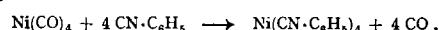
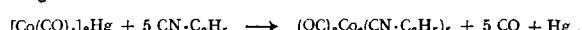


Schließlich wird über neue Substitutionsreaktionen an Metallcarbylen berichtet, die im Anschluß an frühere Arbeiten des Vortr. mit Isonitrilen durchgeführt wurden. Während bisher mit Aminen und anderen komplexbildenden Stoffen nur partielle Substitution des CO festgestellt wurde, werden mit Isonitrilen mitunter sämtliche CO-Moleküle ersetzt, z. B.



ein Vorgang, der – bei sonst grundsätzlich gleichem Charakter dieser wie der früheren Substitutionsreaktionen – auf die strukturelle Analogie zwischen Metallcarbylen und -isonitriden zurückzuführen ist. Denn es handelt sich in diesen Fällen stets um Durchdringungskomplexe mit Metall-Kohlenstoff-Bindung. Auch sonst tritt unter Beibehaltung der Valenzzahl des Metallatoms an Stelle des CO Isonitrid ein, wenn es auch nicht zum völligen Ersatz der CO-Moleküle kommt. So führen Alkylisonitride zu gemischten Typen wie $(\text{OC})\text{Ni}(\text{CN}\cdot\text{CH}_3)_3$. Kobaltcarbyle reagieren besonders lebhaft, geben jedoch nur partiell substituierte, wie Kobaltcarbonyl selbst zweikernige Verbindungen: $[(\text{OC})\text{Co}(\text{CN}\cdot\text{CH}_3)_3]_2$ und $(\text{OC})_3\text{Co}_2(\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_5$. Letztere Verbindung entsteht sogar leicht aus dem begümen zugänglichen Kobaltcarbonyl-Quecksilber unter Eliminierung des Edelmetalls:



Carbonylhalogenide reagieren im gleichen Sinne, z. B. gibt $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ spontan das goldgelbe $\text{Fe}(\text{CN}\cdot\text{CH}_3)_4\text{J}_2$. Die Untersuchungen mit anderen Metallcarbylen, besonders der Eisen- und Chromgruppe, die CO nur langsam austauschen, befinden sich im Gang, wie überhaupt dieses Gebiet unter den vom Vortr. bei seinen Arbeiten über Metallcarbyle seit langem verfolgten Gesichtspunkten ausgebaut wird. – Die Metallisonitride sind gegenüber den betr. Kohlenoxydverbindungen durch viel größere Beständigkeit, tiefere Farbe und gutes Krystallisierungsvermögen ausgezeichnet. Die Tetraphenylisonitrid-Verbindung des Nickels ist z. B. kanariengelb, zerstetzt sich erst oberhalb 105° und wird in der Kälte selbst von konz. Mineralsäuren nicht angegriffen. Starke konz. Laugen zersetzen beim Erhitzen langsam unter Abspaltung von Isonitrid. Die Phenyl-Verbindungen sind in organischen Mitteln leichter löslich als die Methylisonitride. Insgesamt zeigen die Metallisonitride Züge, die in gleicher Weise für die Metallcarbyle wie für metallorganische Verbindungen charakteristisch sind.

H. [VB 186]

Chemisches Kolloquium der Universität Mainz

am 9. März 1950

L. KOFLER, Innsbruck: Über ein neues Hilfsmittel zur raschen Prüfung organischer Substanzen.

Aus einer ursprünglich nur als „Vorwärmer“ zum Heiztisch-Mikroskop gedachten Einrichtung wurde die „Heizbank“ entwickelt, die im wesentlichen aus einem langen schmalen Metallkörper besteht, auf dem durch einseitige elektrische Heizung ein annähernd linearer Temperaturabfall von $\sim 265^\circ$ bis $\sim 50^\circ$ erzeugt wird. Zur Temperaturablesung dient eine eichfähige Skala.

Auf der Heizbank kann man, wie gezeigt wurde, in weniger als 1 min Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte bestimmen. Dadurch und durch die Bestimmung von eutektischen Temperaturen mit geeigneten Testsubstanzen ermöglicht die Heizbank eine schnelle Identifizierung organischer Stoffe. Die Heizbank erlaubt eine genauere Beurteilung der Reinheit als die Schmelzpunktbestimmung im Kapillarröhrchen.

Da auf der Heizbank die Substanzen innerhalb weniger Sekunden auf die Schmelztemperatur gebracht werden, lassen sich hier Schmelzpunkte auch bei vielen zersetzbaren Substanzen reproduzierbar bestimmen. Z. B. Aspirin 143° , Morphin 260° , Rohrzucker 189° . Bei Hydraten kann man das Vorhandensein des Krystallwassers und das Verhalten des Hydrats beim Erhitzen (Entweichen des Krystallwassers, Schmelzen des Hydrats und der wasserfreien Substanz) besser verfolgen als im Kapillarröhrchen.

