

Bei Gegenwart von Kieselsäure oder Bor ist die Silicofluoridprobe anzuwenden. Sie spricht nach Sartori, Breslau, bis auf 0,3 mg Fluor an. Vortr. hat eine Ausführungsform entwickelt, die bis zu 0,2 mg Fluor absolut zuverlässig ist:

In die Bohrung eines Gummistopfens, mit dem der Platintiegel verschlossen wird, führt man ein Röllchen Fließpapier ein, das während des Versuches immer feucht gehalten wird. Nach 20 min Erhitzen über der Sparflamme wird das Röllchen in ein Reagenzglas mit eben bereiteter, etwa 0,1proz. Natronlauge gestoßen, kurz erwärmt, filtriert und die Kieselsäure und damit das Fluor nach dem Ansäuern an der Gelbfärbung mit Ammoniummolybdat erkannt. Die Reaktion soll unter Anwendung der Bestimmungsmethode für kleine Kieselsäuremengen nach Strohecker und Breitwieser auch für quantitative Zwecke ausgearbeitet werden.

Für die quantitative Bestimmung sind gravimetrische Verfahren nur begrenzt anwendbar (Ausnahme Tee mit 8 bis 15 mg % F).

Die Farbänderung des Zirkon-Alizarin-Lackes von rot-violett nach grün ist die Grundlage der Fluor-Bestimmung in den Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung. Bei den Einheitsvorschriften ist nicht, wie angegeben, 0,1 cm³, sondern 1,0 cm³ Alizarin-Lösung zu verwenden. Fehlerquellen treten bei der Destillation des Fluors auf. In den Lebensmittelaschen muß das Fluor immer durch Destillation abgetrennt werden, weil diese in hohem Maße störende Ionen enthalten.

Die quantitative Destillation des F kann durch größere Mengen schwerlöslicher Salze der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure verzögert und durch Stoffe fast ganz verhindert werden, von denen man es nicht erwartet. Hierzu gehört gelatinöse SiO₂ und im gewissen Grade auch chemisch reine SiO₂. Die Verwendung von Kieselsäurepulver Merck, v. h. p., bei dem Verfahren zur Wasseruntersuchung liefert nur 70 bis 80% der theoretischen Ausbeute. Gummistopfen rufen immer eine feine, kaum erkennbare Trübung hervor, die den Farbvergleich stört. Die Destillation des F wird dadurch weiter kompliziert, daß Blindwerte auftreten, über die in der Literatur, auch in der einschlägigen amerikanischen, nichts erwähnt ist.

Ihre Ursachen sind: Konz. Schwefelsäure und Perchlorsäure, Siedesteine (Bimstein und bes. Tonscherben) und das zur Veraschung nötige CaCO₃.

Nach Ausschaltung aller dieser Fehlerquellen tritt aber bei der Destillation stets noch ein restlicher konstant bleibender Blindbetrag von

etwa 0,3 γ bis 1 γ auf, den Vortr. auf das Glas der Destillationsapparatur zurückführt. Zur Lebensmittel- und Wasseruntersuchung wird das Verfahren von v. Fellenberg empfohlen²⁾.

M. PANTKE-BEYERLING, Köln: Die Essenz als Geschmacksstoff der Ernährungsindustrie.

Neben den natürlichen Aromastoffen aus Früchten, Drogen, Gewürzen und Alkohol gibt es natürliche Essenzen, die künstlich verstärkt werden, und solche, die rein synthetisch oder überwiegend synthetisch aufgebaut sind. Die synthet. Geschmacksstoffe sind notwendig, da nur sie den Anforderungen an Kochfestigkeit und Hitzebeständigkeit genügen, die von gewissen Zweigen der Ernährungsindustrie, z. B. der Süßwarenindustrie und dem Backgewerbe, gestellt werden.

D. SCHWEITZER, Münster: Der Stand des Süßstoffproblems.

Neben dem „Suosan“, den Derivaten des stark süßschmeckenden β-Imino-β-phenylpropionsäurenitrils und dem „Sucaryl“ wurde das „Ultrasüß“ aus der Reihe der 2-Amino-4-nitro-phenoläther behandelt, dessen Propoxy-Derivat eine Süßkraft von 2000 aufweist. Die pharmakologische Prüfung ergab keine gesundheitlichen Bedenken. Die letale Dosis beträgt bei Ratten 0,025 g, auf den Menschen übertragen 17,5 g. Als nachteilig wird beim Ultrasüß die intensive gelbe Farbe und die Schwerlöslichkeit in Wasser angesehen. Versuche, diese Eigenschaften durch Änderung der drei Substituenten zu beseitigen, scheiterten am Verlorengang des süßen Geschmackes. Nur der Umsatz von Ultrasüß mit Chloressigsäure ergab eine substituierte Phenylglycinsäure, deren Natrium- und Ammoniumsalz deutlich süß schmeckte.

