

cyan-Rot-Reaktion beruhende stufenphotometrische Methode vorgeschlagen.

Aussprache:

Baurle, Karlsruhe: Schalengehalt des Kakaos beeinflusst die Anthocyan-Rot-Reaktion. Wrede, Gießen: In verschiedenen Kakaosorten schwankt der Gehalt an farbstoffabgebenden Substanzen.

H. F. GUDJONS, Raunheim/Main: Erfahrungen mit der Luersschen Methode zur Qualitätsbestimmung von Pektinen.

Auf Grund der Erfahrungen an einem großen Untersuchungsmaterial (20000 Einzelmessungen) ergaben sich einige Abänderungen und Verbesserungen der Luersschen Methode, die vor allem die Kochung des

Standardgelees betreffen. An Stelle von Milchsäure wird besser Citronensäure verwendet. Vor der Extraktzugabe soll die Zucker-Säure-Lösung auf etwa 85° C abkühlen. Eine elektrische Abstopfung des Schrotzulaufes wird vorgeschlagen.

K. EBAUCH, Trier: Bezeichnung „Münsterländer“ und Alkoholgehalt von Spirituosen.

Nach technischen Hinweisen zur Ausschaltung von Fehlerquellen bei der Alkoholbestimmung werden die Ursachen des Alkoholverlustes bei der Lagerung von Spirituosen besprochen und diskutiert, daß „Münsterländer“ eine Beschaffenheits-, keine Herkunftsangabe ist. B. [VB 247]

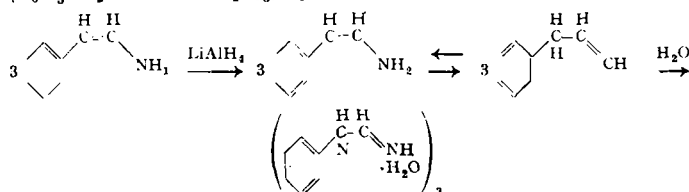
Rundschau

Löslichkeit und Flüchtigkeit von Aluminium untersuchten R. Strohecker und F. Matt und fanden, daß sich Al in Leitungswasser stärker löst als in 1% NaCl, 0,5% CH₃COOH, 0,5% Weinsäure, 0,5% Oxalsäure und 0,5% Citronensäure, weil offenbar eine Passivierung durch Schutzschicht-Bildung einsetzt. Bei 13 min Kochzeit lösen 250 cm³ H₂O bereits 475 γ Al auf, Oxalsäure dagegen nur 5 γ. Bei Benutzung von Al-Geschirren gelangen täglich etwa 8 bis 10 mg Al in den Organismus, die bis 30% im Harn, der Rest im Stuhl wieder ausgeschieden werden. Erst ab 0,5 g Al-Aufnahme pro Tag sollen gesundheitliche Schäden auftreten. Beim Kochen von Al in verschiedenen Lösungsmitteln am Rückflußkühler wurden stets größere Mengen Al in der Lösung vorgefunden, als wenn in offenen Gefäßen gearbeitet wurde. Beim Kochen in offenen Gefäßen betrug die Flüchtigkeit, gemessen an einem 6 × 2 cm Al-Blech, in 13 min 40 γ; diese Flüchtigkeit ist wahrscheinlich auf Aluminiumnitrid oder -carbid zurückzuführen. — (Z. analyt. Chem. 131, 334/341 [1950]). — W. (1101)

Mehrere flüssige Phasen in einem stabilen Gleichgewicht beschreiben Hildebrand sowie S. L. Kittley und H. A. Goeden. Das System des ersten besteht aus den sieben Komponenten Heptan, Wasser, Anilin, Perfluorkerosin, weißem Phosphor, Gallium und Quecksilber, das der anderen sogar aus acht Schichten die, nach steigendem spezifischen Gewicht geordnet, folgende sind: Paraffin-Öl, Silicon-Öl, Wasser, Anilin, Perfluordimethylcyclohexan, weißer Phosphor, Gallium und Quecksilber. Nach dem Mischen erscheinen die acht Phasen wieder durch Zentrifugieren. Das System ist bei 45° unbegrenzt stabil. Diese Temperatur ist notwendig, um das Gallium und den weißen Phosphor zu schmelzen. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4841 [1950]). — J. (1104)

