

Als Prüfmethode für Holzschutzmittel wird das von Schikorr im Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem ausgearbeitete Verfahren angewandt. Bei der Prüfung in Lösungen schneiden Fluoride, Chlorzink und viele Handelspräparate gut ab. Zinksilicofluoride greifen je nach Reinheit stärker an, können aber durch Zusätze ebenso günstig eingestellt werden. Magnesiumsilicofluorid zeigt stärkere Korrosion. Bifluoride korrodieren sehr stark. Wegen Glasangriff kann die Prüfung nicht nach der Normen-Methode durchgeführt werden. Auch saure Feuerschutzmittel oder Mehrfach-Mittel können durch Zusätze nahezu korrosionsfrei eingestellt werden. Die Ergebnisse im sog. Schraubenversuch sind durchweg ungünstiger. Sparbeizen und andere Zusätze sind meist nur unzureichend wirksam.

T.-P. [VB 229]

### Deutsche Therapiewoche Karlsruhe

vom 2.-10. September 1950

KROETZ, Hamburg: Digitalis- und Strophanthin-Therapie des Myokardschadens.

Vortr. betont, daß beim Myokardschaden niemals Strophanthin oder Digitalis indiziert seien. Erst das infolge eines Myokardschadens insuffizient gewordene Herz bedarf der spezifischen Glykosid-Behandlung. Die weitverbreitete Unsitte, ohne strenge Indikation Strophanthin-Kuren durchzuführen, wird kritisiert. Die Anschauungen von Edens, nach denen Strophanthin nur mittelbar durch Verbesserung der Kranzgefäßdurchblutung und Digitalis nur am hypertrophischen Herzen wirkt, bedürfen der Revision. In der modernen Herztherapie werden Reinglykoside mit Recht bevorzugt. Für Digitoxin, Cedinanid und Strophanthin werden an Hand von Kurven Wirkungsdauer und Höhe der Sättigungsdosis demonstriert. Strophoral wird als Anachronismus abgelehnt, die Wirkung des per os gegebenen Cedinanid dagegen der des i. v. verabreichten Strophanthin gleichgesetzt.

MICHEL, München: Therapeutische Erfahrungen mit verschiedenen Antihistaminica.

Vortr. hat eine Reihe von Antihistaminkörpern ausländischer und deutscher Herkunft untersucht. Danach ist das Avil<sup>1)</sup> (p-aminosalicylsaures Salz des 1-Phenyl-1-pyridyl (2')-3-dimethylaminopropan) der Farbwerke Höchst in die Gruppe der wirksamsten Antihistaminica einzurichten. Im Vergleich zu anderen Antihistaminica sollen beim Avil besonders selten Nebenerscheinungen auftreten. Während Avil allein, wie übrigens auch andere Antihistaminica, bei Bronchialasthma keine überzeugende Wirkung hat, erwartet man bessere Ergebnisse von einer Kombination mit einem Spasmolyticum. Bei allergischen Dermatitiden wurde eine Avilsalbe verwandt. Für die klinische Prüfung von Antihistaminica wird die Kapillarmikroskopie empfohlen, mit deren Hilfe man leicht die Einschränkung der Sekretion, die Steigerung der Kapillarresistenz und die Hemmung der Permeabilität verfolgen kann.

LOESER, Münster: Über die medikamentöse Beeinflussung der Darmbewegungen.

Physostigmin und Prostigmin haben intramuskulär und subkutan bei Darmparesen eine sichere Wirkung. Hypophysenhinterlappen-Präparate regen als Parasympathicomimetica die Darmperistaltik an. Kleine Atropin-Dosen beheben Atonien, große wirken bei Spasmen lähmend. Bei spastischer Obstipation kann die Novocain-Infiltration des sym-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 62, 346 [1950].

thischen Grenzstranges mit Erfolg angewandt werden. Eine Beschleunigung der Darmpassage erreicht man durch mechanisch oder chemisch wirksame Mittel. Erstere (Glaubersalz, Bittersalz, Paraffinum liq.) wirken durch Vermehrung des Darminhalts, letztere (Aloe, Rizinus-Öl, u.a.) greifen direkt an der Dünnd- oder Dickdarmschleimhaut an. Bei den vielen Handelspräparaten ist wegen der möglichen Nebenwirkungen genaue Deklaration der Zusammensetzung zu fordern.

MERTEN, Köln-Lindenthal: Fermentstörungen und ihre Bedeutung für die Therapie.

Nach neueren Untersuchungen kommt dem Kathepsin für die Eiweißverdauung im Magen eine größere Bedeutung zu als dem Pepsin. Alle Magenfermente — außer Pepsin und Kathepsin sind Chymotrypsin und Lipase zu nennen — haben ihr Wirkungsoptimum bei Bindung an Magenschleim und einem für die einzelnen Fermente jeweils verschiedenen pH. Zur Fermentsubstitution werden Arbus und Enzymorm empfohlen. Letzteres stellt ein Präparat aus Magenschleim mit einem hohen Gehalt an Kathepsin und Pepsin dar.

