

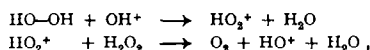
fung als physiologisch unschädlich erkannt worden sind und die zum Färben von Lebensmitteln verwendet werden dürfen. Eine 2. Liste enthält Farbstoffe, die unter Vorbehalt zugelassen sind. Ein Teil von ihnen ist inzwischen in die erste Liste übernommen worden. Diese soll als Grundlage für eine in Vorbereitung befindliche Verordnung über das Färben von Lebensmitteln dienen.

Der Analytiker wird damit in Zukunft nicht nur die künstliche Färbung, sondern auch den Farbstoff selbst, ob zugelassen oder nicht, feststellen müssen. Durch Verbindung von Säulenchromatographie mit Papierchromatographie konnte der Vortragende einen sehr empfindlichen Nachweis für Annatto und Buttergelb<sup>1)</sup> in Speisefetten sowie einen Analysengang für 13 Fettfarbstoffe ausarbeiten.

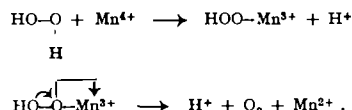
<sup>1)</sup> H. Thaler u. R. Scheler, Z. Lebensmittelunters. Forschg. 93, 220, 286 [1951].

## Rundschau

**Die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd** in mit schwerem Sauerstoff angereichertem Wasser (12% Überschuß <sup>18</sup>O) untersuchten C. A. Bunton und D. R. Llevellyn. Sie fanden, daß stets der gesamte entwickelte Sauerstoff aus dem Hydroperoxyd stammt, daß also kein Isotopenaustausch stattfindet, und kommen zu dem Schluß, daß  $\text{—OH}^+$ -Ionen nicht auftreten. Die Peroxyd-Bindung wird auch nicht gelöst bei der Bildung der Sulfomonopersäure  $\text{HOO—SO}_3\text{H}$  oder bei der Zersetzung durch Perchlorsäure. Wurde die Zersetzung kinetisch verfolgt, fand man, daß das leichte Isotop bei Gegenwart von Fe-Ion, Pd oder Pt schneller abgespalten wird als etwa mit Permanganat. Das läßt auf zwei Mechanismen schließen, im ersten Falle ein Ein-Elektronen-Sprung nach



wobei das H-Atom vom <sup>18</sup>O weniger fest gebunden wird als vom <sup>16</sup>O; im anderen Falle muß man sich, nach Bildung eines intermediären Metallperoxydes, die Übertragung zweier Elektronen vorstellen etwa nach



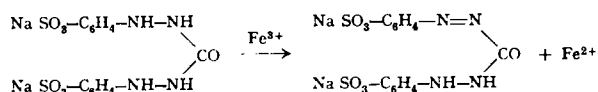
(Research 5, 142 [1952]). —J.

(478)

**Zum Nachweis von Chlorid** (1 γ) neben der 1000fachen Menge der anderen Halogenide verwenden C. Mahr und W. Brömer die Oxydation der letzteren durch Cer(IV)-sulfat, während Chlor-Ion unangegriffen bleibt. Die Hauptmenge Jodid, Cyanid und Eisen-(II)-cyanid müssen zuvor entfernt werden. Dazu fällt man zunächst als Bleisalz und verkoht nach dem Entbleien und Zusatz von Nitrit in saurer Lösung die beiden anderen. In Gegenwart von Chlorat fällt man die Halogenide als Silber-salze und weist Chlor im Aufschluß der Fällung nach, indem man die saure Lösung mit überschüssigem Cer(IV)-sulfat versetzt und 5 min kräftig kocht. Ag- oder Mn-Ionen dürfen nicht zugegen sein, da sie auch die Oxydation des Chlorids katalysieren. (Z. Analyt. Chem. 135, 105 [1952]). —J.

(483)

**Die merkurimetrische Titration von Chlorid** gelingt J. S. Parsons und J. H. Yoe mit dem leicht wasserlöslichen Diphenyl-carbazid-dinatrium-disulfonat (I) als Indikator. Dies wird vor der Titration zum gelben Diphenyl-carbazon-disulfonat oxydiert, das einen violetten Quecksilber-Komplex bildet, so daß der Endpunkt scharf zu erkennen ist, besonders in grünen Lösungen, wobei man Nickel-nitrat als Farbschirm verwendet.



Der reversible Farbumschlag geht von Grün über Grau nach Purpur. Die Probe, ca. 1–2 Mol, wird in 50–60 ml Wasser gelöst, das pH mit Salpetersäure genau auf 1,8–2,0 eingestellt und dazu der Indikator gegeben. Dieser besteht aus 10 ml Wasser, 0,25 ml 2proz. Diphenyl-carbazid-disulfosaurem Natrium und 1 ml einer Mischung aus 58 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 0,51 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und 0,6 ml konz. Salpetersäure in 100 ml Wasser. Die Probe wird sodann mit 0,1 n Quecksilber(II)-nitrat-Lösung auf Purpurblau titriert. Der Endpunkt ist scharf und tritt einen Tropfen nach einer warnenden grauen Färbung ein. Während die Temperatur keinen

Bei wasserlöslichen Farbstoffen hat sich besonders die Papierchromatographie bewährt. Der R<sub>F</sub>-Wert der Farbstoffe ist charakteristisch, nimmt aber beim längeren Stehen der Lösungen, vermutlich durch Molekelvergrößerung, beträchtlich ab. Durch Trocknen des Farbflecks auf dem Papier kann der frühere Zustand wieder hergestellt werden. Begleitstoffe wie Säuren, Alkalien, Neutralsalze usw. können den R<sub>F</sub>-Wert stark beeinflussen. So wirken sich bei Verwendung von Pufferlösungen außer dem pH auch die darin enthaltenen Salze aus. Mit Phosphat- und Boratpuffer von gleichem pH werden verschiedene R<sub>F</sub>-Werte erhalten. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse ist eine Charakterisierung der zugelassenen Farbstoffe und ihre Unterscheidung von anderen Teerfarben sehr wohl möglich. Tüpfelreaktionen und das Verhalten unter der Quarzlampe dienen zur Sicherung der Ergebnisse.