Das Problem des süßen Geschmackes kann nicht allein von der rein chemischen Seite gelöst werden. Es spielen auch physikalisch-chemische Vorgänge eine Rolle. So ließ die Ermittlung des Verteilungskoeffizienten die extrem hohe Öllöslichkeit der m-Nitranilin-Derivate erkennen. Daraus ist zu schließen, daß nach dem Meyer-Overton'schen Gesetz ein Zusammenhang zwischen Süßungsgrad und Verteilungskoeffizienten besteht.

A. GRÜNE, Velbert: Kallentkeimung.

M. [VB 288]

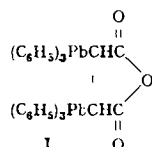
²⁾ Mitteil. a. d. Gebiet d. Lebensmittelunters. u. Hygiene 1948, Hefte 1—3.

Rundschau

Luminol (Amino-phthalhydrazid) als Lumineszenz-Indikator bei Säure-Basen-titrationen mit einem Dunkelkammer-Titrimeter empfehlen. F. Kenny und R. B. Kurtz. Der Indikator besteht je Titration aus 40 mg Luminol und 30 mg Häm in 6 ml 3proz. Wasserstoffsuperoxyd. Oberhalb eines p_H von etwa 7,0 emittiert dieser Indikator Licht, im Gegensatz zu den übrigen Indikatoren, die das Licht oberhalb eines bestimmten p_H-Wertes verschieden absorbieren. Die Konzentration soll zwischen 0,01 und 0,1 molar liegen. Die Licht-Emission wird in stark gefärbten Lösungen nicht gehindert, so daß dieser neue Indikator bei der Titration in Gegenwart von farbigen Substanzen große Erleichterung verspricht. Die Farbstoffe ändern die Lage des Endpunktes nicht. Der Titrationsfehler ist, verglichen mit Phenolphthalein, praktisch irrelevant. (Analyst. Chemistry 23, 339 [1951]). — J. (24)

Methanthiosulfonate von 2-wertigem S, Se und Te stellte O. Foss dar. Die Verbindungen S(S₂O₂CH₃)₂, Se(S₂O₂CH₃)₂ und Te(S₂O₂CH₃)₂ sind isomorph und wahrscheinlich Strukturanaloga des Pentathionat-, Selenopentathionat- und Telluropentathionat-Ions, z. B. S(S₂O₂)₂²⁻. Das S- und Se-Di(methanthiosulfonat) (Fp 70–70,5°, bzw. 85–90°) wurde aus Na-Methanthiosulfonat (I) und SCl₂ bzw. Se₂Cl₂ in Äther erhalten, die Te-Verbindung (Fp ca. 135°) aus wäßrigem I und Te-dioxyd in HCl. Na-Thiosulfat ersetzt die Methanthiosulfonat-Gruppe unter Bildung von Pentathionat, Selenopentathionat und Telluropentathionat. (Acta Chem. Scand. 5, 115 [1951]). — Ma. (42)

Neue metallorganische Verbindungen von Pb, Sn und Ge beschreiben H. Gilman und R. W. Leeper. Hexaphenyl-Pb addiert sich an die Doppelbindung von Maleinsäureanhydrid unter Bildung von I, einer grauweißen, kristallisierten Substanz. Aus Triphenyl-Pb-hydroxyd und Maleinsäureanhydrid wurden saures Triphenyl-Pb-maleat (Fp 207°) und Di-(triphenyl-Pb-maleat), (Fp 198–199°) dargestellt. o-Oxy-phenyltriphenyl-Pb (Fp 216–218°) entstand bei der Umsetzung von Triphenyl-Pb-chlorid mit der Grignard-Verbindung aus Butylbromid, Li und o-Bromphenol. Ferner wurden aus der Mg-Verbindung von 9-Bromphenanthren



mit Triphenyl-Pb-bromid, 9-Phenanthryltriphenyl-Pb und Di-(9-phenanthryl)diphenyl-Pb gewonnen (Fp 169–171° und 208–210°). Ferner wurden synthetisiert: (Benz[a]anthracen-7-yl)triphenyl-Pb und Bis-(benz[a]anthracen-7-yl)-diphenyl-Pb (Fp 204–205° und 295–296°). Die Reihe der Verbindungen vom Typ RSn₃ wurde um Butyl-Sn-trijodid, eine unbeständige rote Flüssigkeit (Kp 154°/5 mm, aus KSnCl₃ + Butyljodid) erweitert. Einige neue Ge-Verbindungen verhalten sich wie die

entsprechenden Sn-Verbindungen: Tetra-n-butyl-Ge, Kp 127–128°/4 mm, Tributyl-Ge-jodid, Kp 125–127°/4 mm, und Tetra-2-furyl-Ge, Fp 99–100°. (J. Org. Chemistry 16, 466 [1951]). — Ma. (41)

