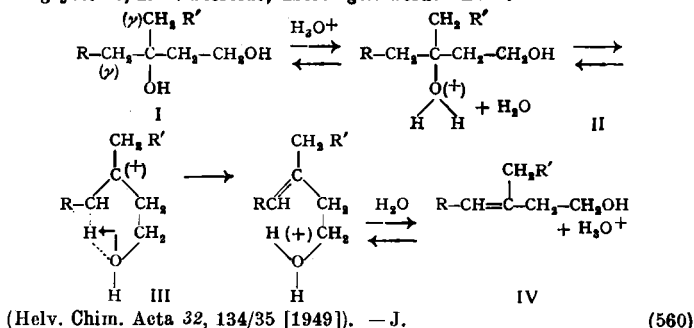
Die Wanderung von Brom in β -Ketosäureestern und 1,3-Diketonen untersuchte A. Becker. Halogen substituiert im normalen β -Ketosäureestern zuerst die Methylen-Gruppe und wandert dann in Gegenwart des entstehenden HBr in γ -Stellung. Diese Erscheinung tritt nur beim Brom auf; Cl bleibt in α -Stellung. In geeigneten Verbindungen können nacheinander zwei Bromatome ihre Stellung wechseln. Eine solche Verbindung ist Diacetessigsäure-Äthylester. Aus ihm wird γ , γ -Dibromdiacetessigester erhalten, dessen Konstitution durch Synthese auf anderem Wege bewiesen wurde und der mit Phenylhydrazin ein Pyrazol-Derivat bildet. Nach Ersatz des Broms durch Jod und Abspaltung erfolgt Cyclisierung zu einem Cyclopentan-1,3-dion-Derivat. Theoretisch läßt sich der Vorgang dadurch deuten, daß das Brom von einer Stellung lockerer Bindung durch intermolekulare Reaktion eine Stelle festerer Bindung (γ -Stellung) bromiert. HBr bewirkt nicht nur die Umlagerung, sondern verhindert auch den Eintritt von zwei Atomen Br in dieselbe Methyl-Gruppe des Esters. Dadurch wird das Halogen zwangsläufig symmetrisch verteilt. (Helv. Chim. Acta 32, 1214/1122 [1949]). — J. (668)

LiAlH₄-Reduktion quartärer cyclischer Ammoniumsalze, die sich vom Chinolin und Isochinolin ableiten, gibt nach H. Schmid und P. Karrer o-Dihydro-Derivate. Die Methode bietet gewisse Vorteile vor der klassischen Methode mit Natriumdithionit. Es wurden unter anderem hergestellt 1-Phenyl-2-methyl-1,2-dihydro-isochinolin aus 1-Phenyl-isochinolin-jodmethylat, 1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydrochinolin, 1,2-Dihydro-laudanosin und Dihydro-anhydroberberin. Der Mechanismus wird folgendermaßen formuliert: Aus dem Metallhydrid entbundenes H⁻ verbindet sich

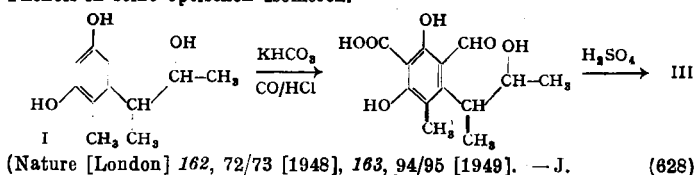
mit der Ammoniumbase zu einem unbeständigen Ammoniumhydrid, dessen mesomere „Ylid“-Form sich zum 1,2-Dihydro-Derivat stabilisiert, indem das H-Atom, nun als Proton, vom Stickstoff an das nucleophile C-Atom wandert. (Helv. Chim. Acta 32, 960/66 [1949]). — J. (624)

