

## Kolloquium der TH. Braunschweig

am 8. Januar 1951

F. BOHLMANN, Braunschweig: *Konstitution und Lichtabsorption<sup>1)</sup>.*

I. Carbonyl-Derivate: Es wurden die Spektren einer größeren Anzahl von Carbonyl-Derivaten untersucht und verglichen. Bei allen Derivaten, die sich vom Hydrazin ableiten, ist gegenüber den entspr. CO-Verbindungen eine Verschiebung der Absorptionsmaxima ins Langwellige zu beobachten. Dies wird der Wirkung des freien Elektronenpaares der NH-Gruppe zugeschrieben. Die NH-Gruppe ersetzt in den untersuchten Fällen auch in einer Kette ungesättigter Bindungen praktisch eine C=C-Bindung. Auffallend ist die kurzwellige Absorption der Dinitrophenylhydrazone im Vergleich zu den p-Nitrophenylhydrazenen. Durch die Untersuchung der Spektren von N-Methyl-dinitrophenylhydrazenen sowie der p-Nitro- und Dinitro-phenyl-hydrazone in stark alkalischer Lösung konnte eine gewisse Klärung der Verhältnisse erbracht werden. Die N-Methyl-dinitrophenylhydrazone absorbieren ca. 20 m $\mu$  langwelliger als die entspr. Dinitrophenylhydrazone und somit praktisch gleich wie die p-Nitrophenylhydrazone, während die N-Methyl-p-nitrophenylhydrazone nicht langwelliger absorbieren. Durch die Einführung einer N-Methyl-Gruppe wird die Wechselwirkung zwischen NH-Gruppe und o-Nitro-Gruppe aufgehoben. Die Spektren der N-Methyl-dinitrophenylhydrazenen zeigen stark ausgeprägte Nebenmaxima, die dem Chromophor R-(CH=CH)<sub>n</sub>-CH=N— zuzuordnen sind. Azobenzol-semicarbazone zeigen ähnliches Verhalten wie die Dinitrophenyl-semicarbazone. Die beiden getrennten chromophoren Systeme beeinflussen sich nur wenig.

II. Diacetylen-Verbindungen: Es wurden die spektralen Verhältnisse bei Diacetylen-Kohlenwasserstoffen untersucht. Durch Kondensation von Diacetylen-dimagnesium-bromid mit geeigneten Ketonen und Aldehyden (z. B. Phenylaceton und  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -methyl-crotonaldehyd) wurden Diacetylenole erhalten, die durch Wasserabspaltung in die entspr. Kohlenwasserstoffe übergeführt wurden. Die Spektren der Diacetylenole und Kohlenwasserstoffe, bei denen an beiden Seiten der -C=C-C-Gruppe je eine -C=C-Bindung oder ein Phenyl-Ring steht, zeigen „anomale“ Spektren mit mehreren, scharf ausgeprägten Maxima. Kommt an beiden Seiten je eine -C=C-Bindung hinzu, so gehen die Maxima mehr ineinander über. Beidseitige Konjugation einer weiteren -C=C-Bindung führt dann zu Substanzen, die wieder weitgehend „normale“ Spektren aufweisen. Wie bei den Mono-acetylen-Kohlenwasserstoffen ist das Maximum gegenüber den entspr. Äthylen-Verbindungen ins Kurzwellige verschoben, und zwar um den doppelten Betrag (ca.

<sup>1)</sup> Die Arbeiten sollen ausführlich in den *Chem. Ber.* erscheinen.

30 m $\mu$ ). Die Beobachtungen wurden dahingehend gedeutet, daß die der Diacetylen-Gruppe eigenen zusätzlichen beiden  $\pi$ -Elektronenpaare in den Anfangsgliedern starke Störungen hervorrufen, die bei größerer Anzahl von konjugierten -C=C-Lindungen verschwinden, da die „überschüssigen“  $\pi$ -Elektronen die Möglichkeit haben, sich auf das ganze  $\pi$ -Elektronensystem zu verteilen.