Bei Zweistoffgemischen läßt sich auf der Heizbank die Klarschmelzgrenze (Punkt der primären Krystallisation) bestimmen. In Verbindung mit der Kontaktmethode, die auf dem Heizmikroskop in wenigen Minuten die Feststellung der Grundform des Zustandsdiagramms gestattet, wird es dadurch möglich, bei Systemen mit einfachem Eutektikum in 30 bis 40 min das Diagramm aufzustellen. Das Verfahren ist unter anderem zur schnellen Kontrolle von Arzneigemischen geeignet, indem man das zu prüfende Präparat und ein entsprechend der Vorschrift hergestelltes Gemisch nebeneinander auf die Heizbank bringt und dabei vergleicht, ob die eutektische Temperatur und die Klarschmelzgrenze der beiden Proben übereinstimmen.

Die Heizbank ist bei den Optischen Werken, C. Reichert, Wien und in Deutschland bei Wagner & Munz, München 2, Türkstraße 17, erhältlich.

K.

[VB 182]

Rundschau

Der Neutronen-Pile wird von H. Brown und E. D. Goldberg zur quantitativen Bestimmung von Spuren-Metallen verwandt, die von den Autoren als „Pile-Bestrahlungs-Methode“ bezeichnet wird. Das zu untersuchende Material wird mit langsamem Neutronen im Argonne-Pile bestrahlt und nach bekannten Methoden das darin zu bestimmende Metall durch Zusatz des nichtaktiven Trägers isoliert. Die β -Strahlung des aktivierten Metalls wird dann im Geiger-Müller-Zähler gemessen. Gleichzeitig wird eine bekannte Menge des reinen Metalls bestrahlt und gemessen. Der Gehalt im Ausgangsmaterial wird durch Vergleich der Strahlungs-Abnahme von Analysen- und Test-Probe erhalten. In Meteoriten wurde der Gehalt an einigen Spurenmetallen untersucht und $1,5-3 \gamma$ Gold/g und $0,3-1,6 \gamma$ Rhenium/g gefunden. Diese Werte sind höher als die von Noddack spektroskopisch ermittelten. (Analyst. Chemistry 22, 308/11 [1950]). — J. (902)

Eine verbesserte allgemeine Zustandsgleichung konnte bereits 1944 von Mac Leod¹) dadurch aufgestellt werden, daß an Stelle der bei van der Waals unabhängigen Konstanten b eine von den neuen Konstanten A, B und C nach $b' = A - B\pi - C\pi^2$ abhängige Variable b' tritt, wobei $\pi = p + a/V^2$ ist. W. F. Rush und B. W. Gamson haben die neuen Konstanten bei 20 unpolaren Substanzen als Funktionen der kritischen Daten aufgetragen, wobei die Volumina im flüssigen, kritischen und gasförmigen Zustand und bis zu 210 Atm.-Drucken zur Berechnung herangezogen wurden. Für a und A ergaben sich lineare Beziehungen ($a = 1,82 \cdot 10^8 \cdot V_k^2 \cdot pk$ und $A = 3,34 \cdot V_k$), während B und C paraboliformig von V_k/pk bzw. V_k/p_k^2 abhängen. Bei der relativen Unsicherheit der kritischen Daten sind die Abweichungen von $\pm 7\%$ gering. Mit den von den Verff. angegebenen Diagrammen und Formeln lassen sich bei unpolaren Verbindungen a, A, B und C aus den kritischen Daten errechnen, mit deren Hilfe man Volumina und Dichten bei beliebigen Drucken und Temperaturen angeben kann. — (Ind. Engng. Chem. 41, 78/81 [1949]). — W. (880)

Untersuchungen an Gallium(III)-chlorid, die von K. Clusius und F. Hitzig ausgeführt wurden, zeigten, daß GaCl_3 -Dämpfe Gold, Platin, Molybdän und Wolfram nicht angreifen, wohl aber Silber, Kupfer, Blei, Zink und Cadmium, die als Chloride in Lösung gehen. Aus den entstehenden Schmelzen mit Silber und Kupfer sublimiert beim Erhitzen wieder Gallium(III)-chlorid ab (Fp. 78.0° . Kp.₇₅₀ 200.4°). Es liegt z. B. beim Silber das heterogene Gleichgewicht: $\text{Ag} + \text{GaCl}_3 \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{GaCl}_2$ vor. Außer Galliumchlorid kann auch metallisches Gallium mit AgCl und anderen Metall-Halogeniden, wie Bleichlorid, CuCl, Quecksilberchlorid, Silberbromid oder Bleibromid reagieren, wobei die Reaktion um so leichter abläuft, je größer die auftretende Wärmetönung ist. Man hat so also eine einfache und ergiebige Methode zur Darstellung von Galliumchlorid und -bromid, was besonders wichtig ist für die Darstellung von $\text{Ga}^{35}\text{Cl}_3$ zur Trennung der Gallium-Isotope ^{69}Ga und ^{71}Ga . (Helv. Chim. Acta 33, 506/11 [1950]). — J. (920)

¹) Trans. Faraday Soc. 40, 439 [1944].