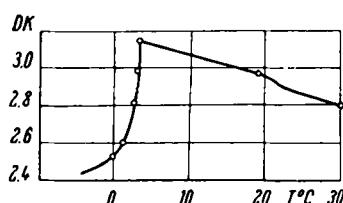
KL. SOEHRING, Hamburg: Die Therapie des Kopf- und Gesichtsschmerzes.

Bei der Entstehung gefäßbedingter Kopfschmerzen kommen nicht nur spastische Zustände, sondern, wie vor allem Untersuchungen von H. G. Wolff und seiner Schule eindrucksvoll gezeigt haben, auch akute Gefäßerweiterungen, Zug an mittleren Arterien usw. in Betracht. Es ist daher nicht zu erwarten, daß spasmolytisch wirksame Substanzen immer zur Behebung bestehender Kopfschmerzen geeignet sind. Selbst die bekannten „Antiadrenalinica“ wie Dibenamin, Dihydroergotamin usw. können zu schweren Schmerzzuständen im Kopf-Gefäßgebiet Veranlassung geben. Andererseits ist bekannt, daß sympathicotonisch wirksame Medikamente, die also eine Gefäßverengerung verursachen, dennoch therapeutisch wirksam sein können. — Die sog. „banalen Kopfschmerzmittel“ vom Pyramidon-Typ haben neben ihrer am ZNS angreifenden Wirkung deutliche Effekte am Gefäßsystem. Bei der tierexperimentellen Prüfung auf zentralanalgetische Effekte kann man im allgemeinen keine Wirkungen nachweisen. Diese Stoffe wirken also besonders gut, wenn eine Gefäßkomponente bei der Schmerzentstehung beteiligt ist, so z. B. bei der akuten Pulpitis. — Novocain und seine Komplexverbindung Impletol, die seit 1928 von Huneke in der Therapie propagiert werden, haben neben der sicheren analgetischen Wirkung noch andere therapeutische Effekte. So verursacht das im Körper entstehende Spaltprodukt Diäthylaminoäthanol je nach der Spannungslage des vegetativen Nervensystems Änderungen im Tonus des Gefäßsystems, wie sie von Hauschild experimentell nachgewiesen werden konnten. Die Kombination Coffein/Novocain stellt nach eigenen Untersuchungen keine „Entgiftung“ des Novocains dar. Die beiden Krampfgifte wirken jedenfalls bei dem hohen Dosisniveau der LD<sub>50</sub> unabhängig voneinander. — Auch die Ausschaltung der Trigeminusleitung bei den schweren Fällen der sog. Trigeminusneuritis bietet noch Probleme; sie kann vom pharmakologischen Standpunkt keineswegs als ideal bezeichnet werden. — Schließlich wird auf die große Verantwortung des Arztes bei der Verwendung stark wirkender zentraler Analgetica vom Morphin-Typ hingewiesen, die auch dann besteht, wenn die Arzneimittel, wie etwa Polamidon in Deutschland, noch nicht der Betäubungsmittel-Gesetzgebung unterstehen.

[VB 228]

## Rundschau

Ein Phasenübergang zweiter Ordnung kann bei langkettigen Ketonen an einem Wechsel der DK beobachtet werden. Fröhlich hatte einen solchen für reine Ketone vorhergesagt. V. Daniel fand ihn an einer Mischung eines Ketons mit einem Paraffin (25% C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> · COC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, 75% C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>). Bild 1 zeigt Messungen der DK als Funktion der Temperatur bei einer



Frequenz von 3.10<sup>6</sup> Hertz. Die Diskontinuität bei etwa 20° entspricht einem metastabilen Schmelzpunkt und ist auf Volumenänderung und sonstige makroskopische Effekte zurückzuführen. Der Abfall der DK bei ungefähr 4°, der unabhängig von der Frequenz ist, zeigt dann einen Strukturwechsel von einer Struktur mit beweglichen Dipolen zu einer solchen mit unbeweglichen Dipolen an. Der Wechsel ist über ein größeres Temperaturintervall verteilt. — (Nature [London] 163, 725 [1949]). — W. (1020)

Trifluormethyl-schwefel-pentafluorid CF<sub>3</sub>SF<sub>5</sub> entsteht bei Fluorierung von Methylmercaptan mit Cobalt(III)-fluorid als Oxydationsmittel bei 250°. G. A. Silvey und G. A. Cady hatten aus Methylalkohol so Trifluormethyl-fluoroxyd hergestellt und erwarteten nun das Schwefelanaloge. Bei der Einwirkung von überschüssigem, mit Stickstoff verdünntem Fluor-Gas auf Methylmercaptan bei 200°, katalytisch beschleunigt durch Kupferspäne, die mit Silberfluorid überzogen sind, werden neben 10% Trifluormethyl-schwefel-pentafluorid 15% des Mono-hydrogen-Derivates