1,4-Oxarsin- und 1,4-Azarsin-Derivate, zwei neue heterocyclische Ringsysteme, synthetisierten M. H. Beeby und F. G. Mann. Durch Umsetzung von Phenylarsin-bismagnesiumbromid, AsPh(MgBr)₂ (I), mit Di-(2-bromäthyl)äther in Benzol entsteht Tetrahydro-4-phenyl-1,4-oxarsin (II), das durch Überführung in das Oxyd, Fällung als Oxypikrat, Überführung in das Oxyhydrochlorid und SO₂-Reduktion als farblose

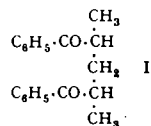


Flüssigkeit, Kp 149–151°, 18 mm (Methojodid, farblose Kristalle, Fp 162–162,5°) erhalten wird. I und Di-(2-bromäthyl)anilin geben in 50proz. Ausbeute Hexahydro-1,4-diphenyl-1,4-azarsin (III), farblose Kristalle, Fp 96–97,5°. Durch Einwirkung von Methyljodid oder Äthylbromid entstehen monoquaternäre Arsoniumsalze. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 886). — Ma. (50)

Die Hoesch-Reaktion mit Trifluormethyleyanid und Trichlormethyleyanid führte W. B. Whalley durch. Resorcin, 2- und 4-Äthylresorcin, Phloroglucinmono- und -trimethyläther, 4-Oxyveratrol und 6-Methoxy-3-methylcumaron geben mit Trifluormethyleyanid die entspr. ω-Trifluormethylketone. Trichlormethyleyanid bildet mit einer beschränkten Zahl von Phenolen, z. B. mit Oxy- und Methoxycumaronen, sowie mit Phloroglucinmonomethyläther ebenfalls die entspr. Trichloracetophenone. Letztere werden leicht zu ihren Säuren hydrolysiert; ferner können sie durch Einwirkung von Methanol und etwas Alkali in deren Methylester (Umwandlung der Trichloracetyl- in die Carbomethoxy-Gruppe) übergeführt werden. Vereinzelt sind auch die Äthylester auf diese Weise erhältlich. Die Trifluormethylketone geben mit Alkohol stets nur die entspr. Säuren. Durch Clemmensen-Reduktion lassen sich die ω-Trichloracetophenone leicht in die Äthylphenol-Derivate umwandeln. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 665). — Ma. (48)

Selektive Oxydationen mit Mennige führten L. Vargha und M. Reményi durch. Mennige kann in Gegenwart 25proz. Essigsäure an Stelle von Bleitetraacetat oder Perjodsäure zur selektiven Oxydation von Glykolen, α-Oxysäuren und gewissen Amino-Verbindungen verwendet werden, wobei sogar Substanzen, die wasserunlöslich oder gegen Säuren empfindlich sind, oxydiert werden können. Z. B. gab Diäthyltartrat in 54proz. Ausbeute Äthylglyoxalat und 1,3-2,4-Diäthylidensorbit 50% L-Xylose. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1068). — Ma. (49)

Ein neuen Kondensationstyp von Formaldehyd mit Monoketonen beschreiben M. N. Tilišchenko und N. K. Astachova. Kondensation von Propiophenon mit einem Unterschuß von Formaldehyd liefert in ausgezeichneter Ausbeute Methylenbispropiophenon (I). Die Reaktion läuft



bei tropfenweiser Zugabe des Aldehyds in die alkoholische Ketonlösung in Gegenwart von Alkali ab. Das Diketon I fällt in zwei isomeren Formen an, einer leichter löslichen (Racemat?) und einer schwerer löslichen (meso-Form?). (Ber. d. Akad. d. Wiss. [russ.] 74, 951 [1950]). —Ma. (43)

Die Darstellung von Acetylen-Derivaten des Thiophens beschreiben H. Keskin, R. E. Miller und F. F. Nord. 2-Thienylacetylen wurde durch Halogenwasserstoff-Abspaltung aus vic- und gem.-Thiophendihaliden erhalten. (Kp 31–33°/3,5 mm). β -2-Thienylpropionsäure (Fp 130–131°) entstand bei Einwirkung von KOH auf α,β -Dibrom-2-thienylpropionsäure-äthylester. Zwei Thiophenacetylenearbinole, 1-(2-Thienyl)-3-butinol-(1) und 1-(2-Thienyl)-1-hexen-5-inol-(3), konnten durch Reformatsky-Reaktion aus 2-Thienylaldehyd bzw. β -2-Thienylacrolein und Propargylbromid synthetisiert werden (Kp 98–100,5°/3 mm und 112–114°/3 mm). (J. Organ. Chem. 16, 199 [1951]). —Ma. (16)

