

Chemisches Institut der Humboldt-Universität
Berlin

am 28. März 1952

A. RIECHE, Wolfen: *Die organischen Peroxyde und ihre Bedeutung für die Autoxydationsvorgänge.*

Nach einem Rückblick auf die vor fast 25 Jahren vom Vortr. begonnenen Arbeiten über Peroxyde und Ozonide wird der heutige Stand der Forschung erörtert. Bemerkenswert ist u. a., daß die 1931 und später veröffentlichten Ergebnisse des Vortr. über die Konstitution und Spaltung der Ozonide, auch die Möglichkeit der Synthese von Isozoniden aus Peroxyden inzwischen im wesentlichen bestätigt worden sind. Danach sind „Ozonide“ noch nicht gefaßte, labile Zwischenformen, die über eine Art Diradikalbildung zur Sprengung der C-C-Bindung führen, wobei die Bruchstücke sich zum Isozonid als erster, faßbarer Zwischenstufe der Ozonisierung umlagern können.

Nach Versuchen von Criegee braucht die Stabilisierung nicht immer über Isozonide zu verlaufen, sondern kann gleich zu den bekannten Bruchstücken der Ozon-Spaltung führen.

Der heutige Stand der Kenntnis des Ablaufs der Oxydations-

vorgänge wird an Beispielen besprochen und gezeigt, daß sie meist dem Schema folgen:

- 1) Bildung einer sehr labilen Anlagerungsverbindung von O_2 .
- 2) Addition von Wasserstoff und organischen Resten an O_2 („Zwischenschieben“ des O_2 zwischen eine aktivierte CH-Bindung). Hierbei tritt intermedial Bildung von Alkylhydroperoxyden ein.
- 3) Sekundäre Umwandlung der Peroxyde, häufig unter Sprengung einer C-C-Bindung.

Die Autoxydationen unterliegen fast alle einem Radikal-Kettenmechanismus. Das für die Paraffin-Oxydation seinerzeit gegebene Schema gilt nur in seinem ersten Teil (Alkylhydroperoxyd-Bildung). Auf Grund neuer Untersuchungen, insbes. von Langenbeck, mündet die Paraffin-Oxydation in ihrem weiteren Verlauf in den schon früher erörterten Mechanismus der Keton-Oxydation.

Schließlich wird, unter Bezugnahme auf die Arbeiten von Schumacher, ein mit H. Stetter bearbeitetes Verfahren zur Herstellung von Dichlor-acetylchlorid aus Trichloräthylen und Chlor-acetylchlorid aus asymmetrischem Dichloräthylen mittels induzierter Photooxydation ($Cl_2 + O_2$) in flüssiger Phase besprochen.

R. [VB 380]

Rundschau

Bei der thermischen Zersetzung von Chromtrioxyd entsteht als Endprodukt Cr_2O_3 . Als Zwischenstufen isolierten R. S. Schwartz, I. Fankuchen und R. Ward die Suboxyde Cr_3O_8 , Cr_2O_5 und CrO_2 . Diese Verbindungen können recht rein erhalten werden, wenn man Sauerstoff-Druck und Temperatur variiert:

Temperatur	O_2 -Druck	Zeit	Produkt
322°	15 Atü	120 min	Cr_3O_8
545°	60 Atü	10 min	Cr_2O_5
545°	270 Atü	120 min	CrO_2 (+ Spuren Cr_2O_3)

Cr_3O_8 ist in Wasser leicht löslich und zerfällt darin in CrO_4^{2-} - und Cr^{3+} -Ionen; CrO_2 hat Rutil-Struktur. Oxyd-Phasen mit veränderlicher Zusammensetzung und gleitendem Sauerstoff-Gehalt konnten nicht gefunden werden. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1670 [1952]). —J. (490)