[VB 263]

## GDCh-Ortsverband Köln

am 16. Februar 1951

R. SCHWARZ, Aachen: *Neuere Ergebnisse der Silicium-Chemie.*

Die Untersuchungen des Vortr. über Kieselsäure-ester, die sich bisher auf Isopropyl- und Isobutyl-Abkömmlinge erstreckten<sup>1)</sup>, wurden auf zweiwertige aromatische Phenole ausgedehnt. Mit Brenzkechin entsteht als ein hartes, sprödes in  $\text{CHCl}_3$  lösliches Harz, der cyclisch gebaute Tetraester vom Molgew. 975, bei dem die Brücken zwischen den 4 Si-Atomen aus -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-Gruppen des o-Diphenols gebildet werden und jedes Si noch einen C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Rest trägt. — Mit Resorcin bildet sich dank der m-Stellung der OH-Gruppen ein Ester, bei dem auf 1 Si 3 Resorcin kommen. Das gelbe weiche Harz ist unlöslich und offenbar hochpolymer. Für seine Struktur wird fortlaufende lineare Verkettung von Si-Atomen, die ihrerseits noch je 2 -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH-Gruppen tragen, über -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-Brücken angenommen. Eine Kettenstruktur kann auch aus der Tatsache erschlossen werden, daß als Hydrolysenprodukt die Kieselsäure in Form langer Fäden restiert. — Hydrochinon bildet ähnlich wie Resorcin entweder ein kettenförmiges hochpolymeres Reaktionsprodukt, oder es entsteht bei anderen stöchiometrischen Verhältnissen (1 SiCl<sub>4</sub> : 2 Hydrochinon) eine Bandenstruktur mit zwei Ketten, die über eine Hydrochinon-Brücke kondensiert sind. — Bei der Veresterung von SiCl<sub>4</sub> mit Salicylsäure-methylester entsteht ein durchsichtiges, bernsteinartiges Harz, löslich im  $\text{CHCl}_3$ , vom Molgew. 1800. Es handelt sich um einen heterocyclischen 12-Ring mit 6 Si-Atomen, wo jedes Si noch zwei Reste der Salicylsäure in Form eines Salicylsäureanhydrids (O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH) trägt. Dieses bisher unbekannte Anhydrid,

das bei der Hydrolyse frei wird, bildet weiße Kristalle, Fp. 204,5°, die durch mehrstündigem Kochen mit Wasser in Salicylsäure übergehen. Bei der thermischen Zersetzung zerfällt der Ester in Xanthon,  $\text{CO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ . — Schließlich wird über Versuche berichtet, in denen das  $\text{SiS}_2$  mit feuchter Luft zu Kieselsäure hydrolysiert wird. Beim isothermen Abbau des Reduktionsproduktes sind Hydratstufen nachzuweisen, die besonders deutlich die Existenz der Polymetasäure ( $x \text{ SiO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ ) evident machen.

Sch. [VB 264]

<sup>1)</sup> R. Schwarz u. A. Kehler, *Z. anorg. Chem.* 263, 15 [1950].

## Rundschau

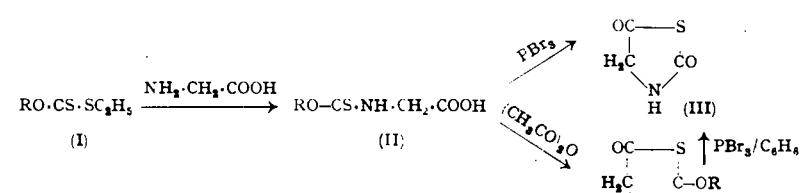
**Magnesiumwasserstoff**  $\text{MgH}_2$  als bisher allein noch fehlendes Hydrid der 2. Hauptgruppe konnten E. Wiberg und R. Bauer auf zwei Wegen erhalten: Mg-dialkyle zersetzen sich im Hochvakuum thermisch unter Bildung von  $\text{MgH}_2$ , so z. B.  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{MgH}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_4$  bei 175° und  $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 = \text{MgH}_2 + 2 \text{C}_4\text{H}_8$  bei 200°. In ätherischer Lösung reagiert ein Überschuß von Mg-dialkylen mit Diboran ebenfalls unter Bildung von  $\text{MgH}_2$  entspr.  $3 \text{MgR}_2 + \text{B}_2\text{H}_6 = 3 \text{MgH}_2 + 2 \text{BR}_3$ . Magnesiumwasserstoff ist ziemlich stabil, er ist an der Luft nicht selbstentzündlich und ist im Vakuum bis nahezu 300° stabil. Thermische Zersetzung führt zu einem Mg-Spiegel. Mit Wasser tritt gemäß  $\text{MgH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2$  heftige Reaktion ein.  $\text{MgH}_2$  ist fest, weiß und in Äther löslich. (Z. Naturforsch. 5b, 396/97 [1950]). — W. (1172)