T. [VB 362]

Einfluß auf die Titration hat, wird sie durch einige Kationen und Anionen gestört, nämlich Cu, Pb, Cd, Co, Phosphat und Oxalat. Die Standard-Abweichungen der Bestimmungen betragen sonst  $\pm 0,16 \%$ . (Analyt. Chim. Acta 6, 217 [1952]). —J. (472)

**Die Bestimmung kleiner Mengen Wismut im Blei** ist für die Analyse technischen Bleis von Interesse. H. Bode und G. Henrich schütteln das Wismut aus 0,1 n salpetersaurer Lösung als Kupferonit mit Chloroform aus, in dem der entsprechende Blei-Komplex praktisch unlöslich ist. Aus dem Chloroform wird das Wismut mit 2 n Schwefelsäure extrahiert und als Jod-Komplex kolorimetrisch bestimmt. Die Probe, die 20 bis 250 γ Bi in 10 g Legierung enthalten kann, wird in halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst, bei Gegenwart von Antimon oder Zinn Weinsäure zugesetzt, im Scheidetrichter durch Auffüllen mit Wasser auf einen Gehalt von 10 g Metall in 25 ml und durch Abstumpfen mit Ammoniak auf pH 1 eingestellt. Dann gibt man 1 ml 1proz. wäßriger Kupferon-Lösung zu, schüttelt mit 5 ml Chloroform durch und wiederholt das noch 2 mal. Die Chloroform-Extrakte werden mit Wasser gewaschen und 2 mal mit 10 ml 2 n Schwefelsäure ausgeschüttelt. Man füllt in 25 ml Meßkölbchen, versetzt mit einigen Tropfen gesättigter frischer Schwefliger Säure und 4 ml 20proz. Kaliumjodid-Lösung, füllt auf und kolorimetriert. Das Verfahren ist bis zu einem Wismut-Gehalt von 10<sup>-5</sup>% brauchbar. (Z. Analyt. Chem. 135, 98 [1952]). —J. (476)

**Der Vanadium-Gehalt der Chromsalze** stammt aus dem Chrom-eisenstein und liegt im allgemeinen bei ca. 0,16%. Er stört besonders bei der Chrom-Gerberei durch Verfärben des Leders und bei der Herstellung von Chrom-Farben, die dann im Farbton ungleichmäßig ausfallen. Das Vanadium läßt sich, wie T. S. Perrin, J. W. Jenkins und R. G. Banner mitteilen, als Bleivanadat entfernen und zu ca. 85% daraus gewinnen, während in der Chromat-Lösung weniger als 0,02% zurückbleiben. Das Chromerz wird mit Alkali geröstet, der Aufschluß gelöst und mit Schwefelsäure neutralisiert, bis das Aluminiumhydroxyd ausgefallen ist. Diese neutrale Lösung wird bei 80° mit Bleisulfat-Schlamm verrührt, filtriert und zur Kristallisation eingedampft. Der Niederschlag, der aus Bleichromat und -Vanadat besteht, wird mit 25proz. Schwefelsäure extrahiert. Das entstandene Bleisulfat geht in den Prozeß zurück, während die Chrom- und Vanadium-haltige Lösung mit einem Oxydationsmittel versetzt oder mit Lauge auf pH 2 eingestellt wird. Bei 70° fällt dann das Vanadium gut filtrierbar als  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}$  aus. Die Chromsäure-Lösung wird zur Neutralisation des Chromerz-Aufschlusses verwendet. Auf diese Weise arbeitet das Verfahren sehr rationell ohne nennenswerte Verluste an Blei oder Säure. (Ind. Engng. Chem. 44, 401 [1952]). —J. (480)

**Die Kolloid-Titration, ein neues Titrations-Verfahren** zwischen polymeren Ionen, wurde von H. Terayama ausgearbeitet. Die Kombination zwischen kationischen und anionischen Polyelektrolyten findet momentan und stöchiometrisch statt, auch in sehr verdünnten Lösungen. Diese, einer acidimetrischen Titration analogen Eigenschaften ermöglichen es, ein Kolloid mit einem Kolloid zu titrieren, wobei als Indikator die Erscheinung der Metachromasie dienen kann. Das ist der Farbwechsel, den ein Farbstoff erfährt, der an ein makromolekulares Ion gebunden wird, gegenüber seiner Lösungs-Farbe. Freie Poly-Ionen sind aber nach Erreichung des Endpunktes in der Probe vorhanden. Solche Farbstoffe sind z. B. Toluidinblau, Brillant-Kresylgrün, Neumethylenblau. Negative Kolloide sind die Polysaccharid-Sulfonsäuren und -Phosphorsäuren, Nucleinsäuren, Lignin, Carboxymethyl-cellu-