Zur kolorimetrischen Bestimmung des Bors bei biochemischen und Boden-Untersuchungen schlagen J. T. Hatcher und L. V. Wilcox eine Lösung von 0,05% Carmin in 95–96 proz. Schwefelsäure vor. Bor bildet mit Carmin, noch besser, aber teurer, mit Carminsäure proportional der Konzentration einen roten Farblack. Die Intensität der Färbung wird bei $585 \mu\text{m}$ spektralphotometrisch gemessen und mit einer Eichkurve auf die Borkonzentration berechnet. Die Farbe des Komplexes ändert sich, auch über viele Stunden, nicht, ebenso hat die Temperatur keinen Einfluß. Der Bor-Gehalt der zu untersuchenden Lösung muß zwischen 5 und $100 \gamma/\text{ml}$ liegen, anderenfalls muß die Lösung verdünnt oder konzentriert werden, 2 ml der Lösung werden mit 2 Tropfen konz. Salzsäure und 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt, dann wird das Reagens (10 ml) zugeben und gegen eine Blindprobe colorimetriert. Ebenso wird mit der Asche von organischem Material verfahren. Es müssen selbstverständlich Borsäure-freie Geräte verwendet werden. Störendes Nitrat und Nitrit wurden durch die Salzsäure entfernt. Germanium, Molybdän, Cer, Silikate, Ammoniak, Fluorid und sämtliche im Wasser vorkommenden Metalle und Metalchloride stören nicht. Der relative Fehler der Analysen beträgt $\pm 5\%$. (Anal. Chemistry 22, 567/69 [1950]). — J. (935)

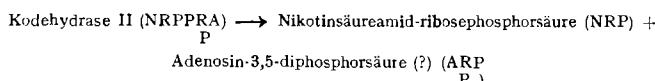
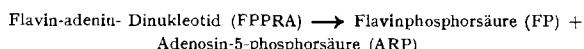
Atomgewichtsreiner Cäsiumalaun läßt sich aus schwedischem Pollucit, einem Aluminium-Cäsium-Silicat (30,77% Cs_2O ; 16,71% Al_2O_3 ; 1,60% Rb_2O ; 0,51% K_2O ; 1,87% Na_2O ; 0,25% Li_2O) in kurzer Zeit kiloweise gewinnen, wenn man, wie K. Clusius und H. Stern angeben, aus dem mit Salzsäure aufgeschlossenen Mineral die Alkalialaune ausschlägt und der wiederholten Krystallisation unterwirft. Nach der sechsten Krystallisation besteht das Präparat aus reinem Cäsium-Alaun, wie Leitfähigkeitsmessungen erkennen lassen, die für eine Kaliumalaun-Lösung 3,6 mal größer ist als die einer entsprechenden Rubidium-Alaun-Lösung, die wieder 3,4 mal besser leitet als eine Cäsium-Alaun-Lösung. (Helv. Chim. Acta 33, 462/65 [1950]). — J. (921)

Membranen, Stäbchen und Röhren aus Ionenaustauschharzen und damit imprägniertes Filtrierpapier entwickelte T. R. E. Kreßmann. Die Ionenaustauscher enthalten wie das gekörnte Material SO_3H , COOH - und Amino-Gruppen, nehmen ca. 55% H_2O auf und sind in wässrigen und organischen Flüssigkeiten unlöslich. Durch Salzlösungen können die sauren Harze in jede gewünschte kationische Form gebracht werden. Verwendung als Elektroden zur Bestimmung von Ionenaktivitäten analog wie mit der Glaselektrode; zur Elektrodialyse, wobei durch geeignete Beladung bestimmte „Sieb“-Effekte erzielbar sind, und zur Papierchromatographie. (Nature 165, 568 [1950]). — Ma. (950)

Essigsäure Uranylacetat-Lösungen werden durch Bestrahlung in Methan und CO_2 gespalten, K. Clusius und M. Geldmacher untersuchten diese Photolyse im Quarz-UV und im sichtbaren Licht. Wird CH_3COOD in D_2O mit Quarz-UV bestrahlt, bestehen 21–36% des entweichenden Methans aus CH_3D , der Rest aus CH_4 ; im Tageslicht dagegen werden