**Magnesium-aluminimumhydrid** der Formel  $\text{MgH}_2 \cdot 2 \text{AlH}_3$  oder  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$  stellen E. Wiberg und R. Bauer in ätherischer Lösung her, indem sie flüssiges  $\text{MgBr}_2$ -Ätherat mit ätherischer  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung umsetzen:  $\text{MgBr}_2 + 2 \text{LiAlH}_4 = \text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 + 2 \text{LiBr}$ . Eine ätherische Aufschämmung von  $\text{MgH}_2$  reagiert im Überschuß mit ätherischer  $\text{AlCl}_3$ -Lösung ebenfalls unter Bildung von  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$  gemäß  $4 \text{MgH}_2 + 2 \text{AlCl}_3 = \text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 + 3 \text{MgCl}_2$ . „Mg-Alanat“ reagiert mit  $\text{H}_2\text{O}$  analog dem  $\text{LiAlH}_4$  unter Bildung von Wasserstoff und ist daher ein Reduktionsmittel. In glatter Reaktion wird Aceton zu Isopropylalkohol hydriert, Propargylaldehyd liefert Propargylalkohol; die C=C-Bindung wird also nicht angegriffen. (Z. Naturforsch. 5b, 397/98 [1950]). — W. (1170)

**Magnesiumborwasserstoff**  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  vervollständigt die Reihe der „Boranate“, die jetzt von folgenden Metallen bekannt sind: Li, Na, Be, Mg, Zn, Al, Ga, Ti, Zr, Hf, Th, U, Pu, Np. E. Wiberg und R. Bauer erhielten Mg-boranat, indem sie eine ätherische Lösung von Mg-diäthyl bei Raumtemperatur einige Stunden mit überschüssigem Diboran stehen ließen. Der quantitativ verlaufende Umsatz  $3 \text{MgR}_2 + 4 (\text{BH}_3)_2 = 3 \text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + 2 \text{BR}_3$  erfolgt in 2 Stufen, von denen die erste  $3 \text{MgR}_2 + (\text{BH}_3)_2 = 3 \text{MgH}_2 + 2 \text{BR}_3$  schneller als die zweite  $3 \text{MgH}_2 + 3 (\text{BH}_3)_2 = 3 \text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  verläuft; die letzte Stufe zeigt nur in Äther eine annehmbare Reaktionsgeschwindigkeit.  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  fällt kristallin und weiß aus. (Z. Naturforsch. 5b, 397 [1950]). — W. (1171)

**Die Synthese von Thiazolid-2,5-dionen** gelang P. Aubert und E. B. Knott. Kalium-alkyl-xanthate (Alkoxy-dithioformate) werden verestert und ergeben Alkoxy-dithioameisensäure-Ester (I), die sich glatt mit Amino-essigsäurem Kalium kondensieren zu N-thio-carbalkoxy-glycinen

(II). Deren Cyclisierung mit Essigsäure-anhydrid ergab das erwartete 2-Alkoxy-thiazol-5-on. Wird jedoch der Ringschluß mit Phosphortribromid vorgenommen, entsteht stets, unabhängig vom Substituenten R Thiazolid-2,5-dion (III), das in langen farblosen Kristallen aus Wasser kristallisiert (Fp. 110°). Seine wässrigen Lösungen zersetzen sich beim

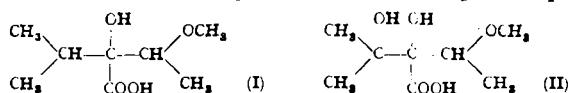


langen Stehen oder Erhitzen unter Abscheidung von Polyglycin und einem Gas, das labilen Schwefel enthält.