Chromsalze des Typs MCr_3O_8 mit sämtlichen Alkalimetallen (M) stellen L. Suchow, I. Fankuchen und R. Ward dar durch 2 h Schmelzen von Mischungen der entspr. Dichromate mit Chromtrioxyd bei 350°. Das Reaktionsprodukt, das durch Auslaugen vom überschüssigen Dichromat befreit wird, stellt schwarze, glänzende, in Wasser und Königswasser unlösliche Kristalle dar, deren Einzelzelle der Zusammensetzung $M_2Cr_6O_{16}$ entspricht. Während die durchschnittliche Oxydationsstufe des Chroms + 5 ist, zeigen die Röntgenstruktur-Untersuchungen, daß 2 der Chrom-Atome in der Elementarzelle sich von den anderen 6 unterscheiden, so daß eine Formulierung als Kalium-Chrom(III)-orthochromat ($K Cr_2(CrO_4)_4$) oder Kalium-chromyl-dichromat ($K(CrO_4)_2 (Cr_2O_7)_2$) mit 3- und 6wertigem Chrom anzunehmen ist, wofür auch die Farbe und der metallische Charakter der Verbindungen spricht. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1678 [1952]). —J. (489)

Chlortrifluorid als Fluorierungsmittel schlagen E. G. Rochow und Ira Kukin vor. ClF_3 , Kp 11,3°, ist in Bomben im Handel erhältlich und kann an Stelle von Fluor bei der Fluorierung von Metallchloriden und Kohlenwasserstoffen verwendet werden: Trockenes Cobalt(II)-chlorid wird in einem Monel-Metall-Rohr auf 250° erhitzt und Chlortrifluorid darübergeleitet, bis alles in Cobalt(III)-fluorid umgesetzt ist, d. h. bis kein Chlor mehr entweicht. Wird nun über das Cobalt(III)-fluorid ein Kohlenwasserstoff geleitet, entsteht der entspr. Fluor-Kohlenwasserstoff unter Reduktion des CoF_3 zu CoF_2 . Dies kann dann wieder mit Chlortrifluorid aufoxydiert werden, was binnen 5 min geschehen ist, und der Prozeß halbkontinuierlich fortgeführt werden. Die kontinuierliche Fluorierung durch Überleiten eines Gemisches von Kohlenwasserstoff und Chlortrifluorid über den erhitzen Cobalt(III)-fluorid-Katalysator gelang nicht und ergab nur teerige Produkte. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1615 [1952]). —J. (497)

Über die Stannometrie und Ihre Anwendungen berichten Z. G. Szabó und E. Sugár. Reduktionen mit Zinn(II)-chlorid verlaufen vollständig einheitlich, so daß dadurch zahlreiche Substanzen mit höherem Redox-Potential als + 0,3 V quantitativ bestimmt werden können. Als Maßflüssigkeit dient salzaure 0,1 n-Zinn(II)-

chlorid-Lösung, die in einem Vorrats-Gefäß, das mit einem automatisch wirkenden CO_2 -Entwickler verbunden ist, monatelang ohne nennenswerte Titeränderung haltbar ist. Das Verfahren wurde ausgearbeitet für die Bestimmung von Eisen (Indikator Rhodanid/Phosphomolybdat; Genauigkeit $\pm 0,2\%$), Chromat, Vanadat (Diphenylamin; $\pm 0,3\%$), Jodid, Jodat (Stärke; $\pm 0,4\%$), Bromat (Brom-Ausscheidung; $\pm 0,3\%$) und Eisen(III)-cyanid (ohne Indikator; $\pm 0,3\%$). Die Methode ist außerordentlich bequem und wird nur von wenigen Ionen gestört. (Anal. Chim. Acta 6, 293 [1952]). —J. (495)