71% CH_3D und 29% CH_4 gebildet. CH_4 kann nur in einem Radikalmechanismus entstehen, CH_3D durch eine sterische Neuordnung der Atome der CH_3COOD -Molekel, evtl. unter Mitbeteiligung des Lösungsmittels. Das bedeutet, daß bei der großen Energiezufuhr mit Ultraviolet (118–142 Kcal.) die Molekel an der schwächsten Stelle, der C-C-Bindung unter Bildung von CH_3 -Radikalen zerfällt. Die Bindungsenergie, die überwunden werden muß, wird zu 75 Kcal. angegeben. Ist die absorbierte Quantenenergie geringer, oder wird die Energie durch Stöße mit dem Lösungsmittel entwertet, tritt die Spaltung zu Gunsten einer Umguppierung, deren Aktivierungsenergie geringer als 75 Kcal. ist, in den Hintergrund. (Z. Elektrochem. 53, 197/99 [1949]). —J. (803)

Lactoflavin-5'-phosphorsäure und Nikotinsäureamid-ribosephosphorsäure sind durch eine Arbeit von Kornberg und Pricer leichter zugänglich geworden. Neben der in tierischen Zellen entdeckten Nukleosidase (Handler u. Klein), die Kozymase zwischen Ribose und Nikotinsäureamid spaltet – eine Reaktion, die spezifisch durch Nikotinsäureamid gehemmt wird –, konnten sie weiterhin in Hefe, Nieren und Kartoffeln eine Nukleotid-Pyrophosphatase nachweisen, die Kozymase in Nikotinsäureamid-ribosephosphorsäure und Adenosin-5'-phosphorsäure zerlegt. Das neue Enzym wurde aus Kartoffeln etwa 750-fach angereichert. Es spaltet ferner (neben Adenosintriphosphorsäure, Adenosinpyrophosphorsäure und Aneurinpyrophosphorsäure):



(wobei die in Klammern beigefügten Buchstaben die Verknüpfung der Komponenten veranschaulichen: F = Lactoflavin, P = Phosphorsäure, R = Ribose, A = Adenin, N = Nikotinsäureamid). Da sich aus Kodehydrase II nicht Adenosinpyrophosphorsäure, sondern wahrscheinlich Adenosin-3,5-diphosphorsäure bildet, ergeben sich neue Hinweise für ihre bis jetzt noch unklare Konstitution. Jedenfalls dürfte der dritte Phosphorsäure-Rest nicht nochmals pyrophosphatisch an einen der beiden anderen Phosphorsäure-Reste gebunden sein, wie in letzter Zeit vielfach angenommen wurde. Die Konstitution des Flavin-adenin-dinukleotides ist jetzt eindeutig aufgeklärt. Die genannten Spaltungen werden wahrscheinlich alle durch ein und dasselbe Enzym ausgeführt, da zwischen verschiedenen Substraten Substratantagonismus nachgewiesen wurde. In unreinen Enzympräparaten kommen allerdings noch andere Phosphatasen vor, die z. B. die phosphorylierten Adenosin- und Aneurin-Verbindungen weit besser spalten können. (J. biol. Chemistry 182, 763 [1950]). —Mö. (868)

Coenzym A, „Acetylphosphat“ und Citronensäure-Cyclus. Die Beteiligung der Pantothenäsäure an der Oxydation der Brenztraubensäure durch *Proteus morganii* ist schon fast ein Jahrzehnt bekannt. Novelli und Lipmann fanden nun, daß bei der Oxydation nicht nur von Brenztraubensäure, sondern auch von Glucose oder Äthylalkohol durch Hefe eine Anreicherung von Essigsäure auftritt, die bei Pantothenäsäure-arm ernährter Hefe laufend zunimmt, bei Coenzym A-reicher aber schnell wieder verschwindet. — Nachdem erkannt worden war, daß die Oxydation des Acetats in Hefe über den Citronensäure-Cyclus verläuft, und daß ferner Substanzen des Citronensäure-Cyclus beim Wachstum von *Proteus morganii* stark Pantothenäsäure-sparende Wirkung ausüben, erschien eine Beteiligung von Koenzym A an der Citronensäure-Synthese sehr wahrscheinlich. Tatsächlich fanden Novelli und Lipmann weiterhin, daß Koenzym A und Adenosintriphosphat in zellfreien Extrakten von *Escherichia coli* und von Hefe die Kondensation von Essigsäure mit Oxalessigsäure, die direkt zu Citronensäure führt, ermöglichen. In den Versuchen mit *E. coli* ließ sich ferner Acetat + Adenosintriphosphat durch synthetisches Acetylphosphat ersetzen, was bisher bei keiner Koenzym A-katalysierten Acetylierung möglich war. Dies könnte damit zusammenhängen, daß bei der Kondensation von Essig- mit Oxalessigsäure im Gegensatz zu anderen Acetylierungen nicht die COOH-, sondern die CH_3 -Gruppe der Essigsäure aktiviert werden muß, und daß bereits im synthetischen Acetylphosphat eine in dieser Richtung ausreichend aktivierte Molekel vorliegt. Unveröffentlichte Versuche von Lipmann u. Mitarb. zeigten aber in *E. coli* (und auch in *Clostridium Kluyveri*) die Anwesenheit eines neuen Enzymsystems, das synthetisches Acetylphosphat rasch in einen aktiven Acetyl-Donator umwandelt. Der letztere ist bei allen Acetylierungen wirksam, selbst bei der Kondensation von 2 Molekülen Essigsäure zu Acetessigsäure, wobei eine Aktivierung der Essigsäure sogar an 2 Stellen der Molekel erforderlich ist. Mit der Entdeckung der Beteiligung von Koenzym A am Citronensäure-Cyclus, die für tierisches Gewebe schon kurz vorher durch Stern u. Ochoa erfolgte, dürfte – neben der Bedeutung für die Acetessigsäure-Synthese – die Hauptfunktion dieses Koenzyms erkannt sein. Seine Wirkung bei der Cholin- und Sulfonamid-Acetylierung kann heute nur noch als eine Nebenfunktion angesehen werden. (J. biol. Chemistry 182, 213 [1950]). —Mö. (869)