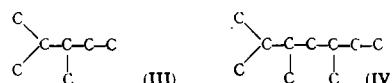
Die Thiazolid-2,5-dione und ihre 3- und 4-substituierten Derivate sind wertvoll zur Polypeptid-Synthese. Sie polymerisieren unter Verlust von  $\text{CO}_2$  oder kondensieren mit Aminosäuren oder ihren Estern. (Nature 166, 1039/40 [1950]). — J. (1164)

**Die Lasiocarp-Säure** gehört mit der Heliotrinsäure zu den veresterten Säuren der Pyrrolizidin-Alkaloide, die in der Familie der *Boraginaceen* (*Heliotropium*, *Lindolia*, *Cynoglossum*, *Trachelanthus*) gefunden werden. Die Struktur der Heliotrin-Säure aus dem in der Sonnenblume enthaltenen Heliotrin wurde von Menschikoff aufgeklärt. Diese Säure,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$ , ergab bei der Oxydation 2-Methyl-4-methoxypentan-3-on. Daraus folgt die Struktur (I). Die Lasiocarp-Säure, die gegen Alkali instabil ist, besitzt ein O-Atom mehr, folglich die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Sie enthält eine Hydroxyl-Gruppe mehr als Heliotrin-Säure, deren Stellung durch Perjodat-Titration (Verbr. 1.01 Mol/Mol) als  $\alpha$ -glycolisch gesichert wurde. Die Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid weist auf eine  $\alpha$ -Oxysäure, ebenso die Abspaltung von  $\text{CO}$  beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure. Die Entscheidung über die Stellung der Methoxy-Gruppe gab die C-Methylbestimmung nach Kuhn-Roth. Es entstanden, ebenso wie bei der Heliotrin-Säure, 1,6 Mol Essigsäure aus einer endständigen Methyl- und einer geminalen Dimethyl-Gruppe. Daraus folgt für diese Säure die zu erwartende Struktur (II).

Interessant ist, daß mit Ausnahme der Angelica-Säure die sämtlichen veresternden Säuren der Boraginaceen-Alkaloide das gleiche C<sub>1</sub>-Skelett

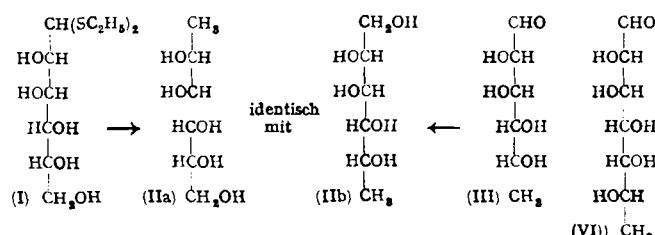


(III) besitzen, im Gegensatz zum C<sub>10</sub>-Di-Isopren (IV) der Necin-Säure aus Senecio-Arten.



(Kropman u. Warren, J. Chem. Soc. [London] 1950, 700; J. Gen. Chem. U.S.S.R. 18, 1736, 1836 [1950]; Nature 167, 41 [1951]). — J. (1158)

Eine neue Methode, Zucker und Zucker-alkohole in sterische Beziehung zu setzen, fanden N. K. Richtmyer und C. S. Hudson in der reduktiven Entschwefelung ihrer Merkaptale mit Raney-Nickel. Die Merkaptale werden erhalten durch mehrstündigiges Stehenlassen der Zucker mit Äthylmerkaptan und konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur. Sie werden dann mit überschüssigem frischem Raney-Nickel in 70 proz. Alkohol 1 h unter Rückfluß erhitzt; man erhält so aus d-Mannose-diäthyl-merkaptal (I) 1-Desoxy-d-mannit (IIa), der sich mit 6-Desoxy-d-mannit (IIb) identisch erweist, der durch Reduktion der d-Rhamnose (III) gewonnen wird. Man hat mit dieser Methode also eine direkte Möglichkeit, die Struktur der C-Atome 1 und 6 im d-Mannit nachzuweisen.