Dreiwertiges Mangan als oxydimetrisches Reagens untersuchten R. Belcher und T. S. West. Ein stabiles Mangan(III)-Salz ist das Phosphat; die Mn^{3+} -Ionen werden durch Pyrophosphat-Zusatz zwischen pH 4,6 und 6 so weit beständig, daß der Titer nach sechs Wochen noch unverändert ist. $Mn(III)$ -Salze sind tiefrot und können ohne Indikator zur Titration von Eisen(II)-salzen, Vanadium, Nitrit und Arsenit verwendet werden. Das Redoxpotential beträgt + 1,22 V. In stark salzauren Lösungen läßt sich Fe(II)-Salz mit Diphenylamin-sulfosaurem Barium als Indikator volumetrisch mit großer Genauigkeit bestimmen. Die Titration verläuft stets glatter als mit Permanganat, das in Gegenwart von Salzsäure bekanntlich zu hohe Werte gibt. (Anal. Chim. Acta 6, 322 [1952]). —J. (496)

Eine Lösung von Methyl-diethylamin in Xylo extrahiert Niob aus Tantal aus stark salzaurer Lösung quantitativ, wie G. W. Leddicotte und F. L. Moore berichten. Aus der organischen Phase wird es dann mit verd. Mineralsäuren ausgeschüttelt. Methyl-diethylamin, ein wasserunlösliches tertiäres Amin, bildet in Wasser ebenfalls unlösliche, wohl aber in organischen Solventien lösliche Metallverbindungen. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1618 [1952]). —J. (494)

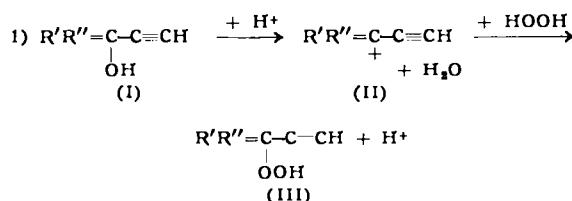
Eine Bestimmungsmethode für Beryllium in biologischem Material, die wegen der Toxizität des Berylliums von Interesse ist, wird von T. Y. Toribara und P. S. Chen jr. angegeben. Es wurde mit dem radioaktiven ^{90}Be teilweise trägerfrei, teils mit 1–20 μ g Träger-Beryllium, gearbeitet. Organe, Urin und Knochen werden trocken oder naß verascht, wobei in beiden Fällen im Gegensatz zu früheren Beobachtungen (J. Cholak u. D. M. Hubbard, Analyt. Chemistry 20, 73 [1948]) keine Verluste an Be beobachtet wurden. Nach Zentrifugieren der stark sauren Aufschlußlösung zur Abtrennung der Masse des $CaSO_4$ werden Fe^{3+} usw. durch Elektrolyse an einer Hg-Kathode abgeschieden, der pH des Elektrolyten auf 4–5 gebracht und das Be mit Acetylaceton und Benzol extrahiert. Durch Rückschütteln mit 5 n HCl wird das Acetylacetonat des Be zersetzt. Be befindet sich jetzt in der salzauren Lösung und wird nach Zersetzen von Resten organischer Substanz mit Hilfe von Morin bestimmt. Hierbei stört Al, das das Be begleitet, nicht. (Analyt. Chemistry 24, 539 [1952]). —Bd. (531)

Eine schnelle potentiometrische Bestimmung von Chlor-Ionen in niedrigen Konzentrationen wird von W. J. Blaedel, W. B. Lewis und J. W. Thomas beschrieben. Die Methode gestattet noch 0,7 μ g Cl-/10 ml zu erkennen, wobei die Lösung etwa 1 m an H_2SO_4 oder Na_2SO_4 sein darf. Der relative Fehler der Bestim-

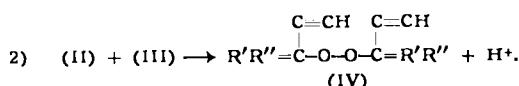
mung beträgt bei Cl^- -Konzentrationen von $3 \cdot 10^{-4}$ — $0,05 \text{ m}$ etwa 2 %. Die Methode beruht auf der Messung des Spannungsunterschiedes zwischen 2 Ag/AgCl-Elektroden, die als Konzentrationskette geschaltet sind und die in die unbekannte bzw. in eine Standardlösung tauchen. Die Apparatur wird eingehend beschrieben. Der Cl^- -Gehalt der Probe wird unter Berücksichtigung des Asymmetriepotentials der Elektroden mit Hilfe eines Nomogramms ermittelt. Die Methode wurde angewandt auf die Bestimmung von COCl_2 bzw. ClCN in Luft nach Absorption in alkoholischer Natronlauge. Der Zeitbedarf der Bestimmung ist gering. Br^- , J^- , $\text{Fe}^{(III)}$ und alle Substanzen, die mit Cl^- oder Ag Komplexe bilden, stören. (Analyt. Chemistry 24, 509 [1952]). —Bd. (532)