CSF<sub>2</sub>H erhalten. Die besten Ausbeuten, bis zu 40% CF<sub>3</sub>SF<sub>5</sub>, wurden bei der Reaktion von Schwefelkohlenstoff und Cobalt(III)-fluorid unter den obigen Bedingungen erzielt. Trifluormethyl-schwefel-pentafluorid ist eine farblose Substanz, die bei -20,4° siedet, bei -86,9° schmilzt und einen Umwandlungspunkt bei -153,3° besitzt. Es ist bei Raumtemperatur gegen Natronlauge beständig und reagiert mit Alkalimetallen nur bei Rotglut. Es isoliert bei niedrigen Drücken besser als Schwefelhexafluorid, wird aber beim Durchschlagen eines Funks vollständig zu Tetrafluorkohlenstoff und Schwefeltetrafluorid zersetzt. CSF<sub>2</sub>H, siedet bei 5,1° und schmilzt bei -87°. Es reagiert rasch mit Natronlauge bei Zimmertemperatur, wobei alle Fluor-Atome abgespalten werden. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 3624 [1950]). — J. (1036)

Die Schwefelsäure im Pb-Akkumulator durch andere Elektrolyte zu ersetzen, hat nach F. Müller das Ziel, eine höhere Belastbarkeit und eine Verwendung bei tieferen Temperaturen zu erreichen. Man versucht mit Perchloräure, Borfluorwasserstoffäure und Siliciumfluorwasserstoffäure zu arbeiten. Im HClO<sub>4</sub>-Element verläuft die Reaktion analog der im normalen Akku: PbO<sub>2</sub> + Pb + 4 HClO<sub>4</sub> = 2 Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Das gebildete Pb-Perchlorat ist jedoch im Gegensatz zum -Sulfat löslich, infolgedessen werden die Elektroden nicht abgedeckt. Das PbO<sub>2</sub> wird aus Nitrat-Lösungen auf Ni oder nickelplattiertem Al, Fe oder Cu niedergeschlagen; Pb-Bleche oder bleiplattierte Metalle dienen als Kathode. Das Element kann bis zu hohen Stromdichten von 50 A/dm<sup>2</sup> belastet werden und arbeitet noch bei -40° C mit ausreichender Kapazität. Die Selbstentladung in geladenem und halbgeladenem Zustand in den positiven Platten ist noch störend. Sie ist jedoch in HBF<sub>4</sub>-Elementen wesentlich geringer. (Chimia 4, 175/187 [1950]). — W. (1041)

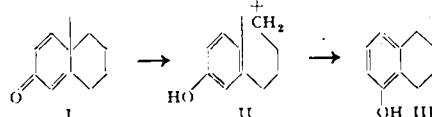
Den Tritium-Gehalt der Atmosphäre geben V. Fallings und P. Hartek mit 1 Mol an, entsprechend 1 T-Atom in 10 cm<sup>3</sup> Luft. Die Werte gründen sich auf eine experimentelle Methode, bei der aus der He-Ne-Fraktion der Luftverflüssigung stammender Wasserstoff zu Wasser oxydiert und aus diesem Acetylen hergestellt wurde. Nach Hydrierung zu Äthan wird dessen  $\beta$ -Aktivität untersucht, da Tritium ein  $\beta$ -Strahler ist. (Z. Naturforsch. 5a, 438/39 [1950]). — W. (1042)

Die Züchtung großer Quarz-Kristalle<sup>1)</sup> war während des Krieges in Deutschland R. Nacken gelungen<sup>2)</sup> und wird jetzt in verbessertem Verfahren in USA durchgeführt, das A. C. Walker und E. Buehler beschrieben. Kleine Quarzstücke werden auf den Grund eines Bombenrohres gebracht und mit 5 proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung überschichtet, in die von oben ein SiO<sub>2</sub>-Kristall eingehängt wird. Die Unterschiede in der Löslichkeit von amorphem und kristallisiertem Quarz in alkalischer Lösung sind ausreichend, um bei höheren Temperaturen und hohen Drucken in kurzer Zeit große Kristalle zu erzeugen. Als Arbeitswerte für Temperatur und Druck werden angegeben: 327° und 195 at., 366° und 570 at., 371,5° und 605 at., 375° und 640 at., 386° und 735 at., 400° und 865 at. Im allgemeinen werden jedoch noch Temperaturen über 400° angewendet. Innerhalb von 2 Wochen erhält man Kristalle von etwa 115 g. Die Kristallisierungskammer im Bombenrohr hat 2,54 cm Ø und ist 20 bis 30 cm hoch. Durch Vergrößerung dieser Dimensionen hofft man Kristalle von 500 g innerhalb 2 bis 3 Monaten zu züchten. (Ind. Engng. Chem. 42, 1369/1375 [1950]). — W. (1038)