Zur Bestimmung der Ausbeuten bei Schriften organischer Synthesen in so kleinem Maßstab, daß die Isolierung und Identifizierung der Produkte unmöglich ist, wandte G. A. Ropp Isotopenmarkierungen an. Bei der Synthese der Malonsäure nach Organic Synth. Coll. Vol II. 376 [1943] wurden die Ausbeuten der Produkte und bestimmter Zwischenstufen bestimmt durch Verdünnung aliquoter Teile mit den entspr. nicht-radioaktiven Verbindungen und radiometrischer Messung der gereinigten Stoffe. Die Berechnung erfolgt nach den Regeln der üblichen Isotopen-Verdünnungs-Methoden. Bei der Darstellung der Malonsäure aus Kalium-acetat-2-¹⁴C wurde so eine Gesamtausbeute von 76% errechnet, bei der Synthese, ausgehend vom 2-¹⁴C-Essigsäure-äthylester zu 2-¹⁴C-Malonsäure-diäthylester wurden 28,5% Ausbeute erhalten. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4459 [1950]). — J. (1110)

Eine Methode zur Synthese höherer Homologer von Carbonyl-Verbindungen fanden R. T. Gilsdorf und F. F. Nord in der Reduktion von Nitroolefinen mit Lithium-Aluminium-hydrid bei unter 0°. Wird an ω-Nitrostyrol Lithium-aluminium-hydrid in berechneter Menge addiert und der Komplex mit 20proz. wäßriger Kalium-Natrium-tartrat-Lösung zersetzt, erhält man Phenylacetaldimin, ein viscoses Öl mit charakteristischem Geruch, Kp/4 mm 100–102°, in 45proz. Ausbeute. Beim Stehen an der Luft trimerisiert es sich unter Aufnahme von Wasser zu der Verbindung (C₆H₅CH₂CH=NH · H₂O)₃, Fp 83–85°.

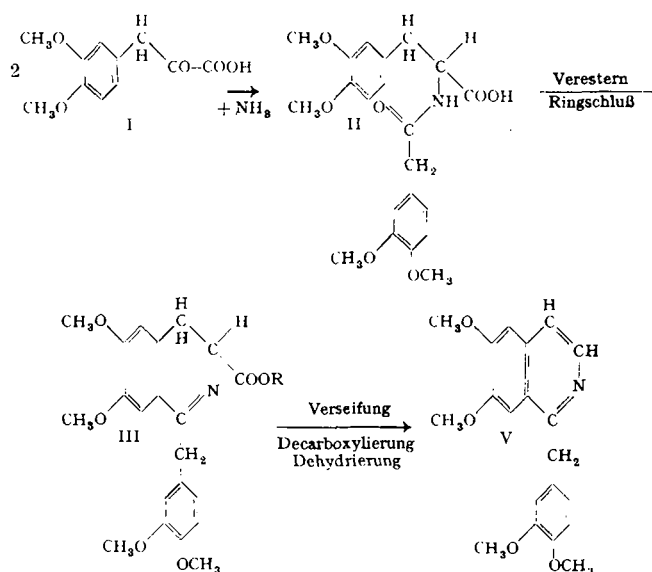


Bei der sauren Hydrolyse erhält man Phenylacetaldehyd (5%). Die selektive Reduktion des 1-Phenyl-2-nitropropens-1 ergab Benzyl-methylketimin Kp/116–118°, das sich ebenfalls, allerdings langsamer, zum Hydrat trimerisiert. (Fp 63–65°). (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4327 [1950]). — J. (1105)

Eine Trifluor-methyl-Gruppe negativiert das ihm benachbarte Kohlenstoff-Atom einer Doppelbindung so stark, daß bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff das der polarisierenden Gruppe entferntere liegende Kohlenstoffatom das Halogen aufnimmt. Die Doppelbindung ist elektronenarm, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Methyläthylenen, in denen die Doppelbindung elektronenreich ist und das relativ positivere zentrale Kohlenstoff-Atom die negative Halogen-Gruppe aufnimmt. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf 1,1,1-Trifluorpropen-2 wurde von A. L. Henne und S. Kaye ausschließlich 1,1,1-

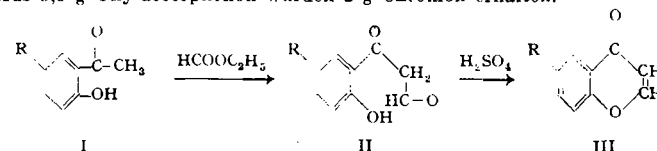
Trifluor-3-chlor-propan (Kp 45–46°) erhalten. Entsprechend verläuft die Reaktion mit Bromwasserstoff. Schon diese Additionen sind schwer in Gang zu bekommen; es gelang nicht, Wasser in Gegenwart von Säuren oder Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu addieren. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 3369 [1950]). — J. (1080)

Eine neue einfache Synthese des Papaverins (V) beschreibt H. Wahl. Die leicht zugängliche Dimethoxyphenyl-brenztraubensäure I wird nach Decker mit Ammoniak in II übergeführt.