Reinigung von Phenol für die Papier-Tellungs-Chromatographie. Die Verwendung des Systems Phenol-Wasser zur Papierchromatographie wird häufig durch Fremdfärbungen stark eingeschränkt, die besonders stören, wenn das Chromatogramm in Ammoniak-Atmosphäre gewonnen wird. Bei der Identifizierung von Aminosäuren in Bakterienkultur-Filtraten machten die Fremdfärbungen fast immer die Ergebnisse unzuverlässig. O. J. Draper und A. L. Pollard fanden, daß die Färbungen wahrscheinlich katalytisch durch Schwermetalle, die im Phenol und in dem zu seiner Verdünnung verwendeten Wasser enthalten sind, verursacht werden. Sie empfehlen, das Phenol vor der Verwendung zu destillieren. Die Kristalle werden mit 12% Wasser verflüssigt und unter Zusatz von 0,1% Aluminium-Drehspänen und 0,05% NaHCO₃ bei normalem Druck destilliert, bis das azeotrope Gemisch abgetrieben ist; die Destillation wird dann unter 25 mm Hg fortgesetzt, bis ein geringer, fast schwarzer Rückstand zurückgeblieben ist. Der Wassergehalt des Phenols wird mit dreifach destilliertem, auf Schwermetalle geprüftem Wasser auf etwa 25% eingestellt. Der Wassergehalt kann ohne die Ergebnisse zu beeinflussen, zwischen 24 und 28% liegen. Fremdfärbungen bleiben so völlig aus und die Aminosäure-Banden sind scharf begrenzt. Selbstverständlich muß auch die Probesubstanz frei von Schwermetallen, insbes. Cu, Zn, Fe und Mn sein. (Science [New York] 109, 448/49 [1949]). — Hn. (714)

Die Wasserabspaltung bei 1,3-Diglykolen erklärte R. T. Arnold. Tertiär-primäre 1,3-Glykole (I) spalten nur ein Wasserstoff-Atom ab, das in γ -Stellung zur primären Hydroxyl-Gruppe steht. Dies geschieht über das Carbonium-Ion (II), bei dem das am γ -C-Atom gebundene H-Atom durch einen quasi 6-gliedrigen Ring in nächster Nähe des basischen Sauerstoff-Atoms steht. Die anschließende Säure-Base-Reaktion findet über eine Oxonium-Struktur (III) statt, die unter Reaktion mit Wasser im Gleichgewicht steht mit der Form (IV). Es liegt somit ein intramolekularer E₂-Reaktionstyp vor. Raummodelle zeigen, daß der Mechanismus auch auf Ringsysteme, z. B. Steroide, übertragen werden kann.



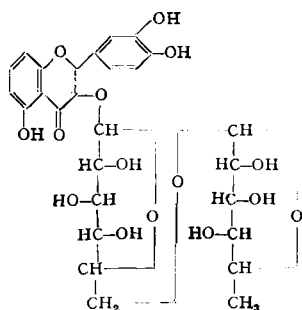
Citrinin (III), das Antibiotikum aus *Penicillium citrinum* besitzt nach J. P. Brown, N. J. Cartwright, E. A. Robertson und W. B. Whalley die Formel: die aus dem Abbau erschlossen wurde. Die Teilsynthese aus dem aus natürlichem gewonnenem gleich aktiven Phenol (I) gelang nunmehr den gleichen Autoren. Die Verbindung wurde in Glycerin bei 150° mit KHCO₃ carboxyliert, die Carbonsäure nach Gattermann in die Oxyaldehyd-carbonsäure verwandelt und der Pyran-Ring mit H₂SO₄ geschlossen. Die erhaltene Substanz war mit natürlichem Citrinin identisch. Da auch optisch inaktives (I) synthetisiert wurde (und daraus inaktives Citrinin) fehlt zur Totalsynthese nur noch die Spaltung des Phenols in seine optischen Isomeren.



Das Gonadotropin A (FSH) wurde im Arbeitskreis um H. M. Evans isoliert nach den üblichen Methoden der Eiweißchemie durch mehrmals aufeinanderfolgende Ammonsulfat- und Alkohol-Fraktionierungen bei pH 4.7. Das Endpräparat erwies sich bei der Elektrophorese und in der Ultrazentrifuge als einheitliches Proteid. Im biologischen Test an hypophysktomierten weiblichen Ratten wurde das Follikelwachstum angeregt bei Gaben von 0.05 mg. Dagegen blieb der thyreotrope, adrenocorticotrope und Wachstumseffekt aus, was ebenfalls beweisend für die Reinheit des Produktes ist. (Science [New York] 109, 445/46 [1949]). — J. (672)

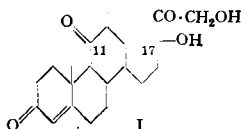
Ein Hexachlorcyclohexan-Präparat ist das Jacutin der Firma E. Merck, das in verschiedenen Formen in den Handel kommt: Puder und Waschmittel zur Ungeziefer- und Räudebekämpfung, die sehr bequem zu handhabenden Räuchertabletten zur Raumentwesung, Emulsion zur Behandlung der Krätze. Puder, Emulsion und Räuchertabletten enthalten das reine γ -Isomere, das Waschmittel ein damit angereichertes Isomeregemisch. Jacutin besitzt die typische, hochinsektizide Wirkung der Hexachlorcyclohexan-Präparate. — Bo. (713)