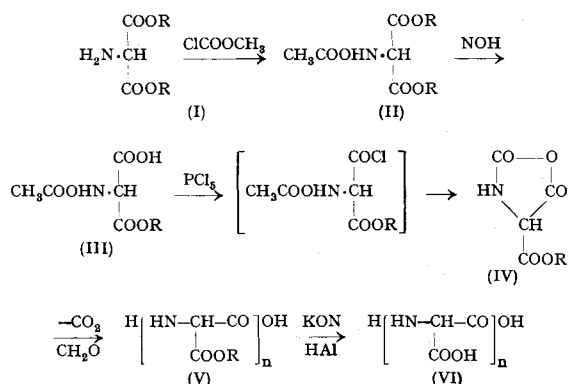
lose, Polymethacrylsäure, Polyvinylalkohol-sulfonsäure usw. Positive Kolloide sind seltener; zu ihnen gehören Chitosan, Clupein, Salmin und einige andere. Als Standard-Kolloide dienen Polyvinyl-sulfosaures Kalium und N-Polymethyl-chitosan („Maaramin“); diese werden in 0,001 bis 0,0001 n Lösung verwandt. Die Ausführung gleicht der einer Säure-Base-Titration und kann direkt oder indirekt, durch Rücktitration des unverbrauchten Gegenions geschehen. Die Kolloid-Titrations-Kurven sind charakteristisch und reproduzierbar, vorausgesetzt, daß man das gleiche Titrimittel und die gleiche Titriertechnik anwendet. Der Verlauf der Kurven stimmt häufig nicht mit dem der potentiometrischen Titration überein, da z. B. durch Ionen-Austauschvorgänge oder sterische Hinderung andersartige Verhältnisse vorliegen können. Eine Blindprobe gegen das Lösemittel ist notwendig und aus der Differenz der beiden Bestimmungen können mit einer Genauigkeit von mehr als  $\pm 5\%$ , auch in sehr großen Verdünnungen ( $5 \times 10^{-1}$  n) die ionischen Gruppen der Makromolekel bestimmt werden. Bei mehrbasischen Substanzen lassen sich die einzelnen Stufen recht genau ermitteln. Organische und anorganische Salze stören, und bei höheren Temperaturen findet keine Metachromasie mehr statt, so daß der Endpunkt dann durch das Auftreten der Kolloid-Flockung indiziert wird. Die Methode läßt sich auf verschiedenen Gebieten verwenden: Chemischer oder fermentativer Abbau von Poly-Elektrolyten; Polymerisation von Ionen; Protein-Gehalt biologischer Flüssigkeiten; Bakterienwachstum; Boden-Untersuchungen auf Huminsäure-Gehalt usw.; Untersuchung von Oberflächenstrukturen bei belebten und unbelebten Korpusekeln. (J. Polymer. Sci. 8, 243 [1952]). —J. (477)

**Die Fraktionierung von Äthylendiamin-Extrakten von Kohle** gelingt J. D. Brooks durch die Verteilungschromatographie an Filterpapier, Cellulose oder Silicagel und wasserfreiem Äthylendiamin als stationärer Phase. Die Kolonnenfüllung wird bei 105° getrocknet und nimmt dann 45% Äthylendiamin auf, das sehr fest gehalten und bevorzugt adsorbiert wird. Die Chromatographie wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit vorgenommen. Als bewegliche Phase dienen folgende Mischungen:

m-Kresol-Äthylendiamin	9 : 1
Äthanolamin-Äthylendiamin	9 : 1
Pyridin	
Piperidin	
Dioxan	

Die Lage der Substanzen wird durch die UV-Fluoreszenz bestimmt. (Research 5, 93 [1952]). —J. (473)

**Die Poly-aminomalonsäure** ist das erste Glied der homologen Polyamino-dicarbonsäuren, von denen bereits Poly-asparaginsäure und Poly-glutaminsäure bekannt sind. Zur Synthese dieser Verbindung ging M. Frankel, M. Harnik und Y. Levin von Aminomalonesther (I) aus, der mit Chlorameisensäure-methylester in wäßrigem Pyridin kondensiert wurde. Partielle Verseifung mit alkoholischer Lauge gab N-Carbomethoxy-aminomalonsäure-halbesther (III), der mit Phosphorpentachlorid über das nicht isolierte Säurechlorid das Anhydrid (IV) ergibt. Dieses polymerisiert unter Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen im Vakuum auf 90–120° oder beim Stehen seiner Pyridin-Lösung bei Raumtemperatur zum Poly-amino-malonesther mit freier endständiger Carboxyl-Gruppe (V). Er ist in Wasser unlöslich und gibt, ebenso wie die daraus durch Verseifen mit verdünntem Alkali erhaltene Säure (VI), positive Biuret- und Ninhydrin-Reaktion. Die Säure ist in Alkohol und Äther nicht löslich; ihr Polymerisations-Grad beträgt durchschnittlich 70–85, das Mol.-Gew. demnach 7000–8500. Es wurde durch Van Slyke-Bestimmung der freien Amino-Gruppen ermittelt.