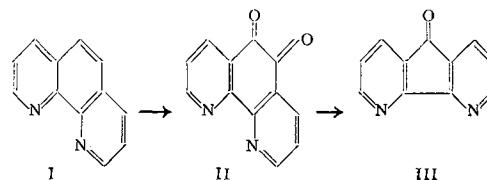
Die vollständige Verwertung von *d*-Methionin an Stelle von *l*-Methionin beim Wachstum von *Lactobacillus arabinosus* 17-5, die in Anwesenheit von $1 \times 10^{-8} \text{ g Pyridoxamin/cm}^3$ oder $1 \times 10^{-7} \text{ g Pyridoxal/cm}^3$ (nicht von Pyridoxin) erfolgt (Camien und Dunn), ist ein Gegenstück zu den Befunden von Snell¹ u. Mitarb. über die Ersetzbarkeit von B_6 -Derivaten durch *d*-Alanin. Während beim Alanin B_6 in Form einer ‘Coracemiasie’ die Bildung des offenbar für den Stoffwechsel von *L. arabinosus* notwendigen

d-Alanins ermöglicht, besorgt ein entsprechendes Ferment beim Methionin umgekehrt die Umwandlung der *d*- in die *l*-Form. *d*-Methionin dürfte bei *L. arabinosus* kein ‘essential metabolite’ sein, da nur sehr geringe Mengen in den Zellen nachgewiesen werden konnten. — Es ist noch ungeklärt, warum *L. fermenti* 36 bereits in Gegenwart von Pyridoxin, vielleicht sogar ohne dies, *d*-Methionin verwertet, und warum *L. mesenteroides* P-60 auch in Anwesenheit von B_6 -Derivaten (selbst bei weiterer Zugabe von Cholin, *m*-Inosin oder Xanthin) nur auf *l*-Methionin anspricht. Möglicherweise erweist sich der erste Stammbaum als sehr geeignet für die mikrobiologische Austestung von *d,l*-Methionin, bzw. einem Gemisch der beiden optischen Antipoden, der zweite ist jedenfalls für *l*-Methionin-Bestimmungen der Organismus der Wahl. (J. biol. Chemistry 182, 119 [1950]). —Mö. (870)

Eine neue spezifische Färbemethode der Nervensubstanz in Gefrierschnitten menschlichen Gewebes geben J. F. L. McManus und Mitarbeiter an. Die Schnitte werden mit Perjodsäure behandelt und dann mit Schiff-schem Reagens gefärbt. Dabei wird das Nervengewebe allein kräftig tingiert. Diese PAS-Methode beruht offenbar auf einem Kohlenhydrat, da ein Mucoproteid mit Cholinesterase-Wirksamkeit, das aus menschlichem Serum isoliert wurde, die gleiche Reaktion gab. Es ist wahrscheinlich, daß mit der angegebenen Methode ein solches Kohlenhydrat, das sich auch in den cholinergischen Nervenfasern befindet, angezeigt wird. (Science 111, 155 [1950]). —J. (894)

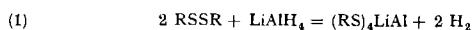
Die Synthese des Nicotinsäure-amids durch die sog. „Tryptophan-Nicotinsäure-amid-Umwandlung“ (Snyderman) wurde für die Ratte sowohl im Körpergewebe wie durch die Darmflora sichergestellt. Für den Menschen allerdings ist nach P. Ellinger bisher nur die Bildung durch die Bakterien des Darms bewiesen, so daß er auch in dieser Beziehung nicht autotroph ist. (Experientia VI, 144/45 [1950]). —J. (895)

4,5-Diaza-fluoren-9-on (III), ein neuer N-Heterocyclohex wurde von G. E. Nylett und G. I. Smith bei der Einwirkung von schwachen Alkalien auf 1,10-Phanthrolin-5,6-dion (II) gefunden. Es wird aus dem Chinon in 97% Ausbeute beim Eindampfen mit 0,25 n-Natriumhydroxyd erhalten und krystallisiert in langen silberweißen Nadeln, Fp. 212/13°, Pikrat: Fp. 142/44°, Dinitro-phenylhydrazone: Fp. (Zers.) 315/16°. Es ist zudem die erste Reaktion, bei der eine Abspaltung von Kohlenoxyd aus 1,2-Diketonen beobachtet wurde.