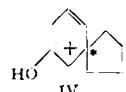
Stickstoffverbindungen kommen bis zu 50% in Fraktionen des Schieferöles vor und können nach J. R. Smith und Mitarbb. durch Adsorption an Florisil abgetrennt werden. Florisil ist ein synthetisches Magnesiumsilikat, das am besten in seiner Größe zwischen den Maschenzahlen 30 und 60 liegt und das am günstigsten bei 260° C aktiviert wird. Waschen mit möglichst wasserfreiem Methanol liefert über 90% der adsorbierten Stickstoffverbindungen wieder zurück. (Analyt. Chemistry 22, 867/870 [1950]). — W. (1039)

Polarographische Studien in Salzschmelzen führten M. Steinberg und N. H. Nachtrieb aus. Da die theoretische Deutung der polarographischen Phänomene nur bei sphärischen Tropfen mathematisch genügend bearbeitet ist, mußten analoge Bedingungen eingehalten werden; das Eintauchen von Platin-Mikro-Elektroden ergibt Kurven, die nicht eindeutig erklärbar sind. Für eine Anzahl von Kationen, wie Blei, Cadmium, Zink und Nickel wurden typische Wellen-Kurven erhalten in einer Schmelze von 30 mol% Lithium-nitrat, 17 mol% Natriumnitrat und 53 mol% Kaliumnitrat, der, um die Kalomel-Elektrode als Gegen-Elektrode zu verwenden, genügend Kaliumchlorid zugesetzt war. Wurde eine Amalgam-Tropf-Elektrode mit Blei oder Cadmium-Amalgam verwendet, erhielt man Anoden-Wellenkurven, deren Wendepunktspotential mit den Reduktions-Potentialen der entsprechenden Ionen übereinstimmen. Die Ilkovichsche Gleichung für den Diffusionsstrom gilt auch für die Schmelzen; ebenso konnte die Theorie der Beziehung zwischen Stromstärke und Spannung aus den Halbwellen-Potentialen bestätigt werden. Es gelang nicht, geschmolzenes Blei oder Wismut an Stelle von Quecksilber in Schmelzen zu verwenden. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 3558 [1950]). — J. (1035)

Die Unlagerung von Cyclohexadienonen wurde von R. B. Woodward und Tara Singh studiert. 10-Methyl-2-keto- $\Delta^{1,9,3,4}$ -hexahydro-naphthalin (I) wurde aus 2-Methyl-2-formyl-cyclohexanon durch Kondensation mit Aceton erhalten und lagert sich unter der Einwirkung von sauren Reagentien in 4-Methyl-*ar-1-tetralol* (III) um, indem die wandernde Gruppe die positive Ladung aus dem Ring erhält und das kationische Zentrum des Zwischenproduktes (II) den Ring in ortho-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe in einer normalen elektrophilen Substitutions-Reaktion angreift.



Eine andere Erklärungsmöglichkeit des Reaktionsmechanismus führt durch eine doppelte Meerweinsche Umlagerung und ein Zwischenprodukt (IV) zu (III)



Eine große Anzahl von Isomerisierungs-Reaktionen verläuft offenbar nach dem gleichen Mechanismus, beispielsweise die Umlagerung von Morphin zu Apomorphin, von  $\psi$ -Santonin in Desmotropo- $\psi$ -santonin und besonders die Aromatisierung von Steroid-Dienonen. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 494/500 [1950]). — J. (975)

Ein Enzymsystem, das die Reaktion: Glutamin + NH<sub>2</sub>OH  $\rightarrow$  Glutaminohydroxamsäure + NH<sub>3</sub>, katalysiert, wurde von Stumpf und Loomis aus Kürbis-Sämlingen abgetrennt. Es ist nur wirksam in Anwesenheit von Mn<sup>2+</sup> (nicht ersetzbar durch Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> und Al<sup>3+</sup>) und von anorganischem Phosphat (ersetzbar durch Arseniat). Als nicht aktivierend erwiesen sich Koenzym A, sowie Adenosindi- und!

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 157 [1949].

<sup>2)</sup> Dept. Commerce, Washington, OTS-Rept. PB 6498, 18784, 22978.

triphosphorsäure. Die Substratspezifität ist sehr groß, da Glutaminsäure, Asparagin und Asparaginsäure nicht umgesetzt werden. In rohen Enzymextrakten aus Kürbis-Sämlingen kommen aber entsprechende Enzymsysteme für diese Substrate vor. Im Einklang mit der Mangan-Aktivierung steht die Heimbarkeit durch Fluorid (10<sup>-3</sup> M), die Nicht-Heimbarkeit durch Monojodessigsäure. Die Autoren nehmen an, daß das neue Enzymsystem im pflanzlichen Stoffwechsel von wesentlicher Bedeutung für die Verwertung der Aminosäuren ist, da diese ebenfalls spezifisch durch Mn<sup>2+</sup> beeinflußt wird. (Arch. Biochem. 25, 451 [1950]). — M. (986)

Als neue Präparate für das Labor und den Versuchsbetrieb wurden in USA eine große Zahl Chemikalien neu angeboten. Einige seien hier aufgeführt. Weitere werden später genannt werden.