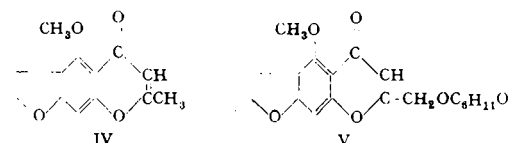


II läßt sich nicht direkt cyclisieren, dagegen erleiden die Ester bei der Behandlung mit POCl₃ in Toluol schon bei 110° fast quantitativ Ringschluß zum Dihydropapaverin-3-carbonsäureester (III). Ester und freie Säure (IV) geben gelbe, in Wasser schwerlösliche Chlorhydrate. Erhitzt man IV zusammen mit Tetralin und Palladiumschwamm auf 140°, so wird es in einem Gang zu V decarboxyliert und dehydriert. (Bull. Soc. Chim. France 1950, 680). — Pf. (1031)

Eine einfache Synthese des Chromons, die auf alle Chromone auszu-dehnen ist, deren 2-Stellung nicht substituiert ist, geben A. Schönberg und A. Sina an. Ortho-oxy-acetophenon (I) wird mit Ameisensäure-ester durch gepulvertes Natrium kondensiert und das o-Oxy-ω-formyl-acetophenon (II) mit verdünnter Schwefelsäure zum Chromon (III) cyclisiert. Aus 3,5 g Oxy-acetophenon wurden 2 g Chromon erhalten.



Analog wurden die den kristallinen, physiologisch wirksamen Prinzipien Vianagin (IV) und Khellin (V) aus Ammi visnaga zu Grunde liegenden Furo-Chromane dargestellt:

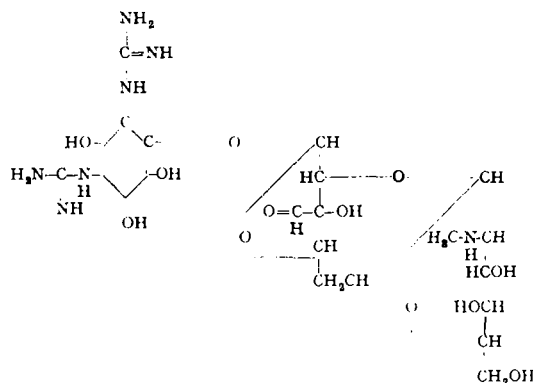


(J. Amer. Chem. Soc. 72, 3396 [1950]). — J.

(1081)

Eine vereinfachte Darstellung von Acetobromzuckern geben M. Bárczai-Martos und F. Körösy an. Der Zucker wird bei 30–40° in Acetanhydrid, das Perchlorsäure als Veresterungskatalysator enthält, eingetragen; dann werden unter Kühlung (unter 20°) amorpher Phosphor und anschließend Brom sowie die berechnete Wassermenge zugegeben. Acetobromglucose wurde mit 85% Ausbeute erhalten. (Nature 165, 369 [1950]). Ma (842)

Ein neues Streptomycin wurde von R. G. Benedict und Mitarbb. aus einer Species von *Str. griseo-carneus* auf die übliche Art durch Adsorption an Kohle, Elution mit Methanol-HCl, Chromatographie an Aluminiumoxyd und Darstellung des Helianthats isoliert. Vom Streptomycin unterscheidet es sich durch das Mehr einer Oxy-Gruppe. Die Aufspaltung dieses Oxystreptomycins ($[\alpha]_D^{20} = -91^\circ$) ergibt Streptidin, N-Methyl-l-glucosamin und 2-Oxymethyl-3-oxo-1,4-pyran (Fp. 152°), ein Isomeres der Kojisäure, des entspr. 2,5-Derivates, so daß dies Streptomycin folgendermaßen zu formulieren ist:



Aus Streptomycin entsteht bei der Spaltung Maltol (Fp. 160°). Oxystreptomycin ist etwas wirksamer als Streptomycin gegen *Bact. subtilis*. (Science 112, 77/76 [1950]). —J. (1027)