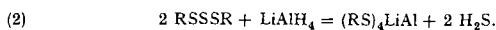


(J. Amer. Chem. Soc. 72, 842/44 [1950]). —J. (943)

Lithium-aluminium-hydrid ist in äther-artigen Lösemitteln (Äther, Tetrahydrofuran) ein wirksames Reduktionsmittel der organischen Disulfid-Bindungen, wie R. C. Arnolds, A. P. Lien und R. M. Alm angeben. Dabei entsteht zunächst ein Lithium-aluminium-Komplex unter Abspaltung einer stöchiometrischen Menge Wasserstoffs, was eine Methode zur Bestimmung der Disulfide abgeben könnte.



Durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren erhält man die entsprechenden Mercaptane. Wie auch sonst verlangsamen tertiäre Alkyl-Gruppen die Reaktion. Sie kann jedoch durch höhere Temperatur oder längere Reaktionszeiten erzwungen werden. Auch Trisulfide reagieren ähnlich in stöchiometrischen Verhältnissen:



Die Konstitution des Komplexes ist nicht bekannt und soll durch die angegebene Formel nur symbolisiert werden. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 731/33 [1950]). —J. (936)

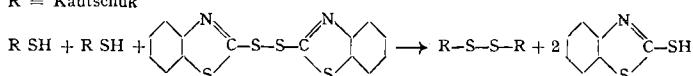
Substituierte Cyclo-octatetraene wurden von A. C. Cope und M. R. Kinter durch Addition von Alkyl-Lithium an Cyclo-octatetraen erhalten. Neben den Alkyl-cyclo-octatetraenen wurden stets 1,3,5- und 1,3,6-Cyclo-octatrien gefunden, die durch Wasserstoff-Übertragung zwischen den Addukten und Cyclo-octatetraen entstanden sind. Hergestellt wurden Phenyl-Cyclo-octatetraen (14–19%), gelbl. Flüssigkeit, $K_{\text{p},2}$ mm 92/93°, $n_{\text{D}}^{25} = 1,6182$ und p-Dimethylaminophenyl-cyclo-octatetraen (13–25%), orange Blättchen, Fp 90/90,5°. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 630/31 [1950]). —J. (908)

Die Entwicklung der organischen Mikroanalyse in Frankreich kritisiert Kahane in der Einleitung zu einer Übersicht über die Fortschritte der organischen Mikroanalyse. Danach ist der anfängliche Impuls durch Nicloux-Straßburg nach 1923 abgeebbt, erst die neuere Eröffnung eines Mikroanalytischen Laboratoriums am Centre National de la Recherche scientifique hat die Situation wieder verbessert. In der Forschung ist Frankreich aber weiterhin aus Mangel an Lehrstühlen zurück. Die Literaturübersicht von Hallett (Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. 14, 956 [1942]) zählt unter 378 nur 10 französische Referate, diejenige von Willits (Anal. Chemistry 21, 132 [1949]) 14 unter 271. (Bull. Soc. Chim. France 1950, D 1). —Pf. (848)

α,α' -Azo-diisobutyronitril¹⁾, das sich unter Stickstoff-Abspaltung und Radikalbildung beim Erwärmen zersetzt und daher ausgezeichnet zum Anstoß von Polymerisationen geeignet ist, wurde während des Weltkrieges II von der I.G.-Farbenindustrie, Werk Leverkusen, zur Erzeugung von Schaumgummi in großem Maßstab als „Poroform N“ in den Handel gebracht. Nach neuen amerikanischen Angaben (Chem. Engng. News 28, 803 [1950]) soll diese Verbindung schwach explosive Eigenschaften besitzen. Die angegebenen Zahlen allerdings decken sich nicht mit den in Deutschland gemachten Erfahrungen, nach denen z. B. Pikrinsäure unter dem Fallhammer bei 0.3 m/kg Reaktion zeigt, während das α,α' -Azo-diisobutyronitril erst bei 9 m/kg unter dem Fallhammer reagiert (Material-Prüfungsstelle Leverkusen). — Bo. (900)

Die Vulkanisierung von Gummi wurde bisher meist in Gegenwart von Zinkoxyd mit Schwefel und Schwefel-Verbindungen vorgenommen. Das Zinkoxyd gab mit dem im ersten Reaktions-Schritt entstehenden Kautschukmercaptiden Zinkmercaptide, die dann vom Schwefel zu Disulfid-Vernetzungen oxydiert werden. B. C. Barton entwickelte einen neuen Prozeß, bei dem ein Teil des Schwefels durch milde organische Oxydationsmittel ersetzt wird und dadurch gleichzeitig auf das Zinkoxyd verzichtet werden kann. Ein solcher Stoff ist 2,2'-Dibenzothiazyldisulfid, das Kautschuk nicht angreift, aber Hydrogensulfide rasch oxydiert. Es geht dabei in 2-Mercaptobenzothiazol über. Die physikalischen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks werden bei diesem Verfahren sehr verbessert. Hydrogensulfid-Gruppen enthaltende Kautschuke können mit Thiazyldisulfid allein vulkanisiert werden.