3-Amino-4-chlor-benzotrifluorid<sup>1)</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>ClF<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub>·Cl). Das Mol.-Gewicht beträgt 195,59, das spez. Gewicht 1,4198, Kp 201–203,5°. Die Substanz ist ein rötliches, klares, wasserunlösliches Öl mit Anilinähnlichem Geruch. Die Trifluormethyl-Gruppe ist gegen Hydrolyse beständig und dirigiert in m-Stellung. Als Verwendungszwecke sind vorgeschlagen: Zwischenprodukt zur Herstellung von Farbstoffen und Pharmazeutika.

Bis-(3-amino-4-hydroxylphenyl)-sulfon<sup>2)</sup> ((HO·NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), Mol.-Gew. 280,1. Das braune Pulver mit dem Fp 220–223° soll u. U. als Farbstoff- und Synthese-Zwischenprodukt verwendet werden.

2-Amino-5-nitrothiazol<sup>3)</sup> (C<sub>4</sub>HNS(NO<sub>2</sub>)). Mol.-Gew. 145,14. Es handelt sich um ein großes, dunkelgrünes Pulver mit dem Fp zwischen 195–200° und einem charakteristischen Geruch. Es soll das erste wirtschaftliche und brauchbare Mittel zur Verhinderung der „Schwarzkopf-Krankheit“ der Puter (Truthühner) sein.

Bariumbenzoat<sup>4)</sup> (Ba(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Mol.-Gew. 469,57. Weiße Krystalle, in 2 Tln. H<sub>2</sub>O löslich; wenig alkohol-löslich.

Bariumhypophosphit<sup>5)</sup> (Ba(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O). Mol.-Gew. 285,45. Weiße Krystalle vom spez. Gew. 2,90, die lös. in H<sub>2</sub>O und unlöslich in Alkohol sind.

Benzolsulfonylfluorid<sup>6)</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·SO<sub>2</sub>F). Mol.-Gew. 160, spez. Gew. 1,329, Kp 209° C, Brechungsindex  $\eta_D^{20}$  = 1,439. Wasserhell und wärmestabil.

Wismut-diäthylacetat<sup>7)</sup>. Ein weißes Pulver, das wasserunlöslich, aber säurelöslich ist. Verwendung mit Fungiziden ist vorgeschlagen.

Wismutlactat<sup>8)</sup> (Bi(OH(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·7 H<sub>2</sub>O. Ein weißes Pulver, das durch Wasser zersetzt wird.

Wismuttartrat<sup>9)</sup> (Bi(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O). Weißes, wasserunlösliches Pulver, welches jedoch in sauren oder alkalischen Lösungen löslich ist und als Zwischenprodukt bei der Herstellung löslicher Wismut-Verbindungen für medizinische Zwecke verwendet wird.

m-Brom-benzotrifluorid<sup>10)</sup> (F<sub>3</sub>C·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br). Eine Flüssigkeit vom Kp 153–155°, dem Mol.-Gew. 224,95 und spez. Gewicht von 1,621. Die Trifluormethyl-Gruppe ist stabil gegen übliche Hydrolysemethoden. Die Verbindung ist zu Grignard- und anderen Ringreaktionen geeignet und kann daher für zahlreiche organ. Synthesezwecke verwendet werden.

1-Brom-3-chlorbutan<sup>11)</sup> (H<sub>3</sub>C·CHCl·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Br). Mol.-Gew. 171,5. Kp 100 mm 92–95°. Die wasserhelle Verbindung ist wasserunlöslich und hat einen süßlichen Geruch. Zur Synthese von pharmazeutischen Produkten und anderen organ. Verbindungen dürfte die Substanz brauchbar sein, insbes. aber auch zum Studium künstl. Fasern.

t-Butyl-percaprylat<sup>12)</sup> (H<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CO(O<sub>2</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Eine klare, wasserhelle Flüssigkeit mit dem Mol.-Gew. 216,3, dem spez. Gewicht 0,8979 (bei 25°), die in den üblichen organ. Lösungsmitteln löslich, jedoch unlöslich in Wasser ist. Als Verwendungszweck sind vorgesehen: Polymerisationskatalysator für Vinyl-Monomere, Bleichmittel u. a.

Coffein-trijodid<sup>13)</sup> (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>HJ<sub>3</sub>·J<sub>2</sub>·1<sup>1/2</sup> H<sub>2</sub>O) ist ein fast schwarzes, mikrokristallines Pulver vom Fp 171°, wasserunlöslich, doch löslich in Alkohol. Brauchbar zur Sterilisation von H<sub>2</sub>O.

Cermolybdat<sup>14)</sup> (Ce<sub>2</sub>(M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) vom Mol.-Gewicht 760,1 ist ein gelbes kristallines, wasserunlösliches Pulver mit dem spez. Gewicht 5,03. Auch Cerwolframat ist in Labormengen lieferbar.