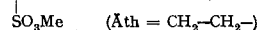


(Experientia 8, 98 [1952]). —J. (487)

**Über die Entstehung der Fuselöle bei der alkoholischen Gärung** entwickeln J. G. B. Castor und J. F. Guymon folgende Vorstellung: Zunächst entstehen bekanntlich aus den im Fruchtsaft enthaltenen und auch nach Ende der Hefevermehrung durch Autolyse entstehenden Aminosäuren Valin, Norleucin und Leucin die Ketosäuren, die dann decarboxyliert und reduziert werden. Der letzte Schritt und die Bildung des Äthylalkohols aus Zwischenstufen des Zuckerabbaus konkurrieren miteinander um die Carboxylase und die Dehydrogenase, so daß bei weitgehendem Verbrauch des Zuckers die Zwischenstufen, die das Coenzym-I reduzieren, fehlen und damit auch die Reduktion der Fuselöl-Komponenten ausbleibt. Diese Anschauungen gründen sich auf folgende Beobachtungen:

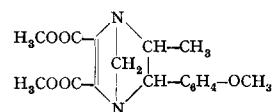
- 1) die drei Aminosäuren werden in den ersten 24 h der Gärung rasch verbraucht und steigen dann ganz langsam wieder an.
- 2) die Hefevermehrung stoppt nach ca. 48 h, während die Bildung von Alkohol und Fuselöl bis 170 h anhält.
- 3) die Fuselbildung läuft der Alkohol-Produktion ungefähr parallel, nicht aber der Hefevermehrung und dem Aminosäure-Verbrauch.
- 4) die höheren Alkohole entstehen zum größten Teil erst nach dem Ende des Hefewachstums und dem Absinken des Aminosäure-Verbrauchs. (Science [New York] 115, 147 [1952]). —J. (479)

**Oberflächenaktive Alkyl-Aroyl-sulfopropionate** der allgemeinen Formel  $\text{Ar}-\text{CO}-\text{Ath}-\text{COOR}$  stellen G. W. Hedrick, W. H. Linn-



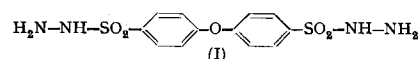
field und J. T. Eaton durch Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten mit Maleinsäureanhydrid, Veresterung der entstandenen Aroyl-acrylsäure und nachfolgende Behandlung des Esters mit Alkalibisulfit dar. Durch Veränderung der Aryl- oder der Ester-Gruppe lassen sich die Eigenschaften als Netzmittel verändern. Am günstigsten ist ein iso-Decyl-ester, während als Reinigungsmittel solche Derivate am geeignetsten sind, in denen die gesamte Kohlenstoff-Kette ohne den Aryl-Ring 12–14 C-Atome enthält, wie z. B. im Trimethylnonyl-phenyl-sulfopropionsäure-äthylester, allerdings nur im pH-Bereich zwischen 7 und 9. (Ind. Engng. Chem. 44, 314 [1952]). —J. (470)

**Die Diels-Alder-Reaktion mit der N=C-C=N-Gruppierung** verschiedener Imidazol-Derivate als Dien-Komponenten untersuchen M. Lora Tamayo und F. Fariña. Anethol reagiert beim Erhitzen mit Imidazol-4,5-dicarbonsäure und ergibt ein 1:1-Addukt, Fp 203/04°. Durch Kochen mit Wasser oder beim Verseifen mit Kalilauge entsteht die unlösliche Dicarbonsäure, Fp 272°, mit Brom ein Monobrom-Derivat. Die wahrscheinlichste Struktur, die auch mit den Beobachtungen von Pummerer und Fiesselmann (Liebigs Ann. Chem. 544, 206 [1940]) am Dehydro-Indigo übereinstimmt, ist die als bicyclische Verbindung durch 1,4-Addition an den Stickstoff-Atomen.



Mit anderen Philodienen konnten keine Addukte erhalten werden, und auch die Dien-Gruppierung -N=C-C=N- der Dioxime ist der Diels-Alder-Reaktion nicht zugänglich. (An. Fis. Quim. 48 B, 75, 81, 89 [1952]). —J. (468)

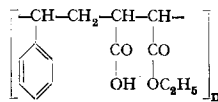
**Benzol-sulfonyl-hydrazid zur Herstellung von sehr feinblasigem und gleichmäßigem Schaumgummi<sup>1)</sup>** versuchten B. A. Hunter und D. C. Schoene. Da dieses jedoch bei der thermischen Zersetzung übelriechende Thiosulfonsäure-Ester gibt, wurden bifunktionelle Sulfonylhydrazide synthetisiert, deren Zersetzungsprodukte polymer und daher geruchlos sind. Am geeignetsten soll die Verbindung I sein, die sich aus dem entsprechenden Sulfonylchlorid und Hydrazin darstellen läßt. Es ist eine weiße kristalline Substanz, die bei 164° unter Zersetzung schmilzt.



In Lösung zerfällt sie bereits bei 120°; diese Temperatur liegt aber noch genügend hoch, daß das Hydrazid sich ohne vorzeitiges Zerschäumen in den Latex einarbeiten läßt. Aus 1 g Hydrazid entstehen 126 ml Stickstoff. Die Substanz und ihre Zerfallsprodukte sind nicht giftig und verfärben den zerschäumten Gummi oder Kunststoff nicht. (Ind. Engng. Chem. 44, 119 [1952]). —J. (475)

<sup>1)</sup> S. a. diese Ztschr. 64, 71 [1952].