Rutin ist ein wasserlöslicher Wirkstoff mit Vitamin-P-Eigenschaften. Er setzt die Durchlässigkeit der Kapillarwände herab und stellt bei Brüchigkeit die normale Resistenz wieder her. Die Tagesdosis beträgt zwischen



120–400 mg. Es wird besonders auch für die Ödembehandlung empfohlen. (Klin. Wschr. 27, 294ff. [1949]). —Bo. (642)

Cortison, 17-Hydroxy-11-dehydrocorticosteron (I, zunächst als „Präparat E“ bezeichnet), ein Nebennierenrindenhormon, wird in USA gegen Polyarthritiden rheumatika als Acetat pro Tag mit 100 mg-Injektionen empfohlen¹⁾. Da die bisherige Synthese aus Desoxycholsäure (aus Ochsen-galle bei Merck u. Co. über 37 Stufen, mit 0,05 % Ausbeute) nicht ausreicht wird untersucht, ob nicht über das Sarmentogenin (Aglucan aus *Strophantus sarmentosus*) oder das Botogenin der Yamswurzel bessere Herstellungsmöglichkeiten gegeben sind. Adrenocortin, das bei Gesunden die Cortison-Bildung anregt — Armour u. Co. isolieren es aus Schweinehypophysen — verbleibt nur 2–3 h im Körper und man versucht Präparate zu erhalten, die länger wirken, bzw. durch Synthese größere Mengen dieser Verbindung herzustellen. (732)



¹⁾ Vgl. Chem.-Ing.-Technik 21, 437 [1949].

Den Einfluß von Feuchtigkeitsschwankungen auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit von GR-S ermittelten J. C. Rush und S. C. Kilbank. Die in den Mischungen zurückgehaltene Feuchtigkeit wurde nach einer Modifikation der Karl Fischer-Methode bestimmt. Bis zu etwa 0,25 % (berechnet auf das Gesamtgewicht des Polymerisats im Mischungsrezept) wirkt Wasser verzögernd bei der Vulkanisation. In größeren Mengen beschleunigt es. Wird das im Mischrezept vorgesehene Zinkoxyd durch Trocknen bei 400° aktiviert, so tritt eine beträchtliche Steigerung der Vulkanisationsgeschwindigkeit ein. Das Phänomen der Verfestigung der Mischungen durch Zinkoxyd wird daher in der Weise gedeutet, daß das Zinkoxyd teilweise als Katalysator für die Reaktion zwischen Mercaptan und Schwefel dient, während der Rest als Entwässerungsmittel wirkt. Auch der Befund, daß Zinkoxyd von geringerer Teilchengröße eine höhere Beschleunigung ergibt, steht hiermit in Einklang, da dann eine größere Oberfläche für die Feuchtigkeitsabsorption zur Verfügung steht. Braendle und Wiegand¹⁾ diskutierten die Möglichkeit, zu GR-S Feuchtigkeit zuzusetzen, um eine höhere Vulkanisationsgeschwindigkeit zu erzielen, lehnten aber diesen Vorschlag als unpraktisch ab. Die Verf. kommen zu dem Schluß, daß es wirtschaftlich gerechtfertigt sein könne, das Zinkoxyd zu aktivieren, um eine höhere Vulkanisationsgeschwindigkeit zu erzielen und die Menge an Zinkoxyd, die zur Erzielung einer bestimmten Vulkanisationsgeschwindigkeit erforderlich ist, zu reduzieren. (Ind. Engng. Chem. 41, 167 [1949]). —Ha. (681)

Die Tieftemperatur-mischpolymerisation des Butadiens bei 0° und darunter ergibt Kautschuke von außerordentlich guten Eigenschaften. Dies Verfahren wurde ermöglicht durch das Auffinden von bei so niedrigen Temperaturen wirksamen Initiatoren durch C. F. Fryling und Mitarb. Die Initiatoren gehören zwei Gruppen an: 1) Radikalinitiatoren, wie den Diazothioäthern z. B. „Dresinate 731“ (8 Kaliumoleat als Emulgator) oder 2-(4-Methoxybenzyl-diazo-mercapto)-naphthalin + Ferricyanid und 2) Redox-Systemen, wie Eisenpyrophosphat + Zucker oder Cumenperoxyd, FeSO₄ und Natriumpyrophosphat im Molverhältnis 1:1:1. Günstig ist der Zusatz von Emulgatoren in Mengen von 0,5–2 Millimol % und Schmelzpunktsniedrigern, diese dürfen jedoch die Reaktion nicht verlangsamen (Ind. Engng. Chem. 41, 986/91 [1949]). —J. (615)

¹⁾ Ind. Engng. Chem. 36, 724 [1944].