Kobaltsilicat<sup>15)</sup> (meta) (CoSiO<sub>3</sub>), ist ein rosa-rotes, wasserunlösliches Pulver, das durch Mineralsäuren zerlegt wird. Es wird als Farbstoff für keramische Gegenstände vorgeschlagen und ist bisher in Labormengen erhältlich.

Kupfer-kobaltcyanid<sup>16)</sup> (Cu·Co(CN)<sub>6</sub>), ein schwach blaues Pulver, wasserunlöslich, vom Mol.-Gewicht 620,5, ist in Ammoniumhydroxyd löslich und im Labormaßstab lieferbar.

Dicyclopentenylalkohol<sup>17)</sup> (Mol.-Gew. 150; Kp 114–121°; spez. Gew. 1,079) gibt die bekannten Reaktionen sek. Alkohole. Die Doppelbindung ist weniger reaktionsfähig als bei gew. Olefinen, kann aber doch ohne Schwierigkeiten hydriert werden. Die Verbindung soll zu verschiedenen Zwecken auf dem Kunststoffgebiet brauchbar sein und ist auch bereits in größeren Mengen lieferbar.

Diäthoxy-tetrahydrofuran<sup>18)</sup> (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Diese Verbindung vom Kp 10 mm 58–60 hydrolysiert in verd. Mineralsäuren und gibt quantitativ Succindialdehyd. Als Verwendung sind vorgeschlagen: chemische und pharmazeutische Synthesen, die Succindialdehyd erfordern. Forschungsmengen sind erhältlich.

<sup>1)</sup> Hooker Electrochem. Co.

<sup>2)</sup> Monsanto Chemical Co. Merrimac. Div.

<sup>3)</sup> Calco Chemical Division American Cyanamid Co.

<sup>4)</sup> City Chemical Corp. <sup>5)</sup> Pennsylvania Salt Mfg. Co.

<sup>6)</sup> Amend Drug u. Chem. Co. <sup>7)</sup> Halogen Chemicals Inc.

<sup>8)</sup> Lucidol Div. Novadex Agene Corp.

<sup>9)</sup> Rohm u. Haas Comp. Dept. SP.

<sup>10)</sup> Carbide u. Carbon Chemical Div.

2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon<sup>11)</sup> ( $C_6H_4O_4$ ). Diese gelborange bis braune, feste Substanz vom Mol.-Gewicht 140,09, Fp 214–216° bildet wasserlösliche Salze und gibt farbige Komplexe mit Kationen. Als Verwendungszwecke sind vorgeschlagen: Polymerisationsinhibitor, Antioxydans, Metalldeaktivator, Pharmazeutika. — Bo. (1030)

Daß Kynurenin ein Zwischenprodukt der Nicotinsäure-Synthese in *Neurospora crassa* ist, konnte jetzt eindeutig durch *Yanofsky* und *Bonner* bewiesen werden. Untersucht wurde eine Mutante, die Kynurenin nicht, wohl aber alle seine Folgeprodukte zum Wachstum verwerten konnte, bei der also -- infolge der vermuteten genetischen Blockierung des Reaktionsschritts: Kynurenin → Oxykynurenin -- eine Anreicherung von Kynurenin erwartet werden mußte. Aus einem großen, in Gegenwart von Nicotinsäure gewachsenen Ansatz dieser Mutante wurde eine Substanz isoliert, die bei Kynurenin-verwertenden Mutanten Wachstum ermöglicht. Auf Grund ihrer Eigenschaften kann sie jedoch nicht Kynurenin sein. Saure Hydrolyse führte zu einer Ninhydrin positiv reagierenden Verbindung mit der vollen Wuehsstoff-Wirksamkeit des Kynurenins und gleichzeitig einer niederen organischen Säure. Die Identität der beiden Hydrolyse-Produkte mit Kynurenin, bzw. Essigsäure wurde sichergestellt. Danach muß die in der untersuchten Mutante angereicherte Substanz  $\alpha$ -N-Aeetylkynurenin sein, das nur dann aus Kynurenin gebildet wird, wenn der normale Reaktionsschritt in der Nicotinsäure-Synthese: Kynurenin → Oxykynurenin genetisch blockiert ist. In anderen Mutanten, in denen andere Schritte blockiert sind, könnte -- der Theorie gemäß -- keine entsprechende Menge  $\alpha$ -N-Aeetylkynurenin gefunden werden. (Proc. Nat. Acad. Sci. USA 36, 167 [1950]). — Mö. (1019)