**Kunstharz-Klebstoffe**, die in Wasser dispergierbar sind und beim relativ milden Trocknen wasserunlöslich werden, stellen R. G. Heilmann und E. E. McSweeney durch Kopolymerisation von Styrol und Maleinsäure-halbestern dar. Die entstehenden Verbindungen besitzen folgende Struktur:



Sie werden in ammoniakalischer Lösung angewandt; bei Temperaturen zwischen 25 und 70° gehen sie in das Mono-ammoniumsalz, beim Trocknen bei 80–105° in das Monoamid über. Bei höheren Temperaturen verfärbt sich das Produkt. Die Klebstoffe lassen sich in wäbriger Lösung anwenden und können im Bedarfsfall durch Alkali wieder entfernt werden. (Ind. Engng. Chem. 44, 113 [1952]). —J. (474)

**Über Haar-Verfärbungen durch Chlor-brom-oxychinolin**, das als Antiseptikum viel verwendet wird, berichtet K. Humperdinck. Bei den mit der Herstellung des damit imprägnierten Verband-Materials beschäftigten Arbeiterinnen wurden die Nägel gelbbraun verfärbt, während die Haare je nach der Eigenfarbe und der Intensität der Einwirkung rötliche bis kupferrote Tönungen zeigten. Blondinen wurden nach langer Exposition fuchsrot, Brünnetten kastanienbraun und Schwarzhaarige tizianrot. Geringe Verfärbungen verblassen wieder, wenn die Arbeiterinnen aus dem Betrieb herausgenommen wurden. Bei starker Pigmentierung muß das Haar erst herausgewaschen. Heißdauerswellen stellten die normale Haarfarbe sofort wieder her. Das Chlor-brom-oxychinolin ist sonst völlig ungiftig. (Med. Klinik. 47, 344 [1952]). —J. (488)

**Die Bestimmung der Gluconsäure** ist pharmazeutisch wichtig, da diese Säure in steigendem Umfang zur Salzbildung mit biologischen wichtigen Kationen in Arzneimitteln verwendet wird. J. González Carrero fand, daß die beim Zusammenbringen der Gluconsäure oder ihrer Salze mit Borsäure entstehenden Glucono-Borsäuren eine stärkere spezifische Drehung als Gluconsäure haben, die bei konstanter Borsäure-Konzentration und gleichbleibender Temperatur und pH der Menge der Gluconsäure parallel geht. Man kann diese damit auf  $\pm 1\%$  genau und ohne Störung durch andere Substanzen bestimmen. Die abgewogene Substanz wird in Wasser zu einer 5–20 proz. Lösung gelöst und Borsäure unter Erwärmen hinzugegeben, so daß sie genau 2,5 proz. daran ist. Der Drehwert wird im 2 dm-Rohr nach dem Abkühlen gemessen; multipliziert mit 1,872, ergibt er direkt den Prozentgehalt der Lösung an Gluconat. Die Methode läßt sich auch bei konstantem Gluconsäure-Gehalt verwenden, um Borsäure quantitativ polarimetrisch zu bestimmen. (An. Fis. Quim. 48 B, 149 [1952]). —J. (469)

**Tetrahydro-pyrimidin-Derivate** sind eine neue Klasse wirkungsvoller Fungistatika, wie W. E. Rader, C. M. Monroe und R. R. Whelstone feststellten. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß diese Eigenschaft besonders abhängt von dem Substituenten in Stellung 2. Hier muß eine Alkyl-Gruppe mit mindestens 12 C-Atomen stehen. Am wirkungsvollsten ist eine Kette von 17 C-Atomen. Auch die Methyl-Gruppen am Ring steigern die Wirksamkeit. Für Grünpflanzen liegt das Toxizitätsminimum bei der Heptadecyl-Verbindung, sie wird jedoch kumulativ gespeichert, so daß es nach 4–6 maliger Spritzung zu starken Blattschädigungen bei Tomate oder Kartoffel kommt. In der Tabelle ist die LD<sub>50</sub> für Alternaria (Rapsverderber) und eine Monilinia-Art in Promille angegeben.

R	R'	LD <sub>50</sub> %/oo	
		A	M
n-Undecyl	CH <sub>3</sub>	2,5	5,0
n-Pentadecyl	CH <sub>3</sub>	0,54	0,13
n-Heptadecyl	CH <sub>3</sub>	0,29	0,13
8'-Heptydecenyl	CH <sub>3</sub>	1,90	0,78
n-Heneikosyl	CH <sub>3</sub>	25,0	9,0
n-Heptadecyl	H	5,0	2,5

(Science [New York] 115, 124 [1952]). —J. (481)

**Der Pervitin-Nachweis** gelingt im Urin rasch, einfach und mit der für forensische Zwecke notwendigen Sicherheit nach E. Vindic durch Mikro-Wasserdampf-Destillation und Fällung als Platinchlorid-Doppelsalz. 50 ml Urin werden mit 1 ml 30 proz. Natronlauge alkalisiert und 2 mal mit 70 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden 3 mal mit sehr verdünnter Salzsäure

in 10 ml Portionen extrahiert und die wäbrige Phase auf dem Wasserbad fast zur Trockene gebracht. Zu dem nahe zum Sieden erhitzten Rückstand gibt man 1 Tropfen 30 proz. Natronlauge, bedeckt sofort mit einem trockenen Objektträger und fängt das Kondensat auf. Zu diesem setzt man einen Tropfen 5 proz. Platinchlorid-Lösung, rührt um und beobachtet das Auftreten von Kristallen unter dem Mikroskop. Dünne beidseitig zugespitzte Nadeln, zuweilen zu Sternen vereinigt, sind beweisend für Pervitin, das so noch in Mengen von 1–2 γ/10 ml Urin nachgewiesen werden kann. (Klin. Wschr. 30, 223 [1952]). —J. (485)