Entstehung des Diabetes nach Gaben von Alloxan oder verwandter Verbindungen ist bekannt; bei der Entstehung dieser Stoffwechselstörung wirkt Ascorbinsäure synergistisch. J. W. Patterson zeigte nun, daß einige ascorbinsäure-artige Oxydationsprodukte von Zuckern bereits selbst bei der Ratte diabetogen wirken. Die Dehydro-Derivate der l-Ascorbinsäure, der d-Iso-ascorbinsäure und der d-Gluco-ascorbinsäure erzeugen nach Dosen von 1 . . . 1,5 g/kg Körpergewicht eine dauernde starke Erhöhung des Blutzuckerspiegels. Stoffe, die aus den Ascorbinsäuren durch Ringöffnung entstehen, also z. B. Diketogulonsäure, zeigen diese Erscheinung nicht; die Ringstruktur scheint notwendig zu sein, um Diabetes hervorzubringen. Auch Mesoxalsäure, die einen Teil der Alloxan-Molekel bildet, oder deren nicht cyclische Derivate sind inaktiv. In Analogie zum Alloxan sind drei benachbarte Carbonyl-Gruppen notwendig, dagegen scheint die Konfiguration der asymmetrischen C-Atome keine Rolle zu spielen; Unterschiede in der Wirkung sind eher auf physikalische Faktoren, wie die Permeabilität zurückzuführen. Bei den antiscorbutischen wirkenden Substanzen dieser Gruppe wurden außerdem noch charakteristische Sekretionserscheinungen beobachtet. (Endocrinology 45, 344 [1949], J. biol. Chemistry 183, 81 [1950], Science 112, 724 [1950]). —J. (1028)

Eine merkwürdige Fettsäure aus dem *Lactobacillus arabinosus* wurde von K. Hofmann und R. A. Lucas aufgeklärt. Destillation der Methyl-ester, die aus 1,3 kg dieses Mikroorganismus erhalten wurden, ergab eine Fraktion mit dem Kp. 187–88° bei 3 mm, aus der eine inaktive „verzweigte“ Fettsäure, Fp. 28–30°, erhalten wurde, deren Analyse der Zusammensetzung $C_{19}H_{38}O_2$ entspricht. Röntgenstreuung bewies eine C-18-Säure. Sie ließ sich nicht oxydieren, nahm aber 1 Mol Wasserstoff auf und bildete damit zwei neue Verbindungen: Nonadecan-Säure (Fp. 68–68,5°) und eine verzweigte Säure $C_{19}H_{38}O_2$ (Fp. 13–14°). Der niedrige Schmelzpunkt dieser gesättigten C-19-Säure weist auf ein Gemisch zweier Methyl-octadecansäuren hin. Der Cyclopropan-Ring konnte durch das Infrarotmaximum bei 9,8 μ erwiesen werden, seine Stellung ist aber noch nicht gesichert. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4328 [1950]). —J. (1106)

Die aus Mycobakterienstämmen isolierbaren Mycolsäuren stellen hochmolekulare β -Oxyfettsäuren mit langer α -Seitenkette, einen neuen Typ natürlicher Fettsäuren, dar, wie J. Asselineau und E. Lederer gefunden haben. Bei der Wasserabspaltung mit Acetanhydrid/ $KHSO_4$ werden α , β -ungesättigte Anhydrosäuren erhalten, die bei der Ozonisation α -Oxo-hexacosansäure III, bei weiterer Oxydation n-Pentacosansäure geben. Das C_{25} -Fragment (II) enthält eine Methoxy-Gruppe und wenigstens eine Seitenkette; die O-CH₃-Bestimmung deutet auf Anwesenheit von mindestens 3 Ketten hin. Die von R. J. Anderson für die Mycolsäuren (I) aufgestellte, wahrscheinlichste Formel ist $C_{88}H_{174}O_4$. (Nature 166, 782/3 [1950]). —Ma. (1090)

Die Stabilisierung der Nahrungsfette durch Gewürze ist eine uralte Sitte. Daß sie auch wissenschaftlich fundiert ist, wurde von S. C. Sethi und J. S. Aggarwal gezeigt. Wird gereinigtes Nuß-Öl mit bestimmten Mengen eines Gewürzes auf 275–280° erhitzt, bis es raucht, gekühlt und filtriert und sein Peroxyd und Säure-Gehalt nach Schnell-Alterung während 5 h bei 100° mit dem eines ebenso, aber ohne Gewürz, behandelten Kontrollfettes verglichen, findet man stets sehr niedrige Werte, abhängig von der angewandten Gewürzmenge, wie die folgende Zusammenstellung der wirksamsten Substanzen ergibt:

Gewürz	Menge%	Peroxydzahl	Säure-Zahl
Vorher	—	7,05	0,51
Kontrolle	—	76,90	0,99
Ingwer	1,5	9,90	0,48
Kurkuma	1,5	9,50	0,32
Muskatnuß	1,5	10,70	0,50
Pfeffer	1,5	10,50	0,48
Nelken	1,5	15,70	0,49
Zwiebeln	5,0	15,60	0,41