Schwierigkeiten und Täuschungsmöglichkeiten bei der Verteilungschromatographie an Kieselgur oder Papier zeigte E. Lester Smith. Vitamin B_{1,2b} kann bei der Chromatographie an einer Kieselgur-Säule mit n-Butylalkohol zwei, manchmal auch drei Zonen geben, obwohl es sich um die einheitliche Verbindung handelt. Diese Erscheinung läßt sich so deuten, daß am Kolonnenkopf ein Wasserfilm entsteht durch Spuren suspendierten Wassers im wassergesättigten Lösemittel, verursacht z. B. durch eine Temperaturniedrigung. Andererseits kann auch eine zu trockene Zone am oberen Ende der Füllung entstehen durch Untersättigung des Elutionsmittels, etwa durch Temperatursteigerung, und die gleiche Wirkung haben. Das Vitamin B_{1,2b} wird dann aus dem untersättigten Eluens an Kieselgur adsorbiert und durch nachströmendes gesättigtes n-Butanol wieder eluiert. Alternierendes Zusammenwirken beider Faktoren kann drei Zonen ergeben. Eine andere Erscheinung, die ein gleichmäßiges Entwickeln der Chromatogramme stören könnte, ist ein zu rasches Durchlaufen des Eluens, so daß kein Gleichgewicht erreicht werden kann. Es wird weniger Substanz gelöst und die gelöste später wieder abgesetzt, als normalerweise der Fall wäre. Dadurch verbreitern sich die Zonen, die R-Werte steigen. Im allgemeinen scheinen die Durchflußgeschwindigkeiten zu groß zu sein, als daß sich volles Phasengleichgewicht einstellen könnte. In gepufferten Kolonnen können die Banden durch einen pH-Gradienten verschmieren. So wird z. B. Phosphorsäure beträchtlich von Butanol extrahiert. Die Folge ist, daß die R-Werte basischer Substanzen sinken, die sauren dagegen steigen. Um das zu verhindern, muß das Lösemittel mit dem Puffer gesättigt werden. — Die gleichen Ursachen können auch bei der Papierchromatographie das Schwänzen der Flecken und unkonstante R-Werte veranlassen. Bei ganz exakten Arbeiten muß völlig entsalzt und die Chromatographie in einem Thermostaten vorgenommen werden. Das Papier muß vor Beginn des Entwickelns mit dem Dampf des Elutionsmittels völlig gesättigt sein. Auch Verunreinigungen des Papiers spielen hier bei dem Erscheinen von „Geister-Flecken“ eine wichtige Rolle. Fremde Ionen müssen entfernt oder komplex gebunden werden. — Zuweilen kann man auch Chromatogramme mit wässrigen Lösungen entwickeln. Der Trog enthält dann zwei Elutionsflüssigkeiten, die wässrige Phase und, darüber, das mit Wasser nicht mischbare organische Solvens. Die Streifen zeigen dabei nicht nur eine Lösemittelfront, sondern zwei, von denen die des Wassers näher an der Startlinie liegt. (Nature [London] 169, 60 [1952]). — J. (517)