**Einen empfindlichen und selektiven Nachweis von Thiuram**, dem Beschleuniger Tetramethyl-thiuram-disulfid, in vulkanisiertem und unvulkanisiertem Kautschuk gibt H. E. Frey an. 3 g der zu untersuchenden Mischung werden 30 min mit Aceton in der Kälte perkoliert, zu der Aceton-Lösung 2–3 ml 0,4 proz. Kupfersulfat-Lösung und 2–3 ml einer 0,12 proz. Lösung des Alterungs-Schutzmittels 4010, eines p-Phenylendiamin-Derivates, zugesetzt. Bei Anwesenheit von Thiuram tritt sofort eine tiefschwarze Färbung auf, die nach einigem Stehen in Rot bis Rotbraun übergeht. Mit dieser Reaktion lassen sich noch 0,02 % Thiuram nachweisen. Umgekehrt kann man sie sinngemäß auch zum Nachweis des Alterungsschutzmittels verwenden. (Z. Analyt. Chem. 134, 271 [1951]) —J. (471)

**Iso-Valeraldehyd lockt Fliegen an**. Er ähnelt in seinem Geruch einigen Fraktionen des Malz-Extraktes und faulendem Kasein, die bekanntlich Haus- und Aas-Fliegen anziehen. Bei einer Dampf-Konzentration von  $1,2 \times 10^{-5}$  Mol iso-Valeraldehyd ist die Lock-Wirkung nach Untersuchungen von V. G. Delhier, B. E. Hackley jr. und Th. Wagner-Jauregg sehr stark. In dieser Konzentration, die einer 0,028 molaren Lösung entspricht, wirkt er bei direkter Berührung der Tarsal-Chemorezeptoren bereits abstoßend, während im Gasraum ein Gehalt von  $6 \times 10^{-5}$  M erst die gleiche Wirkung hat. In dem dazwischen liegenden Konzentrationsbereich von 2,0 bis  $2,5 \times 10^{-5}$  M werden die Fliegen teils angezogen, teils abgestoßen. Damit tritt der iso-Valeraldehyd zu den Insekten-anlockenden Aldehyden, von denen bereits einige bekannt sind: Die kurzkettigen (C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>) für die Obstmotte und die Fruchtfliege, der Palmitaldehyd für den Kohlspanner und der Acetaldehyd als Fraß-Stoff des Kartoffelkäfers. (Science [New York] 115, 140 [1952]). —J. (482)

**Eine Schnellreaktion zum Nachweis des Schädlings-Bekämpfungsmittels E 605 (Parathion)** im Blut geben W. Schwerd und G. Schmidt an. In den letzten Jahren kamen relativ häufig tödlich verlaufene Vergiftungen mit dieser Substanz vor, die ähnlich toxisch ist, wie Blausäure oder Nicotin — sie hemmt die Cholinesterase und das Warburgsche Atmungsferment — und für die ein einfacher chemischer Nachweis fehlte. Spaltet man jedoch den p-Nitrophenyl-thiophosphorsäure-diäthylester durch kurzes Kochen mit Natronlauge, entsteht das intensiv gelbe Natriumsalz des p-Nitrophenols. Dadurch sind noch 4 γ E 605 im mit Trichloressigsäure entweißten Serum nachzuweisen. Diese Menge ist subtoxisch; allerdings ist die Toxizitäts-Schwelle sehr schwankend. Mit dieser Reaktion läßt sich Parathion auch im Mageninhalt, in der Leber und Muskulatur qualitativ nachweisen. Zur quantitativen Bestimmung ist sie jedoch nicht brauchbar, da die Färbungen in Wasser und im Serumfiltrat verschieden sind. Man schätzt die Mengen daher nach folgenden empirischen Vergleichen:

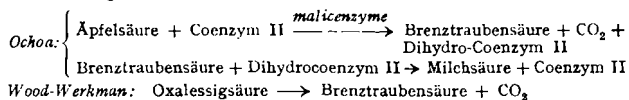
Eben wahrnehmbare Gelbfärbung	1 mg % E 605
Gelbfärbung, wie ein heller Harn	2–5 mg % E 605
Gelbfärbung, wie ges. wäbr. Pikrinsäure	10 mg % E 605

Die Reaktion ist in 10 min auszuführen. (Dtsh. med. Wschr. 77, 372 [1952]). —J. (484)

**Cancerogene Kohlenwasserstoffe bewirken die gleichen morphologischen Veränderungen wie Atmungsgifte in Zellen**. Sie werden von den Mitochondrien gespeichert und verursachen, wie z. B. auch das Atmungsgift 8-Oxychinolin, Plasmabewegungen. Dabei können durch Abschnüren und Abstoßen von Plasmateilen, die Mikrosomen enthalten, Schädigungen stattfinden, durch die der bleibende Zellrest, nach einer von H. Lettré aufgestellten Arbeits-hypothese, zu einer malignen Zelle entarten soll. (Naturwiss. 39, 90 [1952]). —J. (486)

**Einen neuen, oxydativen Weg der Milchsäure-Bildung** fanden Carson, Foster, Jefferson, Phares und Anthony bei einem Schimmelpilzstamm, Rhizopus MX: Während sich anaerob offenbar nur die normale Glykolyse abspielt, wobei aus 1 Mol Glukose 1 Mol Milchsäure gebildet wird, entstehen aerob bis zu 1,6 Mol Milchsäure/1 Mol Glukose. Aus Stoffwechseluntersuchungen, z. T. mit

radioaktiv-markierten Substraten, konnte auf eine oxydo-reduktive Kopplung zwischen den Reaktionen von *Ochoa*<sup>1)</sup> und *Wood-Werkman* geschlossen werden:



Die Kopplung dürfte zustande kommen über die Reaktionsfolge: Brenztraubensäure  $\rightarrow$  aktiv. Essigsäure  $\rightarrow$  Bernsteinsäure  $\rightarrow$  Fumarsäure  $\rightarrow$  Äpfelsäure. Brenztraubensäure scheint also bei der oxydativen Milchsäurebildung genau so wie bei der Glykolyse im Mittelpunkt des Stoffwechselgeschehens zu stehen. (Arch. Biochem. Biophys. 33, 448 [1951]). —Mö. (400)

**Antagonismus zwischen Pyridoxin und Thiamin. Neopyrithiamin als „Wachstumsstoff“.** *Saccharomyces carlsbergensis* ist der Standardstamm zur mikrobiologischen Bestimmung der 3 B<sub>6</sub>-Komponenten. Es fiel auf, als *Rabinowitz* und *Snell* nur einen geringen Zuwachseffekt für B<sub>6</sub> zeigen konnten, wenn Aneurin im Nährmedium weggelassen wurde. In Abwesenheit von B<sub>6</sub> hemmt nämlich Aneurin (u. U. bereits mit 0.001  $\gamma$ /6 cm<sup>3</sup>), und diese Hemmung wird durch B<sub>6</sub> aufgehoben, bis zu Aneurin-Konzentrationen von 1  $\gamma$ /6 cm<sup>3</sup> in kompetitiver Weise. Der B<sub>6</sub>-Test mit *S. carlsbergensis* ist also eigentlich ein Enthemmungs-Test. In Anwesenheit von 1.8  $\gamma$  Aneurin/6 cm<sup>3</sup> ausgeführte Tests sind aber einwandfrei, da Aneurin-Konzentrationen  $> 1 \gamma$ /6 cm<sup>3</sup> (bis zu 1000  $\gamma$ /6 cm<sup>3</sup> nicht-kompetitiv, d. h. durch die gleiche B<sub>6</sub>-Konzentration enthemmt werden, so daß auch große Aneurin-Konzentrationen in den zu testenden Materialien nicht stören. — Der Versuch, B<sub>6</sub> durch einen Aneurin-Antagonisten zu ersetzen, verlief positiv. Neopyrithiamin ist ebenfalls imstande, die Aneurin-Hemmung aufzuheben, sogar kompetitiv über ein Gebiet von 4 Zehner-Potenzen. Dieses sonst als Hemmstoff auftretende Aneurin-Analogon erweist sich also hier als „Wachstumsstoff“. In höheren Konzentrationen ist aber Neopyrithiamin auch bei *S. carlsbergensis* ein Hemmstoff, und nun wird diese Hemmung umgekehrt durch Aneurin aufgehoben. Damit ist bewiesen, daß Aneurin trotz seiner hemmenden Eigenschaften, deren Mechanismus übrigens noch ganz dunkel ist, bei der untersuchten Hefe eine „essential metabolite“ ist wie bei anderen Mikroorganismen. (Arch. Biochem. Biophys. 33, 472 [1951]). —Mö. (401)

**Biosynthese des Histidins in Hefe.** Als Vorläufer des Histidins in Milchsäurebakterien wurden von *Broquist* und *Snell*<sup>2)</sup> Purine, bes. Xanthin erkannt. Wenn die Histidin-Synthese in Hefe auf

<sup>1)</sup> s. z. B. diese Ztschr. 64, 62 [1952].

<sup>2)</sup> s. diese Ztschr. 62, 128 [1950].

demselben Wege zustande kommt, dann müßten auch Glyzin (Vorläufer des Purin-Imidazol-Rings) und Formiat (Vorläufer des Purin-Pyrimidin-Rings) Muttersubstanzen des Histidins in Hefe sein. Nach *Levy* und *Coon* erhält man aber nur aus radioaktivem Formiat-<sup>14</sup>C radioaktives Histidin. Außerdem ist die Radioaktivität im Imidazol-Ring des Histidins vorhanden, und zwar stammt nur das mit 2 beziferte C-Atom aus dem Formiat. Damit erscheinen Purine als Vorstufen von Histidin in Hefen unwahrscheinlich. (J. biol. Chemistry 192, 807 [1951]). —Mö. (399)

**Mechanismus der Hemmung des Citronensäure-Stoffwechsels durch Fluoracetat.** *Martius* (Liebigs Ann. Chem. 561, 227 [1949]) und unabhängig von ihm *Liébecq* und *Peters* (Biochem. Biophys. Acta 3, 215 [1949]) hatten die Hypothese aufgestellt, daß die Hemmung von Fluoressigsäure auf den Citronensäure-Stoffwechsel nicht direkt erfolge, sondern erst nach Umwandlung in eine Fluortriacarbonsäure. Letztere würde dann den Citronensäure-Cyclus an irgend einer Stelle blockieren. *Peters*, *Wakelin* und *Buffa* gelang nun die Isolierung einer solchen Substanz aus homogenisierten Nieren verschiedener Säugetiere, die mit Fluoressigsäure inkubiert worden waren. Der kristallisierte gewonnene Stoff hemmt bereits mit 1  $\gamma$  den Abbau von 4  $\mu$ mol Citronensäure vollständig. Auch der Ort der Hemmung konnte genau festgelegt werden: die Wirkung der Aconitase wird spezifisch unterdrückt. Es muß noch entschieden werden, ob die neue Fluorverbindung Fluor-citronensäure oder -isocitronensäure ist. (Biochemie. J. 50, XIII [1952]). —Mö. (394)