Aus d-Manno-d-galaheptose-diäthyl-merkaptal wird  $\alpha$ -L-Fuco-hexit erhalten. Dadurch ist bewiesen, daß  $\alpha$ -L-Fuco-hexose (IV) 7-Desoxy-L-galacto-heptose ist. Da ihr Votoček (Coll. Czech. Chem. Coll. 6, 528 [1934]) auf Grund der Drehungsregel für Aldonsäure-Salze von Levene und der von Hudson für Amide ( $\alpha$ -Form dreht links,  $\beta$ -Form rechts) bereits die gleiche Struktur zugewiesen hatte, ist damit auch der Wert solcher empirischer Regeln erwiesen. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 3880; 3882 [1950]). — J. (1135)

Über die Bedeutung der Nitro-Gruppe im Chloromycetin berichten Dann, Ulrich und Möller. Während ihre Eliminierung nach Woolley<sup>1)</sup> die hemmende Wirkung bereits um mehr als das 100-fache herabsetzt, führt der Ersatz von NO<sub>2</sub> durch Cl zu einem Hemmstoff, der immerhin noch in rund 10-mal höherer Konzentration aktiv ist (Staphylococcus Ki Au). Demnach ist für die antibakterielle Wirksamkeit zwar wichtig, daß die *p*-Stellung im Benzolring des Chloromycetins substituiert ist, aber nicht unbedingt erforderlich, daß sich in dieser Stellung eine NO<sub>2</sub>-Gruppe befindet. Hierdurch werden die Vorstellungen, die Dann und Möller früher über die Wachstums-hemmenden Eigenschaften der Nitro-Gruppe am Benzolring entwickelt haben, neuerlich bekräftigt. (Z. Naturf. 5b, 446 [1950]). — Mö. (1175)

Chrysomonaden, eine neue Klasse „lebender mikrochemischer Reagenzien“. Bei der Suche nach weiteren<sup>2)</sup> Mikroorganismen, die wie die höheren Tiere gebundene Formen von Vitaminen und Nährstoffen verwerten können, versprachen sich Provasoli und Hulner bei Einzellern, die natürlicherweise von Bakterien leben, besondere Erfolge. Sie fanden in *Ochromonas*, einer braunen, begeißelten Alge, ein geeignetes Objekt, bei dem die Bakterien-Nahrung durch gelöste Substanzen ersetzbar ist. Diese Alge benötigt neben unbekannten Verbindungen mindestens 3 Aminosäuren, viele B-Vitamine (auch B<sub>12</sub>) und verschiedene Purine und Pyrimidine. Die ersten näheren Untersuchungen haben tatsächlich ergeben, daß das Bedürfnis an jedem einzelnen Purin oder Pyrimidin durch Nukleinsäuren befriedigt werden kann. — Eine weitere Verfolgung dieser Arbeiten ist für mikrobiologische Vitamin-Bestimmungsmethoden von großem praktischem Wert. Letztere würden durch den Wegfall der bis heute vielfach noch nicht ausreichenden Aufschlußverfahren, die zur totalen Erfassung der Vitamine bei den jetzt gebräuchlichen Mikroorganismen unbedingt erforderlich sind, nicht nur wesentlich vereinfacht, sondern auch verbessert werden. (Nat. Acad. Sci. Abstr. Okt. 9-12 [1950]; Science 112, 425 [1950]). — Mö. (1174)

Aneurinmono-di- und -triphosphat zu unterscheiden, gelingt nach L. Velluz und M. Pesez, bereits in  $\gamma$ -Mengen. Die schwach saure Probelösung wird als Tropfen auf Filterpapier gebracht und mit einer verdünnten Lösung von Chininmolybdat übersprührt. Enthält die Probe anorganisches Phosphat, so erscheint der Probetropfen im UV-Licht sofort dunkel auf hell fluoreszierendem Grund. Aneurintriphosphat gibt die Auslöschung der Fluoreszenz nach 2 h bei 15-20°, Aneurinpyrophos-

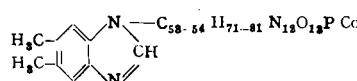
<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 62, 517 [1950].