Literatur

Kitāb Kimiyyā al itr wat-tasidāt, Buch über die Chemie des Parfüms und die Destillationen von Yaḡūb b. Ishāk al-Kindī, ein Beitrag zur Geschichte der arabischen Parfümchemie und Drogenkunde aus dem 9. Jahrh. P. C. übersetzt von Karl Garbers. (Abhandlungen für die Kunde des Morgenlands, herausgegeben von der Deutschen Morgenländischen Gesellschaft, Bd. 30, F. A. Brookhaus, Leipzig 1949. 400 u. 60 S. DM 38.—.

Die umfangreiche Arbeit gibt Text und Übersetzung von al-Kindī's Buch über die Chemie des Parfüms nebst einer Einleitung, einem Spezialwörterverzeichnis und einer Zusammenstellung der Angaben arabischer und neuerer Schriftsteller über die bei al-Kindī erwähnten Pflanzen und Stoffe. Eine umfassende Würdigung muß einem Kenner des Arabischen überlassen bleiben, hier soll nur das hervorgehoben werden, was für den an der Geschichte der Chemie Interessierten von Wichtigkeit ist. Dies ist vor allem der Einblick, den das Werk in die Chemie der Araber des 9. Jahrh. eröffnet. Al-Kindī, ein bekannter Gegner der Alchemie, gibt hier eine Sammlung praktisch erprobter Rezepte zur Darstellung, richtiger gesagt, zur Verfälschung von allerhand Drogen, wie Mosehus und Ambra, von Salben und wohlriechenden Ölen und zur Destillation von aromatischen Wässern, wie Rosen- und Jasminwasser. Verblüfft wirkt es, daß der als Philosoph und Naturwissenschaftler hochberühmte Verf. ganz offen zugeibt, daß seine Verfahren zum Zweck der Täuschung angestellt worden sind, daß er damit viel Geld verdient und die Präparate verkauft habe, ohne daß jemand die Täuschung merkte, selbst nicht die Drogisten. Ähnliche Versicherungen kommen ja schon im Papyrus Leidensis X vor. Die Rezepte sind in sehr klarer Sprache abgefaßt, so daß auch der heutige Leser an Hand der von Garbers gegebenen Erläuterungen sich ein deutliches Bild von den im 9. Jahrh. üblichen Verf. machen kann. Unterstützt werden die Ausführungen durch einige kleine Abbildungen, die dankenswerterweise in der Einleitung in verbesserter und vergrößerter Form wiedergegeben werden. Dargestellt sind Alembik und Kürbis, wobei allerdings die dazugehörigen Unterschriften (durch den arabischen Schreiber?) vertauscht worden sind, ferner eine Apparatur zur Destillation aus dem Wasserbad und zur trockenen Destillation, sowie zur Sublimation des Camphers und zur Erhitzung des Q.ṭrān (des terpentinartigen Exsudats brennender Kienfackeln) mit wohlriechenden Ölen. An Öfen kommen vor ein viereckiger und ein dem kleinen Backofen „Tannur“ ähnlicher, der sich als Athanor auch in den Schriften der lateinischen Alchemisten erhalten hat. Diese und andere Geräte werden in der Einleitung besprochen. Wichtig sind dann auch die in der Zusammenstellung der Pflanzen und Stoffe mitgeteilten Angaben über Chemikalien, wie Vitriol, Salmiak, Borax, Andaransalz, Bambuszucker usw., die einen guten Überblick über die oft sich widersprechenden oder unklaren Bezeichnungen der alten Schriftsteller geben. Garbers Arbeit bringt eine wesentliche Bereicherung unserer Kenntnisse der frühen arabischen Chemie. W. Ganzenmüller. [NB 149]

Tafeln elementarer Funktionen von Fritz Emde. 2. Auflage. XII, 181 S. mit 83 Textfiguren. B. G. Teubner, Leipzig 1948. 11.60 DM.