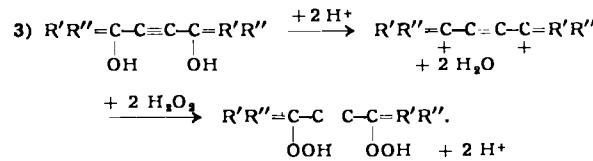
Acetylen-Peroxyde, eine bisher unbekannte Klasse organischer Peroxyde, synthetisierten *N. A. Milas* und *O. L. Mageli* durch Reaktion von Acetylen-carbinolen oder -glycoolen mit Wasserstoffperoxyd bei tiefen Temperaturen (0° C) in Gegenwart starker Schwefelsäure in sehr hohen Ausbeuten. Drei verschiedene Typen solcher Peroxyde wurden erhalten: Aus Acetylen-carbinolen (I) entstehen Acetylen-hydronperoxyde (III):



Aus den beiden Verbindungen (II) und (III) entstehen daneben Dialkinylperoxyde (IV)



Acetylenglycole ergeben Acetylen-dihydroperoxyde (V).



Diese Peroxyde sind unerwartet stabil und damit den gesättigten tertiären Alkylperoxyden und -hydroperoxyden zu vergleichen. Sie sind in Äther löslich und geben mit Silbernitrat eine reichliche flockige Fällung.

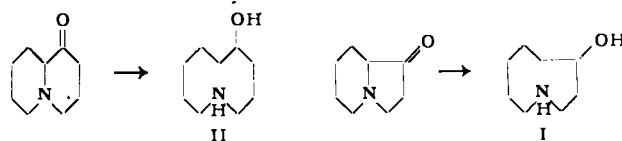
Verbindung	Ausb. %	Kp °C	p(mm)	n_D^{15}
3-Methyl-3-hydroperoxybutin-1	78	42	17	1,4295
3-Methyl-3-hydroperoxy-pentin-1	85	38/40	5	1,4369
2,5-Dimethyl-2,5-dihydroperoxy-hexin-1	85	Fp. 107/09°		
1,1-Dihydroperoxy-1,1-dicyclo-hexyl-acetylen	79	Fp 95°		
Di(3-methyl-butinyl)-3-peroxyd	23	60	76	
Di(3-methyl-pentinyl)-3-peroxyd	34	53/55	2	1,4390
2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butyl-peroxy)-hexin-3	88	65/67	2	1,4219

(J. Amer. Chem. Soc. 74, 1471 [1952]). —J. (503)

Über neue Kationen-Austauscher, deren Säure-Gruppe durch Phosphorsäure oder Phosphorige Säure gebildet wird, berichten J. J. Breyman und Y. Murata. Sie weisen einige günstige Eigen-schaften gegenüber den sonst verwendeten Sulfonsäure-, Carbon-säure- oder Phenol-Harzen auf. Die pK -Werte liegen bei etwa 6 und 9,5. Bei diesen Harzen ist es zum ersten Mal möglich, selektiv Natrium gegen Kalium auszutauschen, was auf Grund von Volumen- und Polarisations-Betrachtungen erklärt werden kann. Sie sind orange-gelb im sauren Zustand und dun-kelbraun als Alkali-Salze; bei diesem Übergang quellen sie um etwa 50%. Diese Austauscher lassen sich mit Vorteil anwenden zur Trennung der Seltenen Erden und bei physiologischen Versuchen zur Entfernung des Natriums. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1867 [1952]). — J. (501)

Methylsilikon-Lösungen von wasserfreiem Elsen(III)-chlorid werden beim Belichten sofort reduziert, sind aber im Dunkeln beständig, wie *J. R. Elliott* und *E. M. Boldeback* mitteilen. Bei Reaktion entsteht Eisen(II)-chlorid, und die Methyl-Gruppen der Kieseläsäure-Verbindungen werden unter Bildung von Chlorwasserstoff chloriert; als Sekundär-Reaktion entsteht dann durch den Angriff des Chlorwasserstoffs auf die Siloxan-Bindung ein Chlor-silan und ein Silanol. Dies kondensiert unter Wasseraustritt. Bei Gegenwart von Sauerstoff entsteht Formaldehyd. (*J. Amer. Chem. Soc.* 74, 1853 [1952]). — J. (500)