Vielgliedrige Cycloalkylbromide reagieren je nach Ring-Größe mit Magnesium verschieden, wie V. Prelog und Mitarbb. mitteilen. Beim Umsatz der Cycloalkylbromide über die Grignard-Verbindungen mit CO_2 erhält man die Cycloalkan-Carbonsäuren in folgenden Ausbeuten:

Cyclo-heptan-carbonsäure	Kp _{11 mm}	130/32°	20 %
Cyclo-octan-carbonsäure	Kp _{11 mm}	142/45°	5 %
Cyclo-nonan-carbonsäure			0 %
Cyclo-decan-carbonsäure	Fp	53°	21 %

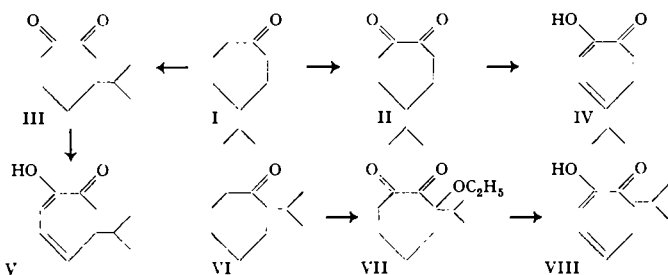
Als Hauptprodukt wurden jedoch Kohlenwasserstoff-Gemische erhalten, die aus Cyclo-alkan, Cyclo-alken und Dicyclo-alkyl bestehen. Deren Entstehung läßt sich erklären durch die leichte Bildung der freien, verhältnismäßig stabilen Cycloalkyl-Radikale. Diese haben eine geringere Pitzersche Spannung (Helv. chim. Acta 32, 259 [1949], 33, 1937 [1950]) als die entspr. Ausgangsprodukte und Grignard-Verbindungen. (Helv. Chim. Acta 34, 401 [1951]). —J. (26)

Die Synthese der Stipitinsäure (I) führten J. Bartels-Keith, A. W. Johnson und W. I. Taylor durch. 1,2,4-Trimethoxybenzol gibt mit Diazoessigester bei 150° ein Estergemisch, welches durch Einwirkung von 1 Mol Brom in Essigsäure ein Produkt liefert, aus dem Stipitinsäure-äthylester (Ia) (Fp 244°) und dessen O-Methyläther (Fp 154–156°, (II)) isoliert werden kann. Der synthetische Ester ist mit dem aus natürlicher Säure erhaltenen identisch, ebenso die letztere mit der durch Hydrolyse von Ia erhaltenen synthetischen Säure.



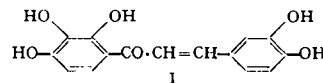
(Chem. a. Ind. 1951, 337). —Ma. (44)

Die Synthese der im Kernholz von Thuja plicata vorkommenden Isopropyltropolone, α -, β - und γ -Thujaplein, gelang J. W. Cook, R. A. Raphael und A. I. Scott. Zur Herstellung von β (V)- und γ (IV)-Thujaplein wurde 4-Isopropyl-cyclohexanon durch Ringerweiterung mittels Diazomethan in 4-Isopropyl-cycloheptanon (I) übergeführt und dieses durch SeO_2 -Oxydation in ein Gemisch der α -Diketone II und III verwandelt. Diese wurden zusammen zu Brom- β - und γ -Thujaplein (Natriumsalze) bromiert und lieferten bei der Hydrogenolyse ein durch fraktionierte



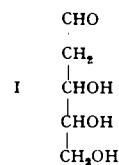
Kristallisation trennbares Gemisch von V und IV. 2-Isopropyl-cycloheptanon (VI), erhalten durch Ringerweiterung von Cyclohexanon mit Diazoisobutan, lieferte mit SeO_2 in alkoholischer Lösung 3-Äthoxy-3-isopropylcycloheptan-1,2-dion (VII) und über Brom- α -thujaplein (Na-Salz) VIII, α -Thujaplein. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 695). —Ma. (45)