Das Rechnen mit den elementaren Funktionen erfordert häufig die Vornahme einer größeren Anzahl zwar an sich einfacher Operationen, die aber besonders bei der Auswertung längerer Versuchsserien von vielen praktischen Rechnern als äußerst lästig empfunden werden; die Emdeschen

Tafeln der elementaren Funktionen, die sich in ihrer nunmehr vorliegenden zweiten Auflage nur unwesentlich von der ersten unterscheiden, haben gerade den Zweck, uns diese lästigen Operationen zu ersparen. Der Chemiker wird zwar bei der Auswertung einzelner Versuche geneigt sein, diese in althergebrachter Weise auszurechnen, solange es sich um die Verwendung elementarer Funktionen handelt; sofern aber die Wiederholung der gleichen Operationen erforderlich wird — wie etwa Bestimmung der Wurzeln einfacher Gleichungen mit variierenden Koeffizienten — so sollte er die kleine Mühe nicht scheuen, die Tafeln zur Hand zu nehmen, um nach kurzer Einarbeitung an Hand der reichlich gegebenen Erläuterungen die anfallenden Aufgaben im Bruchteil der sonst erforderlichen Zeit zu bewältigen. Der Physikochemiker würde es hier begrüßen, wenn neben der Planckschen Strahlungsfunktion auch die Planck-Einsteinschen Tabellen zur Bestimmung der thermodynamischen Funktionen des linearen Oszillators in diesem Bande Aufnahme finden würden. Klaus Schäfer. [NB 120]

Acetylene Chemistry, von Julius Walter Reppe. Charles A. Meyer & Cie. Inc. New York 17. 1949, 209 S., 10.00 \$.

Dr. W. Reppe, der Leiter des Hauptlaboratoriums der „Badischen Anilin- und Sodafabrik“ (Werk Ludwigshafen der ehem. I. G. Farbenindustrie, A. G.), ist durch die Patentliteratur als der Erfinder bahnbrechender Verfahren der aliphatischen Chemie bekannt. In der letzten Zeit ist er in der deutschen wissenschaftlichen Literatur durch die Veröffentlichung neuer Polymerisationsreaktionen des Acetylen¹⁾ hervorgetreten.

Die vorliegende Monographie ist die englische Übersetzung des Berichtes (O. T. S. — PB-Report 18852-a) über seine Forschungstätigkeit in der I. G., den er während seiner Untersuchungshaft auf Veranlassung der Amerikanischen Militärregierung im November 1945 begann. Das Werk umfaßt rund 200 Seiten im DIN A 4-Format (es ist einseitig bedruckt und in losen Blättern als „Ringbuch“ zusammengefügt, so daß es durch Notizen ergänzt werden kann). Dieser im Vergleich zu der großen Fülle des mitgeteilten Stoffes geringe Umfang erlaubt dem Verf. nicht, das experimentelle Material detailliert darzustellen; der Leser findet es in den zahlreichen angeführten Patenten und Patentanmeldungen. Das Buch gewinnt durch diese Beschränkung in der Übersichtlichkeit und in der Darstellung des Stoffes als eines einheitlichen organisch gewachsenen Ganzen. Die eingehende Behandlung der neuen Verfahren mit ihren Schwierigkeiten und Gefahren (Handhabung von Acetylen unter Druck, Verwendung von Acetylenkupfer und Metallcarbonylen als Katalysatoren) vom Laborversuch bis zur großtechnischen Fabrikation läßt die speziellen, experimentellen Voraussetzungen der einzelnen Prozesse und die entscheidende Bedeutung der Katalysatoren klar hervortreten. Die vom Verf. für die neuen Reaktionen gezeigten Katalysatoren sind im hohen Grade spezifisch und gleichen in dieser Beziehung den bekannten Katalysatoren für die Aktivierung des Acetylen, den Quecksilberverbindungen und dem Kupferkontakt von Nieuwland.

Dr. Reppe berichtet auf den ersten Seiten des Buches über seine Arbeiten auf dem Gebiet der Acetaldehyd- und Äthylenchemie, an deren technischem Ausbau er maßgebend beteiligt war. Die folgende Darstellung der neuen Acetylen- und Kohlenoxyd-Reaktionen zerfällt in vier große

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 61, 496 [1949].