Eine Darstellung von Heterocyclen mittlerer Ringgröße durch elektrolytische Reduktion beschrieb *N. J. Leonhard*. Bei der elektrolytischen Reduktion bicyclischer Aminoketone an einer Blei-Kathode in H_2SO_4 bei 60° entstehen Ringverbindungen mit N als Heteroatom. Die Reaktion verläuft in guten Ausbeuten (50–60 %) und liefert in einem Schritt Verbindungen mit zwei funktionellen



Gruppen, die für weitere Umsetzungen interessant sind. Die Reduktion von 1-Keto-octahydro-pyrrocolin und 1-Keto-chinolizidin führt zu den 9- bzw. 10-gliedrigen Ringen I und II. (Chem. Engng. News 30, 1384 [1952]). —Ma. (525)

Eine neue Methode zur Umwandlung von Benzaldehyd in Phenyl-acetaldehyd, sein Homologes, entwickelten R. T. Gilsdorf und F. F. Nord. 11,2 g ω -Nitrostyrol werden mit 0,855 g Lithium-aluminhydrid bei -40 bis -50° behandelt. Die entstehende Organometallverbindung wird mit der berechneten Menge Insalzsäure vorsichtig unter Äther zerlegt und der Äther-Rückstand,

ein gelbes Öl, mit 75 ml 5,25 proz. Natronlauge verrieben. Die Suspension gibt man unter kräftigem Rühren zu 80 ml 15,5 proz. Schwefelsäure nach Art der *Nef*-Reaktion, wobei sich der Phenyl-acetaldehyd ($K_{p, \text{sim}} 61/64^\circ$) in 10 proz. Ausbeute abscheidet. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1837 [1952]). —J. (499)

Ein neues Synthese-Verfahren für Glykoside, das *J. E. Cadotte, F. Smith und D. Spriestersbach* angeben, verläuft unter Verwendung von Kationen-Austauschern, mindestens im molaren Verhältnis, als Katalysatoren. Besonders geeignet sind Sulfonsäure-Harze, wie Amberlite IR-120 oder Dowex 50. Die Reaktion ist derjenigen analog, bei der solche Harze benutzt werden, um Veresterung, Verseifung und Acetal-Bildung zu katalysieren (Ind. Engng. Chem. 38, 1223 [1946]). Die Glykosid-Reaktion wird entweder in einem Autoklaven in 2 h zu Ende geführt, oder, bequemer, trotz des größeren Zeitaufwandes, indem man eine heiße alkoholische Lösung des Zuckers durch das Harz laufen lässt. Die Apparatur besteht aus einem hohen Becherglas mit aufgesetztem Rückflußkühler, in dem sich ein umgekehrter passender, langstieliger Trichter befindet, der als Siphon für die heiße Flüssigkeit dient. Um den Trichterhals ist in einer Kolonne der Katalysator angebracht. Die Flüssigkeit steigt im Trichterrohr hoch und läuft dann von oben durch den Austauscher. Die Ausbeuten sind ausgezeichnet: die Reaktion lässt sich für alle Hexosen, Pentosen und Uronsäuren verwenden. Bei niedriger Temperatur erhält man im letzteren Fall die Uronsäure-ester. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1501 [1952]). —J. (498)

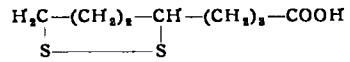
Eine sehr einfache Methode zur Darstellung kristallisierter Katalase aus Rinderleber beschreiben *H. Tauber und E. L. Petit*. 650 g gemahlene Leber werden mit 760 ml Wasser verrührt und unter kräftigem Rühren Aceton in kleinen Portionen zugesetzt. Die Mischung wird filtriert und über Nacht bei 4° gehalten. Man gibt weitere 196 ml Aceton zu und filtriert die ausgefällte Katalase ab. Diese wird mit 60 ml Wasser verrührt, 15 min zentrifugiert und bei 4° gegen 10 l Wasser dialysiert. Binnen 24—48 h fällt die Katalase in gelben zugespitzten Nadeln oder Prismen an. Sie kann aus Phosphat-Puffer pH 7,3 umkristallisiert werden und hat dann einen Katalase-Aktivitätswert von 30000—32000, ist also sehr rein. (J. biol. Chemistry 195, 703 [1952]). —J. (541)