**Die Tryptophanase-Reaktion als zweifach autokatalytische Reaktion.** *Beerstecher* und *Edmonds* erkannten beim Studium der Substrat-Spezifität der Tryptophanase (*B. coli*), daß 5-Methyl-tryptophan nicht nur ein kompetitiver Antagonist des Tryptophans, sondern in mittleren Konzentrationen (100  $\gamma$ /cm<sup>3</sup>) auch Substrat ist. Der Abbau dieses Analogons wird nun durch kleine Konzentrationen Tryptophan (0.3  $\gamma$ /cm<sup>3</sup>) gesteigert, was offenbar mit dem Abbau des Tryptophans selbst zusammenhängt: die Kombination seiner Spaltprodukte Indol und Brenztraubensäure (Konz. 1  $\gamma$ /cm<sup>3</sup>) erhöht die Abbaugeschwindigkeit und den Umsatz von Methyl-tryptophan sogar so weit, daß der Abbau demjenigen des Tryptophans (unter optimalen Bedingungen) gleichkommt. Indol läßt sich dabei nicht durch 5-Methyl-indol ersetzen. Beim Tryptophan selbst ergab sich, daß hierbei schon Brenztraubensäure allein genügt, um den Abbau kleiner Konzentrationen zu ermöglichen. bzw. denjenigen höherer auf ein Maximum zu bringen. Beide Spaltprodukte des Tryptophans sind als Katalysatoren seines Abbaus und somit diese Reaktion als eine zweifach autokatalysierte anzusehen. (J. biol. Chemistry 192, 497 [1951]). —Mö. (398)

## Literatur

**Alkohol-Literatur.** Die Commission Internationale des Industries Agricoles, 51, Route de Frontenex, Gênf (Schweiz), gibt, da die Literatur der Alkohol-Fabrikation und -Verwertung bisher über die verschiedenartigsten Zeitschriften verstreut ist, 14-tägige Literaturübersichten heraus, die jeweils die neuesten Titel und Zeitschriftenzitate der inzwischen erschienenen Arbeiten enthalten. Inhaltsreferate sollen später erscheinen, doch können bereits jetzt schon jederzeit Mikrofilme, Fotokopien oder Übersetzungen der aufgeführten Aufsätze und Patente beschafft werden. Der Preis dieser Veröffentlichungsreihe wird voraussichtlich jährlich etwa Sfr. 40.— betragen. Bo. [NB 511]

**Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen,** von *W. Machu*. 2. erweit. und neubearb. Aufl., Springer-Verlag, Wien, 1951. 396 S., 47 Abb., Ganzzl. DM 49.—; geh. DM 46.—.

Das Buch von *W. Machu* ist seit dem Erscheinen der ersten Auflage 1936 zu einem Begriff für alle Fachleute geworden. *W. Machu* hat mit seinem Werk schlechthin das umfassende und unentbehrliche Kompendium eines Fachgebietes gegeben.

Die vom Verfasser vorgenommene zweckmäßige Ordnung des Stoffs wurde in der zweiten Auflage durch Zuordnung der Patentübersicht zum Literaturverzeichnis jeden Abschnitts noch vervollkommen. Alle Abschnitte sind unter Berücksichtigung des jüngsten Fortschritts in Wissenschaft und Technik des In- und Auslands auf dem Gebiet der anorganischen und organischen Perverbindungen auf den neuesten Stand unserer Erkenntnisse gebracht worden. Die wesentlichsten Fortschritte seit dem Erscheinen der ersten Auflage, die Erzeugung des 85proz. Wasserstoff-

peroxyds und dessen Verwendung zum Antrieb von Torpedos, Unterseebooten, Düsenflugzeugen und Geschossen sowie die zunehmende Anwendung der organischen Peroxyde für die organische Synthese sind in der Neuauflage ebenfalls behandelt. 90proz. Ware ist im Ausland inzwischen zum Handelsprodukt geworden. Sie hat dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Friedenswirtschaft neue bedeutende Anwendungsgebiete erschlossen.

Der Verlag hat das Werk vorzüglich ausgestattet. Jeder Chemiker sollte es besitzen. H. Nees [NB 503]

**Grundlagen der Metallkunde in anschaulicher Darstellung,** von *G. Masing*. 3. verb. Auflage. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1951. 148 S., 140 Abb., DM 12.60.

Die „Grundlagen der Metallkunde“ von *Masing* sind als einführende Darstellung der wissenschaftlichen Metallkunde so bekannt, daß es sich erübrigt, den Inhalt des Buches im einzelnen zu besprechen, zumal sich die nunmehr erschienene 3. Auflage nur unwesentlich von der vorhergehenden unterscheidet. Wie der Verfasser im Vorwort betont, war die Beibehaltung des bewährten Textes trotz der stürmischen Entwicklung, die die Metallkunde seit dem Erscheinen der 2. Auflage (vor zehn Jahren) durchgemacht hat, möglich, weil das Buch sich auf die Behandlung der grundlegenden Vorgänge und Tatsachen beschränkt. Allen denen, die eine Einführung in die Metallkunde suchen, die von chemischen, physikalischen und kristallographischen Ergebnissen in ihrer Anwendung auf Metalle und Legierungen ausgeht, kann das Buch erneut empfohlen werden. Insbesondere ist es für den Chemiker geeignet. Wassermann [NB 510]