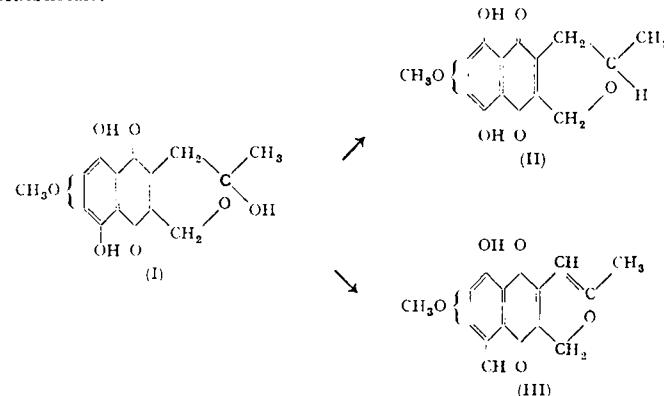
Die chemisch ausgelöste Entstehung sog. paramorpher Formen bei Mikroorganismen (Tatum), d. s. Formen verschiedener Wachstumsart unter unveränderten genetischen Bedingungen, ist an einem weiteren Beispiel durch *Rogosa* und *Mitchell* gezeigt worden. Angeregt durch Beobachtungen von *Dubos* an Tuberkelbakterien wurde gefunden, daß verschiedene Milchsäurebakterien in einem halbsynthetischen Agarmedium nach *Tween-80* (Emulsionsmittel; Polyoxyalkylen-Derivat) Zusatz zu 100% als glatte Kolonien (S-Form) wachsen. Nach Überimpfung in Tween-freiem Agar (der sonst gleichen Zusammensetzung) erfolgt wieder restlose Umwandlung in die R (rough)-Form. Die Koloniezahl wird durch Tween 80 nicht geändert, aber die Kolonien wachsen besser und werden größer als im Tween-freien Medium. (J. Bacteriol. 59, 303 [1950]). — Mö. (987)

Eine Verstärkung der mitosehemmenden Wirkung des Colchicins hatten *H. Lettré* und Mitarb. durch eine Kombination mit Tryptamin erreicht. Da Tryptamin Katatonie (= andauernder Spannungs- und Krampfzustand der Muskulatur) erzeugt, wurde jetzt eine Kombination mit dem außerordentlich stark katatonieerzeugenden Bulbocapnin, einem Alkaloid der Corydalis-Knolle, versucht; die mitosehemmende Wirkung des Colchicins wird dadurch sehr stark vermehrt. (Naturwiss. 37, 378 [1950]). — W. (1037)

Viele *Fusarium*-Pilze bilden Pigmente und geben sie in die Kulturlösung ab. Es handelt sich um Abkömmlinge des 5,8-Dioxy-naphthochinons-1,4, wie *A. H. Cook* und *F. F. Nord* zeigten. Aus einem Stamm von *Fusarium solani* isolierten *H. W. Ruehlius* und *Adeline Gauhe* das Fusarubin (Fp 218°),  $C_{16}H_{14}O_{17}$ , dessen Konstitution einige interessante Besonderheiten zeigt. Als Naphthochinon-Derivat (I) wurde es durch das Absorptions-Spektrum erkannt; es gibt mit Kupfer und Kalium Salze. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt es 2 Mol Wasser-

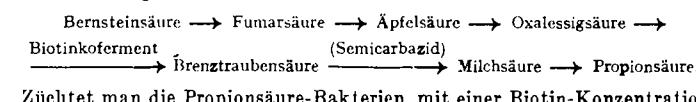
<sup>1)</sup> Edwal Labs Inc.

stoff auf und wird bereits nach Aufnahme des ersten entfärbt. Durch Luftzutritt wird die Substanz wieder reoxydiert, und zwar entsteht dabei in Eisessig Desoxyfusarubin (II), isomer mit Javaniein von *Cook* (Fp 208°). Dieses Produkt entsteht auch bei der Reduktion des Fusarubins mit Glycoreduktion bzw. Glucose und Alkali. Beim Kochen mit Eisessig entsteht ein tiefvioletter Anhydro-Derivat, bereits beim Stehen mit n/2000 alkoholischer Salzsäure bilden sich äußerst leicht Äther, aus diesen beim Erwärmen mit Eisessig Anhydrofusarubin (III). Diese Reaktionen zeigen, daß Fusarubin sich wie ein cyclisches Halbacetal verhält, als Derivat des noch unbekannten 6,7-Benzo-iso-Chromans, das sich in seinem reaktiven Verhalten den  $\delta$ -Oxy-ketonen anschließt. Bisher galten die Ketosen als die einzigen natürlichen Cyclo-Halbketale.