Piperidin-4-ol läßt sich einfach darstellen, wie *K. Bowden und P. N. Green* mitteilen: 1,3-Dichlor-propan-2-ol reagiert mit Kaliumcyanid zu 1,3-Dicyan-propan-2-ol, $K_{p, 0.02-0.05} 145/55^\circ$, das bei der katalytischen Hydrierung über Raney-Nickel direkt in Piperidin-4-ol übergeht, ein farbloses Öl, $K_{p, 10} 110-115^\circ$. Die Ausbeute beträgt etwa 30%. Das offenkettige Diamin konnte, auch bei anderen Reduktionsmethoden, nicht erhalten werden. Mit Phosphortribromid entsteht aus Piperidin-4-ol das 4-Brom-piperidiniumbromid, $Fp 192/3^\circ$ (Zers.), das sich leicht benzoylieren lässt ($Fp 67/9^\circ$). 1-Acetyl-piperidin-4-ol, eine farblose kristalline Masse, $Fp 66/7^\circ$, bildet sich beim Kochen des 4-Oxy-piperidins mit Essigsäure-methylester oder mit Acetamid und Cyclohexanol unter Rückfluß. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 1164). —J. (519)

Phenylmilchsäure als Vorstufe, ihre Analoga als Antagonisten des Phenylalanins. Wirkungsmechanismus der Desinfektionsmittel Mandelsäure und p-Oxybenzoësäure. *Hubbard und E. Schmidt* fanden unter vielen ähnlichen Verbindungen nur in der D,L-Phenylmilchsäure (PM) einen Ersatzstoff für D,L-Phenylalanin beim Wachstum von *Lactobacillus casei*. Damit war ihre Rolle als eine Vorstufe des Phenylalanins sehr wahrscheinlich. Da ihre Aktivität sogar doppelt so groß ist wie diejenige des D,L-Phenylalanins, dürfte *L. casei* beide PM-Antipoden in L-Phenylalanin überführen können. Nachdem sich dann verschiedene Analoga der PM als kompetitive Antagonisten der PM, als nicht-kompetitive des Phenylalanins erwiesen, war die Funktion der PM mikrobiologisch sichergestellt. Antagonistisch-wirkende Analoga sind (geordnet nach abnehmender Wirksamkeit): D,L-Mandelsäure, p-Oxyphenylsägsäure, p-Oxybenzoësäure und vielleicht auch Phenylessigsäure. — Zu der von *Péraut und Greib* bereits vor 8 Jahren gefundenen Hemmung der Pantothensäure-Synthese durch Mandelsäure (in *B. coli*) gesellt sich nun noch ihre Hemmung gegenüber der Phenylalanin-Synthese. Mit diesem Doppelantagonismus kann ihre gute Wirkung als Harndesinfizienz zusammenhängen. Aber auch der noch unklare Wirkungsmechanismus von p-Oxybenzoësäure und ihren Estern (Nipagin, usw.) als Konservierungsmittel ist jetzt erstmals dem Verständnis nähergerückt. Denn p-Oxybenzoësäure ist nach *Davis* (J. exp. Medicine 94, 243 [1951]) kein Antagonist der p-Aminobenzoësäure (in *B. coli*), wie man auf Grund des umgekehrten Antagonismus von p-Aminobenzoësäure gegenüber p-Oxybenzoësäure hätte erwarten können¹⁾. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 77, 766 [1951]). —Mö. (427)

¹⁾ s. diese Ztschr. 64, 62 [1952].