Die Isolierung und Konstitutionsaufklärung zweier neuer Pentaoxychalkone, Okanin und Isookanin, aus dem Kernholz von *Cylocodiscus gabunensis* beschreiben F. E. King und T. J. King. Die beiden Farbstoffe wurden durch alkoholische Extraktion des gelbbraunen, sehr widerstandsfähigen Holzes des in Westafrika vorkommenden Baumes erhalten. Das orangefarbene Okanin, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8$, Fp 235–240° (Zers.), erwies sich als trans-2,3,4,3',4'-Pentaoxychalkon (I), das aus Protocatechualdehyd und Gallacetophenon synthetisiert werden konnte. Isookanin, gelbe Farbe



stellt das entsprechende geometrische Isomere dar. Beide Substanzen geben 2 verschiedene Phenylhydrazone, die durch Erhitzen in ein gemeinsames Pyrazolin übergeführt werden können. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 569). —Ma. (46)

2-Desoxy-D-ribose, der Zucker der Thymo-Nukleinsäure wurde von K. Ohta und R. Makino auf folgendem Weg synthetisiert: Glycose — Ca-Gluconat — D-Arabinose — D-Acetobrom-arabinose — D-Diacetyl-arabinal — D-Arabinal (Fp. 81°, $[\alpha]_D^{25} = +196^\circ$). Dies wird in Schwefelsäure gelöst, nach 2 1/2 h mit Baryt neutralisiert und die Lösung zum dicken Sirup eingengt. Der Rückstand wird mit Alkohol und Äther aufgenommen und filtriert. Beim Eindunsten kristallisiert 2-Desoxy-D-ribose (I) aus. Fp. 80°, $[\alpha]_D^{25} = -56,5^\circ$. Die Ausbeute beträgt ca. 30%.



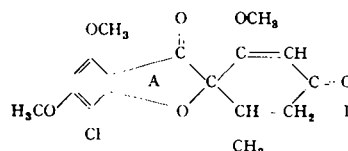
Der Zucker gibt ein Benzyl-Phenylhydrazon, Fp. und Misch-Fp. mit dem entsprechenden Derivat der natürlichen 2-Desoxy-D-ribose 129°. $[\alpha]_D^{25} = -16,3^\circ$. (Science 113, 273 [1951]). —J. (27)

Die Struktur eines Trisaccharids aus der Einwirkung eines Enzyms aus *Aspergillus niger* auf Maltose (S. G. Pan, Science 112, 115 [1950]) konnte von D. French durch Vergleich des Chromatogramms vor- und nach partieller saurer und alkalischer Hydrolyse aufgeklärt werden. Der Zucker wandert beträchtlich langsamer als die Trisaccharide der Amylose-Serie, aber rascher als die Dextrane. Bei der partiellen Hydrolyse entstehen Isomaltose und Maltose zugleich mit Glucose. Partielle Hydrolyse der Aldonsäure (nach Oxydation mit Jod in Alkali) gibt Isomaltose und Glucose, aber keine Maltose. Das Trisaccharid besteht demnach aus drei Glucose-Resten, die mit einer α -1,4- und einer α -1,6-Bindung verbunden sind. Die hohe positive Drehung von $[\alpha]_D +154^\circ$ schließt β -Bindungen aus. Da bei der Hydrolyse der Aldonsäure nur Isomaltose und Glucose entstehen, muß diese an der 6-Stellung des nicht reduzierenden Glucose-Restes der Maltose sitzen. Das Trisaccharid ist 4-(6-(α -D-Glucopyranosyl) α -D-glucopyranosyl)-D-glucose. (Science 113, 352 [1951]). —J. (28)

Die Isolierung von 3-Monomethyl-D-galaktose aus natürlichem Material gelang erstmals E. L. Hirst und Mitarb. Der neue Zucker wurde durch saure Hydrolyse des Pflanzengummis der Rinde von *Ulmus fulva* erhalten. Die bislang in der Natur angetroffenen methylierten Zucker gehören alle dem 3-Methyl-Typ an. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 323). —Ma. (47)

Die in vitro-Synthese von Pentosen gelang L. Hough und J. K. N. Jones. Zur Prüfung der Bildung von Pentosezuckern aus kleinen Bruchstücken, z. B. Diosen, Triosen, Tetrosen, wurden Glyceraldehyd mit Glykolaldehyd sowie Dioxyaceton mit Glykolaldehyd umgesetzt. Durch Verteilungschromatographie an Cellulose konnten aus dem Reaktionsgemisch d,l-Arabinose sowie d,l-Xylose abgetrennt und als Benzoylhydrazon bzw. Toluolsulfonylhydrazon isoliert werden. Aus den beiden Derivaten wurden die freien Zucker erhalten. Bei der Fraktionierung von Formose wurde d,l-Xylose aus dem gebildeten Zuckergemisch isoliert. (Chem. a. Ind. 1951, 254). —Ma. (17)