<sup>2)</sup> Von *Tetrahymena geleali* (einem Protozoon) ist schon länger bekannt, daß es Kasein weitgehend aufspaltet und somit dieses als Quelle vieler einzelner Aminosäuren verwerten kann.

phat erst nach 1/2 h Erhitzen auf 100°. Aneurinphosphat reagiert unter den Versuchsbedingungen überhaupt nicht. Oxyaneurintriphosphat reagiert deutlich rascher als der entspr. Aneurinester. Die Methode läßt sich auch zur Bestimmung von Phosphorsäure neben Pyrophosphorsäure verwenden. (Bull. Soc. Chim. France 1950, 868). — Pf. (1168)

Daß p-Oxybenzoësäure (p-OB) neben p-Aminobenzoësäure (p-AB) ein neues Bakterienvitamin (Wuchsstoff) ist, konnte von B. D. Davis gezeigt werden, und zwar an einer 4-fach Mutante von *B. coli*, die als Tyrosin-, Phenylalanin-, Tryptophan- und p-AB-benötigend isoliert worden war. Während das Bedürfnis an den 3 ersten Aminosäuren in einem normalen Konzentrationsbereich liegt, fällt das hohe p-AB-Bedürfnis der Mutante auf, da selbst mit 1  $\gamma$  p-AB/cm<sup>2</sup> noch nicht das Wachstum des originalen Wildstamms erreicht werden kann. p-AB dürfte also durch die Mutante erst in eine aktiver Substanz umgewandelt werden, die sich auch in Wildstammen sowie in Hefe, nicht aber in Leber nachweisen ließ. Bei der Prüfung von 50 einfachen aromatischen Verbindungen wurde nur p-OB als wirksam befunden: bereits 10  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  ermöglichen optimales Wachstum. Bemerkenswert erscheint des weiteren, daß das Wachstum der Mutante durch p,p'-Dioxydiphenylsulfon (100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) hemmbar ist, und daß diese Hemmung durch p-OB (100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) aufgehoben wird. Es besteht also neben dem bekannten Antagonismus p,p'-Diaminodiphenylsulfon/p-AB auch ein solcher zwischen den entsprechenden Oxyverbindungen. (Nature [London] 166, 1120 [1950]). — Mö. (1173)

Vitamin B<sub>12</sub> ist ein Cobalt-Cyan-Koordinations-Komplex. Ein wichtiger Bestandteil der Moleköl wird bei der sauren Hydrolyse erhalten:



Bei der Oxydation der Vitamins B<sub>12</sub> mit Kaliumpermanganat wird ca. 1 Mol/Mol HCN abgespalten, ebenso beim Erhitzen wässriger Lösungen des Vitamins mit Salzsäure oder Oxalsäure, nicht aber mit Schwefelsäure. Es ist bekannt, daß Chlorid und Oxalat sich leichter mit Cobalt koordinieren als Sulfat. Die Abspaltung der Blausäure beruht also auf einer Verdrängung aus dem Komplex durch leichter zu bindende Anionen, die aber bei einem Überschuß an Cyanid reversibel ist. Vitamin B<sub>12a</sub> unterscheidet sich dadurch vom Vitamin B<sub>12</sub>, daß es nicht die koordinative Cyan-Gruppe besitzt. Es ist eine schwache Base, also der entspr. Hydroxo-Komplex. Zugabe von Cyanid in wässriger Lösung ergibt wieder Vitamin B<sub>12</sub>. Der Name „Cobalamin“ wird der gesamten Vitamin B<sub>12</sub>-Moleköl mit Ausnahme der Cyan-Gruppe gegeben; Cyanocobalamin bezeichnet dann Vitamin B<sub>12</sub>, Hydroxo-cobalamin B<sub>12a</sub>. Mit schwefriger Säure erhält man krist. Sulfato-cobalamin. Als Charakteristikum wird der Verteilungskoeffizient K =  $cW/cS$  (bestimmt in Tetrachlor-kohlenstoff/Phenol-Wasser 7:1) angegeben. Er ist für diese Verbindung K = 2,5. Mit Chlorid erhält man Chloro-cobalamin (K = 2,0), das mit Kaliumcyanat reagiert und Cyanato-cobalamin (K = 0,8) ergibt. Mit Schwefelwasserstoff erhält man ein krist. Cobalamin (K = 0,36), das Schwefelkomplex gebunden erhält, aber weder in Form einer Sulfido- noch einer Sulfito- oder Sulfato-Gruppe. Alle diese Verbindungen lassen sich durch Cyanid in das Cyanocobalamin zurückverwandeln. Vitamin B<sub>12a</sub> und B<sub>12ab</sub> sind identisch. Alle Änderungen der Spektren hängen nur vom pH ab, das die neu eingeführte Gruppe verursacht. Mikrobiologisch sind sämtliche Cobalamine sehr wirksam.

Die außerordentliche Ungiftigkeit des Vitamins B<sub>12</sub> zeigt, daß die Cyanato-Gruppe sehr fest im Komplex verankert ist. Gaben von 1600 mg/kg intraperitoneal oder intravenös verursachten an Mäusen keinerlei toxische Erscheinungen. Diese Dosis ist 120 Millionen mal größer, als die für den Menschen als Dosis curativa angegebene Menge von 1  $\mu\text{g}$  Vit. B<sub>12</sub> tägl. — Vitamin B<sub>12</sub> wird u. a. von den Firmen E. Merck, Darmstadt, Deutsche Hoffmann-La Roche A.-G. Grenzach, der Siegfried G. m. b. H., Säckingen/Baden-Hochrhein, Heyl u. Co., Berlin-Dahlem und Rhein-Chemie, Heidelberg sowie Uvocal, Hamburg, in den Handel gebracht. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4442 [1950]; Science 112, 354; 355 [1950]). — J. (1137)

Als Schnecken-vernichtende Chemikalien hat die amerikanische Gesundheitsbehörde Pentabrom-phenol, Na-pentachlor-phenolat, 2,4,6-Trijod-phenol und sein Na-Salz, 2,4,6-Tribrom-phenol und Cu-pentachlor-phenolat empfohlen, die alle in wenigen Stunden Schnecken und ihre Brut mit 90 bis 100% Sicherheit in stehenden Gewässern abtöten. Das 2,4,6-Trijod-phenol zeigt als einziges keinerlei Schädigung der Fische, ist jedoch teurer als die anderen Substanzen, bei denen eine anfängliche schwache Toxizität gegenüber Fischen in wenigen Tagen abklingt. (Discovery 11, 369 [1950]). — W. (1169)

„Allethrin“, ein Insektizid, das jetzt technisch in USA hergestellt wird, ist das Allylhomologe des Cinerins, eines der vier Komponenten des natürlichen Pyrethrums und hat fast die gleiche Wirkung wie die natürlichen Pyrethrine. (Allethrin = d,L-2-Allyl-3-methylcyclopenten-1-onyl-ester der d,L-cis-trans-2,2-Dimethyl-3- $\beta$ -methyl-propenyl-cyclopropan-carbonsäure). (Chem. Industries 66, 506-607 [1950]). — Bo. (1166)

Eine einfache Synthese des Chromons (vgl. diese Ztschr. 63, 81 [1951]). Die beschriebene Methode wurde von Prof. Dr. G. Wittig, Tübingen, entwickelt; Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 88 [1924] und Liebigs Ann. Chem. 446, 168 [1925]. A. Schönberg und A. Sina haben also nur weitere Synthesbeispiele beigebracht.