R = Kautschuk



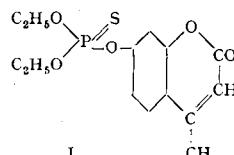
(Ind. Engng. Chem. 42, 671/74 [1950]). — J. (958)

Die Wirkung von DDT-haltigem Futter auf Drosophila untersuchte B. F. Kalina. Erwachsene Fliegen wurden mit 0,005 % DDT-haltigem Futter gefüttert. Sie verhielten sich durchaus normal, und auch die von ihnen gelegten Eier entwickelten sich bis zur Verpuppung normal, nur etwas langsamer. In den späten Puppenstadien starben aber die meisten

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 32 [1950]; 61, 178, 324 [1949].

Imagos. Wenn sie jedoch schlüpften, starben sie bald darauf unter den Symptomen der DDT-Vergiftung. Wahrscheinlich wird das mit dem Futter aufgenommene DDT im Fettkörper der Larven gespeichert¹⁾ und bewirkt dann, bei dessen Histolyse, die Vergiftung der Puppen. Eine Gewöhnung an DDT konnte nicht festgestellt werden. (Science 111, 39/40 [1950]). — J. (888)

Potasan (= E 888) (I) ist ein neues Insektizid der Farbenfabriken Bayer, das als Staubmittel speziell gegen den Kartoffelkäfer sehr wirksam sein soll (weißes Krystallpulver, Fp 36,5°). Es gehört zu den sog.



systemischen Insektiziden, d. h. es dringt in den Säftstrom der Pflanze ein, verbleibt dort über Wochen und ist daher noch während dieser Zeit für fressende oder saugende Insekten schädlich. Potasan wurde, wie zahlreiche ähnliche Produkte, schon vor längerer Zeit in Deutschland entwickelt. — Bo. (939)

Preisausschreiben für die Entwicklung eines Dasselbekämpfungsmittels²⁾.

Anderungen und Erläuterungen:

1) Der Meldeschluß ist auf den 31. 12. 1950 verschoben worden.
2) An die im Preisausschreiben vermerkte Anschrift ist nur die Mitteilung der Beteiligung an dem ausgeschriebenen Wettbewerb zu richten. Medikamente usw. sind erst nach erfolgter Benachrichtigung von uns an die vorgeschencne Untersuchungsstelle einzusenden.

3) Die Kosten der Untersuchung bei der von uns benannten Stelle (staatliche Institute) wie das Gefahrenrisiko bei der Anwendung des Mittels zwecks Untersuchung auf seine Eignung trägt der Einsender.

4) Zu II. a) ist noch zu ergänzen, daß selbstverständlich eine einmalige Anwendung schon aus biologischen Gründen (verschiedene Schwärmezeiten) nicht zum Erfolg führen kann. Wir wollen diese Bedingung auch nicht so verstanden wissen. Der einmalige Angriff auf die Larve muß diese an der Weiterentwicklung hindern. (966)

¹⁾ Vgl. dazu diese Ztschr. 60, 138 [1948].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 101 [1950].

Literatur

Das Hamburgische Welt-Wirtschafts-Archiv kann durch seinen Mikrofilmdienst kurzfristig im Rahmen des internationalen Mikrofilmaustausches Auszüge aus allen wesentlichen wissenschaftlichen Zeitschriften der Welt beschaffen (auch Photokopie). Neben 85000 Buchbänden, 5000 Zeitschriftenjahrgängen, 1900 laufend eingehenden in- und ausländischen Zeitschriften wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Inhaltes liegt das größte europäische Referierorgan, das „Bulletin Analytique“ (Centre Nationale de la Recherche Scientifique, Paris) beim Welt-Wirtschafts-Archiv auf. Letzteres allein referiert monatlich über etwa 15000 wissenschaftliche Abhandlungen. Darüber hinaus können Auszüge aus den Literaturbeständen verschiedener deutscher Fachbibliotheken, Patentschriften und sonstige Literatur nach speziellen Wünschen als Mikrofilm angefordert werden. Sämtliche Abhandlungen sind in 2 Wochen erhältlich. Entsprechende Lesegeräte verschiedener Ausführung und sonstige Hilfsmittel sind gleichfalls durch das HWWA erhältlich. Merkblätter über den „Mikrofilmdienst für Wirtschaft, Forschung und Technik“ sowie für die medizinische Wissenschaft können beim HWWA, Hamburg 36, Poststr. 11, angefordert werden. — Bo. [G 98]

Zeitschriften

Fette und Seifen, einschließlich Anstrichmittel, herausgegeben von Prof. H. P. Kaufmann, 52. Jahrgang. Bezugspreis jährlich DM 40.—.