Eine neue Konstitutionsformel für Griseofulvin, dem von Raistrick zuerst aus dem Mycel von *Penicillium griseofulvum* Dierckx isolierten fungiziden Prinzip ($\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Cl}$, Fp 220°), stellten J. F. Grove und Mitarb. auf. Die Struktur I erklärt befriedigend die Bildung der verschiedenen



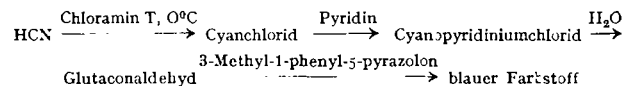
Abbauprodukte, die optische Drehung von Griseofulvin und seiner Derivate, die Reaktionsträgheit der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe im Ring A und die Bildung der isomeren Methyläther Griseofulvin und Isogriseofulvin durch Methylierung von Griseofulvinsäure. (Chem. a. Ind. 1951, 219). —Ma. (18)

Grisein, ein eisen-haltiges Antibiotikum. Das in *Streptomyces griseus* gefundene Grisein (Reynolds, Schatz und Waksman) wurde von Kuehl, Bishop, Chaiet und Folkers so weit angereichert, daß eine bei der Gegenstromverteilung einheitliche Substanz resultierte. Sie stellt ein rotes, amorphes, in Wasser und Phenol lösliches, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver dar. von der ungefähren Zusammensetzung $C_{40}H_{61}N_{10}O_{20}SFe$. Der Eisengehalt des Griseins ist nicht überraschend, da Reynolds und Waksman die Notwendigkeit von Eisen bei seiner Eildung durch *Streptomyces griseus* festgestellt haben. Fe ist in einem relativ stabilen Komplex gebunden: bei $pH = 2$ werden noch keine Fe-Ionen abgespalten. Es läßt sich aber leicht durch 8-Oxychinolin verdrängen, wobei die antibiotische Wirksamkeit auf etwa $\frac{1}{3}$ sinkt. Reaktivierung ist durch Eisen(III)-chlorid möglich, wenn ein Überschuß desselben vermieden wird. Überschüssiges Eisen (+ Na-acetat) führt zur Bildung eines neuen Komplexes mit geringerer Löslichkeit und mit nur $\frac{2}{3}$ der Wirksamkeit des Griseins. Nach saurer Hydrolyse lassen sich durch Papierchromatographie 2 Aminosäuren (Glutaminsäure und eine noch unbekannte Aminosäure) abtrennen, durch Chloroform-Extraktion ein kristallisiertes Abbauprodukt gewinnen, das durch weiteren Abbau und durch Mischschmelzpunkt mit einem synthetischen Präparat als 3-Methylurazil identifiziert wurde. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 1770 [1951]).

— Mö. (33)

Kristallines Fraeclin isolierten R. J. Hickey und P. H. Hidy aus dem Kulturfiltrat von *Streptomyces fradiae*. Es ist hochgereinigt hellgelbgrün und besitzt keinen definierten Schmelzpunkt. Es ist in den meisten organischen Lösemitteln schlecht löslich mit Ausnahme von Propylen-glycol. Die Analyse ergibt die Formel $C_{30}H_{32}N_4O_4$. Das Molekulargewicht beträgt ca. 500 (Barger-Methode), das Äquivalentgewicht 498–514. Fraeclin ist eine schwache Base, das Hydrochlorid kristallisiert in Nadeln, $[\alpha]_D^{25} + 65^\circ$. Es enthält Methoxyl-Gruppen und einen Pyrrol-Ring. Bei pH 7 und mehr ist seine fungicide Wirksamkeit sehr groß. Im Sauren wird sie stark vermindert. Gegen Bakterien ist es nur wenig giftig. Die Toxizität gegenüber dem Warmblüter beträgt LD_{50} ca. 4 mg/Kg intraperitoneal und oral. (Science 113, 361 [1951]). — J. (29)

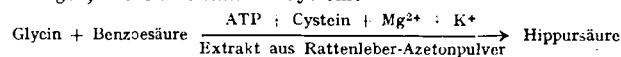
Eine hochempfindliche chemische Methode zur quantitativen Bestimmung von Vitamin B₁₂ wurde von *Boxer* und *Richards* in den Forschungslaboratorien von Merck u. Co., Rahway, ausgearbeitet. Sie beruht 1) auf der quantitativen Abspaltbarkeit von HCN aus Vitamin B₁₂ (Cyanocobalamin), die mit unterphosphoriger Säure bei 100° oder besser durch Licht ($p_H = 4-5$) bei Zimmertemperatur ausgeführt wird; 2) auf der leichten Überführbarkeit freier Blausäure aus einem großen Volumen in ein kleines (0,1 n NaOH) durch einen Luftstrom (Konzentrierung bis zu 500-fach); 3) auf der Bestimmung von HCN durch den hochempfindlichen Farbstest von *Epstein* (*Anal. Chemistry* 19, 272 [1947]), dem folgende chemische Umwandlungen zugrunde liegen:



Da Rhodanid die gleiche Reaktion gibt und in der Natur in 100 bis 1000-facher Menge als das im Vitamin B_{12} enthaltene Cyanid vorkommt, muß es vorher restlos entfernt werden, desgl. flüchtige reduzierende Verbindungen (Alkohole, Aldehyde, Säuren, und H_2S), die die Farbreaktion hemmen. Vitamin B_{12b} (Hydroxycoobalamin) und andere Cobalamine lassen sich mit HCN in den Cyanokomplex überführen und so mitbestimmen. Dabei muß überschüssiges HCN vor der Spaltung durch den Luftstrom ausgetrieben werden. In gleicher Weise ist vor jeder B_{12} -Bestimmung eine vollständige Austreibung freier Blausäure erforderlich, da diese in so kleinen Konzentrationen, wie sie den vorkommenden B_{12} -Mengen entsprechen, ubiquitär ist. Die Genauigkeit der Methode ist in reinen B_{12} -Lösungen gleich derjenigen der Farbreaktion: $\pm 1.5\%$; in natürlichen Materialien findet man 83 bis 109% von zugefügtem B_{12} wieder. Die Empfindlichkeit des Tests beträgt 1 Teil Cyanid in 10^{11} Teilen Lösung, so daß B_{12} trotz seines kleinen CN -Gehalts (1.9%) in $m\gamma$ -Mengen (10^{-9} g) erfaßt werden kann. (Arch. Biochem. 30, 372, 382, 392 [1951]).

— Mö. (34)

Coenzym A katalysiert nicht nur Acetylierungen, sondern auch Benzoylierungen, wie Chantrenne im System:



nach Reinigung des Leberextrakts mit Dowex-1 zeigen konnte. Benzoylphosphorsäure ist kein Zwischenprodukt, da sie Benzoesäure + Adenosintriphosphorsäure nicht zu ersetzen vermag. (J. biol. Chemistry 189, 227 {1951}). -- MÖ. (35)

Dilane sind Insektizide, die technisches 2-Nitro-1,1-bis(p-chlorphenyl)-butan und 2-Nitro-1,1-bis(p-chlorphenyl)-propan enthalten. Sie sind besonders wirksam gegen den mexikanischen Bohnenkäfer und andere Leguminosen-Schädlinge. Die beiden insektiziden Komponenten sind unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in organischen Solventien, besonders Petroläther. Zur Analyse des „Dilans“ ist die von *L. R. Jones* und *J. A. Riddick* vorgeschlagene Methode am brauchbarsten, sie ist besonders auch für Mikrobestimmungen in Nahrungsmitteln und frischem Pflanzenmaterial geeignet. Die Methode beruht auf der Umlagerung der mit Hexan extrahierten primären Nitroalkane in die Aci-Form durch starkes Alkali. Diese gibt nach dem Ansäuern einen farbigen Komplex mit FeCl_3 . Die Farbintensität wird spektrophotometrisch gemessen. Das Absorptionsmaximum des Eisenkomplexes der Dilan-Komponenten liegt bei 490 m μ , er ist ausreichend stabil. Der Fehler beträgt bei Mengen von 100 γ nicht mehr als 5%; bei Quantitäten unter 50 γ ist mit bis zu 20% Fehler zu rechnen. (*Analyt. Chemistry* 23, 349 [1951]). — *J.* (25)

Literatur

Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Auflage. 1. Band: Atom- und Molekularphysik, 1. Teil Atome und Ionen. Vorbereitet von *G. Joos*, herausgeg. von *A. Eucken* in Gemeinschaft mit *K. H. Hellwege*. 441 S., 248 Abb. Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer-Verlag 1950. In Moleskin geb. DM 126.—.

Der *Landolt-Börnstein* ist eins der Werke der Weltliteratur, deren Fehlen auf dem Buchermarkt sich bei der Wiederaufnahme der wissenschaftlichen Arbeit in Deutschland nach dem Kriege besonders nachteilig bemerkbar machte, denn zahlreiche Exemplare der vorangehenden Auflage sind während des Krieges vernichtet worden und die in den wenigen unzerstört gebliebenen Bibliotheken noch vorhandene fünfte Auflage enthielt mehrere Ergänzungsbände, deren letzter bereits 1936 erschienen war. Chemiker und Physiker in Wissenschaft und Technik werden daher den Herausgebern, den Bearbeitern und dem Verlag dafür danken, daß sie trotz der großen Schwierigkeiten, die der wissenschaftlichen literarischen Arbeit durch die Vernichtung so vieler Bibliotheken entgegenstehen, den Mut gefunden haben, den *Landolt-Börnstein* neu zu schaffen. Denn um eine Neuschaffung handelt es sich bei der sechsten Auflage dieses Standardwerkes.