(Nature 166, 518 [1950]). —J. (1103)

Literatur

Veröffentlichungen auf dem Gebiet der organischen Chemie. 1949 hat F. S. Boig (Science 110, 107/09) eine Statistik zusammengestellt, in der die wissenschaftliche Wichtigkeit eines Landes nach der absoluten Zahl der 1947 bzw. 1937 in ihm veröffentlichten organisch-chemischen Arbeiten analysiert wurde, wobei die US selbstverständlich die erste Stelle einnehmen und besonders Deutschland, das im Jahre 1937 noch die erste Stelle belegt hatte, im Lauf der zehn Jahre auf die zehnte Stelle nach Italien, Indien und Holland gefallen war, und in der an dem endgültigen Absinken dieses Landes, seiner Sprache und seiner Zeitschriften vom wissenschaftlichen Rang kein Zweifel gelassen wurde. Hierzu nimmt L. Ruzicka (Science 112, 126) Stellung, indem er die Zahl der Einwohner je Veröffentlichung berechnet und für Deutschland und die anderen schwer vom Kriege betroffenen Länder als Stichjahr 1937 nimmt, da sich deren Produktivität 1947 nicht mit der der übrigen Länder vergleichen läßt. Nach dieser Analyse nimmt die Schweiz die erste Stellung ein, wobei man allerdings die Eigenart des chemisch-wissenschaftlichen Publikationswesens in den verschiedenen Ländern berücksichtigen muß.

Land	Jahr	Einw.-Zahl je Publikation	„Rang“
I Schweiz	1937	42000	1
	1947	22000	
II Deutschland	1937	112000	2
Finnland	1947	125000	3
USA	1947	135000	4
Groß-Britannien	1947	139000	5
Holland	1947	150000	6
Frankreich	1947	168000	7
Schweden	1947	179000	8
III Italien	1937	275000	9
Österreich	1937	350000	10
Japan	1937	390000	11
USSR	1937	440000	12

—J. (1026)

Buchbesprechungen

Der Nobelpreis, von C. Wallach. Fr. K. Koetschau-Verlag, Berlin 1950. 95 S., brosch. DM 4.65, Halbleinen DM 5.60.

Der Verfasser gibt nach einer Biographie Alfred Nobels, die sich etwa über die Hälfte des Buches erstreckt, eine knappe Übersicht über die Art der Verteilung der Nobelpreise und ein ausführliches Verzeichnis der bisherigen Nobelpreisträger von 1901–1949, wobei jeweils Geburts- und Todestag der Nobelpreisträger, ihre Tätigkeit und die Begründung der Verleihung genannt werden. Ein alphabetisches Verzeichnis der Preisträger erleichtert das Nachschlagen. Zu kurzen Informationen dürfte das Büchlein gut geeignet sein. —Bo. [NB 334]

Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1949. Issued by the Chemical Society. Vol. XLVI. London 1950. 333 S., \$ 3.50.

Das lawinenartige Ansteigen der Zahl der Originalabhandlungen auf allen Gebieten der Chemie macht es immer notwendiger, dem Wissenschaftler wie dem Praktiker (also dem Spezialisten) Fortschrittsberichte zu bieten, an Hand deren er sich über den Stand der Forschung auf fernerliegenden Teilen seiner Wissenschaft unterrichten kann. Jahresberichte, wie der vorliegende, können nun entweder versuchen, einen großen Wissensstoff rein referierend zu behandeln; dabei besteht die große Gefahr einer bloßen Aufzählung von Tatsachen. Oder sie können unter bewußtem Verzicht auf Vollständigkeit einzelne Gebiete herausgreifen und diese ohne Begrenzung auf ein enges zeitliches Intervall kritisch darstellen.

Die diesjährigen „Annual Reports“, an denen sich 21 Autoren (darunter Morton, Ubbelohde und Waters) beteiligt haben, gehen beide Wege. Daher haben die einzelnen Artikel ein recht verschiedenes Gesicht. In allen wird man zwar eine Fülle von Anregungen finden, doch macht der Referent kein Hehl daraus, daß ihm die gründlich und kritisch geschriebenen Berichte (z. B. „Theoretical Organic Chemistry“ von Braude oder „Proteins“ von Tracey) die weitaus wertvolleren zu sein scheinen. Er würde es bedauern, wenn die Absicht der Herausgeber, das Werk in Zukunft auf eine bloße Zusammenstellung der Fortschritte eines einzigen Jahres zu beschränken, verwirklicht würde. Criegee [NB 332]