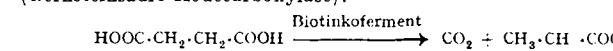


(Liebigs Ann. Chem. 569, 38–59 [1950]). — J. (989)

Über den Mechanismus der Propionsäure-Bildung in Propionsäurebakterien berichtet *E. A. Delwiche*. Weitgehend Biotin-arm gezüchtete, gewaschene Propionsäurebakterien bilden aus Bernsteinsäure nur noch sehr wenig Propionsäure, eine enzymatische Reaktion, die durch Biotin gesteigert, durch Semicarbazid gehemmt wird. Eine solche Hemmung weist auf eine Carbonyl-Verbindung als Zwischenprodukt, als das Brenztraubensäure am nächstliegenden erscheint. Letztere könnte aus Oxalessigsäure entstehen, wobei Biotin in Form der Lichsteinschen Kodecarboxylase mitwirkt. Für diesen Weg der Propionsäure-Synthese erscheint somit als Reaktionsfolge wahrscheinlich:



Züchtet man die Propionsäure-Bakterien mit einer Biotin-Konzentration die nur wenig unter der für optimales Wachstum notwendigen liegt, so zeigen die gewaschenen Zellen eine noch recht erhebliche Propionsäure-Bildung, die sich ebenfalls durch Biotin steigern läßt (und zwar auf mehr als das Doppelte, d. i. auf den Wert, den man mit Biotin-reich ernährten Bakterien erhält). In diesem Falle wird aber keine Hemmung durch Semicarbazid beobachtet. Hier ist offenbar der Hauptweg der Propionsäure-Bildung gefaßt, der eine direkte Decarboxylierung der Bernsteinsäure darstellen dürfte. Gleichzeitig wäre eine neue Funktion des Biotins entdeckt (Bernsteinsäure-Kodecarboxylase):



(J. Bacteriol. 59, 439 [1950]). — Mö. (985)

## Literatur

Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds, von *W. Reppe*<sup>1)</sup>. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949. 184 S., 40 Abb., 39 S. Tab., 9 S. Literatur-Zitate geh. DM 21.—, geb. DM 24.60.

Die chemische Verwertung des Acetylen in der Technik basierte zunächst auf der Chlorierung und Anlagerung von Wasser zu Acetyldehyd und zahlreichen Folgereaktionen. Die Anlagerung von HCl und von Essigsäure zu Vinyl-Verbindungen führte erst 25 Jahre nach der Entdeckung der Reaktionen zum technischen Erfolg der Polyvinyl-Verbindungen. Reppe konnte durch Anwendung von Acetylen unter Druck diese Anlagerungen zu Vinyl-Verbindungen wesentlich erweitern auf höhere Fettsäuren und vor allem durch die Übertragung auf Alkohole zu Vinyläthern, auf gewisse Amine und Säureamide zu Vinylamin-Derivaten gelangen, Vinylierung. Das Arbeiten mit Acetylen unter Druck wurde durch Mitverwendung indifferenter Gase und apparative Maßnahmen sicher gestaltet und erwies sich als äußerst fruchtbar. Durch Ausarbeiten neuartiger Katalysatoren, wie Kupferacetylid, Molekelyverbindungen von Metallcarbylen, konnte eine Reihe sehr überraschender Reaktionen erzielt werden. Allgemein lagert sich Acetylen an Aldehyde und Ketoen unter Erhaltung der Dreifachbindung zu Alkinolen und -diolen an, Äthyliyierung. Zu den Linearpolymeren des Acetylen kammen cyclische Polymere, vor allem Cyclooctatetraen, das sehr vielseitige und eigenartige Umsetzungen zeigt, Cyclisierung. Durch Einbeziehung von Kohlenoxyd

<sup>1)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 62, 82 [1950].

in die Druckreaktionen, Carbonylierung, gelangt man in einer Stufe vom Acetylen zur Acrylsäure und ihren Derivaten, zum Hydrochinon, mit Olefinen und Alkoholen zu Carbonsäuren. Es ist eine großartige Eigentümlichkeit dieses Arbeitsgebietes, daß zahlreiche der nach diesen neuen Methoden zugänglichen Verbindungen unmittelbar technisch verwendbar sind. Reppe gibt mit dem vorliegenden Werk einen kurzen Überblick über sein ausgedehntes Arbeitsgebiet, das ihm so ertragreich wurde, wie es selten einem Chemiker vergönnt war; es ist ein Standardwerk der modernen Acetylenchemie.

A. Treibs [NB 304]

Elseviers Encyclopaedia of Organic Chemistry, herausgegeben von *F. Radt* und *E. Josephy* †. Serie III: Carboisocyclische kondensierte Verbindungen, Band 12 B 1: Naphthalin-Kohlenwasserstoffe und Halogen-Verbindungen, 1948, 400 S., 32 \$ (Abonn. 24 \$); Band 13: Tricyclische kondensierte Verbindungen, 1288 S., 1946, 104 \$ (Abonn. 78 \$); Band 14: Tetra- und höher cyclische Verbindungen, 736 S., 1940, 60 \$ (Abonn. 45 \$). Elsevier Publishing Comp. Inc. New York-Amsterdam.

Von dem großzügig geplanten Werk<sup>1)</sup> liegen nunmehr insgesamt vier Bände vor. Literaturschluß für den Band 12 B 1 war im Dezember 1944, doch sind Arbeiten, die Struktur von Verbindungen betreffend, bis zum Druckbeginn (etwa 1947) berücksichtigt. Im ersten Teil werden das

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 272 [1949].