Der Stoff ist vollkommen anders eingeteilt als bisher: Der I. Band enthält Zahlenwerte und Funktionen aus der Atom- und Molekularphysik, der II. aus der Makrophysik und Chemie, der III. aus der Astronomie und Geophysik und der IV. aus der Technik. Neu ist ferner, daß nicht nur Zahlenwerte, sondern auch funktionelle Zusammenhänge gemessener Größen mit veränderlichen physikalischen Parametern gebracht werden, die häufig von größerer Bedeutung sind als einzelne Zahlen. Um den Umfang des Werkes zu beschränken und seine Benutzung zu erleichtern, sind beim Vorhandensein mehrerer gleichartiger Meßwerte diejenigen Ergebnisse als „Bestwerte“ aufgenommen worden, die der betreffende Bearbeiter auf Grund seiner Erfahrungen für die zuverlässigsten hält. Soweit es erforderlich ist, sind einzelnen Tabellen genügend ausführliche textliche Erläuterungen beigegeben sowie Literaturangaben, aus denen man Näheres entnehmen kann; insbes. enthält der einleitende Text zu einem neuen Abschnitt eine Übersicht von zusammenfassenden Darstellungen. Bei den Zahlenwerten und Kurven finden sich außerdem Literaturangaben über Einzelarbeiten.

Der I. Band des neuen *Landolt-Börnstein* ist unterteilt in die Teilmände: 1. Atome und Ionen, 2. Molekeln, 3. Kristalle, 4. Atomkerne. Der vorliegende 1. Teilband beginnt mit dem Abschnitt „Zum Gebrauch der Tabellen“, der außer dem Abkürzungsverzeichnis der wichtigsten Zeitschriften, der Anordnung der Verbindungen und dem periodischen System der Elemente einen Artikel von *U. Stille* über die Maßsysteme enthält. Er schließt mit Diagrammen, welchen die Beziehungen zwischen Energie, Geschwindigkeit und *De Broglie*-Wellenlänge bei Elektronen, Protonen, Deuteronen und α -Teilchen zu entnehmen sind. Der zweite von *F. Kirchner* bearbeitete Abschnitt behandelt die „Grundkonstanten der Physik“, also z. B. *Loschmidt*sche Zahl, Elementarladung, *Planck*sches Wirkungsquantum, Gaskonstante. Der (dritte) Hauptabschnitt bringt die Zahlenwerte und Funktionen der Atome und Ionen. Er ist in zwei Unterabschnitte eingeteilt.

Im ersten Unterabschnitt „Atomspektren“ hat *E. v. Angerer* die Wellenlängennormalen zusammengestellt. Dann behandeln *G. Joos* und *A. Saur* auf über 160 Seiten die Terme und wichtigsten Spektrallinien der Elemente und ihrer Ionen. Hierbei ist an Stelle der zwar besonders übersichtlichen aber Platz beanspruchenden Darstellung der Termsehemata die Tabellenform benutzt worden, offenbar um bei größter Genauigkeit der Zahlenangaben mit möglichst wenig Platz auszukommen. Im Anschluß an die Spektren wäre für praktische Zwecke die Hinzunahme der spektralen Intensitätsverteilung einiger wichtiger Lichtquellen wie der Metalldampf lampen bei bestimmter Belastung wünschenswert; aber wahrscheinlich ist hierfür ein Abschnitt im IV. Band (Technik) vorgesehen. Auf die Tabellen der Spektren folgen Tabellen von *E. Wicke* über die Ionisierungsspannungen und Elektronenaffinitäten und umfangreiche Angaben von *E. Saur* über Röntgenspektren, Energieterme und wichtigste Röntgenspektrallinien. Schließlich behandeln *G. Joos* und *A. Saur* in teilweise umfangreichen Tabellen und graphischen Darstellungen Zeeman-Effekt, Stark-Effekt, Druckverbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien und Oszillatorenstärke und Lebensdauer angeregter Zustände.

Der zweite Unterabschnitt „Sonstige unmittelbare Eigenschaften der Elektronenhülle von Atomen und Ionen“ beginnt mit einer von W. Döring verfaßten Übersicht über die Elektronenverteilung nach *Hurtree* mit zahlreichen graphischen Darstellungen. Dann