Die Zeitschrift, die vorübergehend ihr Erscheinen eingestellt hatte, erscheint seit Anfang 1950 wieder monatlich als Organ der neu gegründeten „Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft“ im Industrieverlag von Hernhausen.

Sie enthält sowohl wissenschaftliche als auch technische und analytische Beiträge aus dem Gebiet der Fette und Fettprodukte. Dem Aufsatztitel des ersten Heftes, der u. a. Beiträge von K. Täufel, W. Franke, H. P. Kaufmann u. a. enthält, folgt ein umfangreicher Referateil mit ausführlichen Übersichten. Im anschließenden Wirtschaftsteil finden sich außer Original-Aufsätzen wirtschaftliche Kurznachrichten aus aller Welt. Das erste Heft umfaßt 64 Seiten. — Bo. [NB 251]

Buchbesprechungen

Mineralogische Tabellen. Eine Klassifizierung der Mineralien auf kristalchemischer Grundlage mit einer Einführung in die Kristallchemie von H. Strunz. Akadem. Verlagsges. Geest u. Portig. 2. Aufl. Leipzig 1949. 308 S., 73 Abb., geh. 19.80 DM, geb. DM 21.—.

Noch stärker als in der ersten Auflage, in der das Koordinations- und Symmetrieprinzip den Ausgangspunkt bilden, erweist sich in der zweiten Auflage die Kristallchemie als das maßgebende Klassifikationsprinzip

zur Aufstellung einer Systematik der Mineralien. Der klar aufgebaute erste Teil bringt einen kurzen Abriss der Krystallchemie. Die ausgewählten Strukturtypen mit anschaulichen Strukturbildern stellen eine gute Erläuterung für die den Hauptteil bildende Systematik dar. Wie in der ersten Auflage wurden auch in der zweiten die notwendig gewordenen Umstellungen in der Einteilung gegenüber jener von Groth-Mieleitner und Klockmann-Ramdohr beibehalten. Auf Grund erweiterter Forschungsergebnisse wurden Ergänzungen und Verbesserungen vorgenommen und infolge Neuentdeckung von ca. 50 neuen Mineralien wurden diese einschl. der Angaben von Autoren und Erscheinungsjahren aufgenommen, so daß die neue Literatur vollständige Berücksichtigung fand. Es dürfte zu überlegen sein, ob bei der Einteilung der Silicate die Bezeichnungen „Neso-, Soro-, Ino-, Phyllo- und Tekto-Silicate“ durch die zweckmäßigeren „Insel-, Gruppen-, Ketten-, Schicht- und Gerüst-Silicate“ zu ersetzen wären. Der dritte Teil, das übersichtliche Register und Verzeichnis der ausgeschiedenen Mineralnamen, ermöglicht eine schnelle Orientierung über das gesuchte Mineral.

Die vorliegenden Tabellen stellen somit ein allen Anforderungen der modernen mineralogischen Systematik gerecht werdendes Nachschlagewerk dar, das ebenso für den Fachmineralogen, der für seinen speziellen Gebrauch neben den Schönflieschen auch die Hermann-Mauguinschen Symbole vorfindet, als auch für den Geologen, Anorganiker und Physiker geeignet ist, ein Mineral schnell und sicher klassifizieren zu können.

P. Hahn-Weinheimer. [NB 244]

Einführung in die Krystallographie, von H. Schneiderhöhn. Verlag Karl Alber, Freiburg i. Br. 1949. XVI u. 360 S., 32 Tafeln u. 458 Abb., geb. DM 40.—.

Der bekannte Freiburger Mineraloge Hans Schneiderhöhn hat es unternommen, in bewußt elementarer Weise in das Gesamtgebiet der Krystallographie (Krystallgeometrie und Krystallphysik) einzuführen. Der Vorteil dieser Darstellung liegt m. E. vor allem darin, daß dem Leser überall offenbar wird, in wie starkem Maße die Eigenschaften der Krystalle die Eigenschaften der uns umgebenden festen Materie überhaupt bestimmen. Die Erfahrungen auf vielen technischen Gebieten befähigen den Verf., überall diese Querverbindungen aufzuweisen.

Wegen seiner breiten und guten pädagogischen Darstellung ist das Werk für den großen Kreis der Interessenten auch für den Selbstunterricht geeignet. Manche Dinge hätten durch eine knappere Darstellung an Anschaulichkeit gewonnen. Trotz der Vorzüge, die das Werk in seiner Darstellungsart besitzt, sei dem Ref. gestattet, hier auch auf Mängel und Unstimmigkeiten hinzuweisen.