Progen A, ein schwefel-haltiger Wachstumsfaktor für das Protozoon *Tetrahymena* gezeigt, der sich in der Leber findet, daraus allerdings meist in Form seines Sulfons isoliert wird, ist nach Untersuchungen von *J. A. Brockman jr., E. L. R. Stokstad, J. V. Pierce und Mitarbeitern* ein Disulfid der Formel



Diese „Thioctsäure“ wurde als Racemat synthetisiert:
 Furylacetol $\xrightarrow[\text{Raney-Ni}]{\text{H}_2}$ 2-Tetrahydrofuryl-propanol $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$
 2-Tetrahydrofuryl-propylchlorid $\xrightarrow[\text{HCl}]{\text{KCN}}$ 2-Tetrahydrofuryl-butter-
 säure $\xrightarrow[\text{95\% H}_3\text{PO}_4]{\text{KJ}}$ 5-Oxy-8-jod-caprylsäure und -lacton
 (Thioharnstoff (2 Mol) $\xrightarrow{34\% \text{ HBr (1.5 Mol)}}$, dann Oxydation mit KJ_3 \rightarrow Thioct-
 säure.

Die Säure wurde durch Chromatographie gereinigt und als gelbes Öl erhalten. Sie besitzt 20% Progen A-Wirksamkeit und geht bei der Oxydation mit tert-Butylperoxyd in einen zweiten biologisch aktiven Faktor, das Progen B, über. Dies gibt ein Benzyl-thiuroniumsalz, $Fp 143/44^\circ$, der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}_3$. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1868 [1952]). —J. (502)

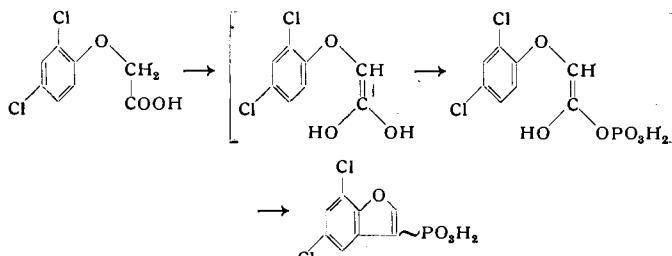
LactoflavinglucoSID, ein neues, wahrscheinlich in der Natur vorkommendes Vitamin B₂-Derivat, wurde von *Whitby* durch Einwirkung von Rattenleber-Homogenat auf Lactoflavin erhalten. Es ließ sich nach papierchromatographischer Abtrennung von Lactoflavin und allen seinen bekannten Derivaten aus Wasser oder Eisessig zur Kristallisation bringen; $Fp 247-48^\circ$, Mol-Gew. (*Rast*) = 500 ± 50 ; D-Glucose (Notatin-Methode nach Keilin und Hartree¹⁾) 95.5—97% d. Th. Durch Perjodat-Oxydation wurde die Konfiguration als die eines 5'-D-Riboflavin-D-gluco-pyranosids bewiesen. Spaltversuche mit verschiedenen Glucosidases machen α -glucosidische Bindung wahrscheinlich. Da das durch Ammoniumsulfat-Fällung gereinigte Rattenleber-Enzym nicht durch Zugabe von Glucose, wohl aber in Gegenwart von Maltose oder Glycogen reaktiviert wird, dürfte die Bildung der neuen Substanz nicht direkt, sondern durch Umglicosidierung der D-Glucose von Maltose oder Glycogen auf Lactoflavin zustande kommen. Es wird vermutet, daß LactoflavinglucoSID ein Bestandteil von Flavin X ist, einem von *Sanadi* und *Huennekens* (117. Meet. Amer. Chem. Soc. Abstr. 60 C [1950]) isolierten Flavin-Dinukleotid bisher unbekannter Konstitution. (Biochemie. J. 50, 433 [1952]). —Mö. (428)

Die Bestimmung der 17-Ketosteroide wird nach *W. Zimmermann* (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 233, 257 [1935]) mit alkalischer m-Dinitrobenzol-Lösung vorgenommen. Die violett-rote Färbung wird bei Anwendung der Reaktion auf Urin durch störende Chromogene zu einer violettbraunen überlagert. Die rechnerische Eliminierung nach der Vierordtschen Gleichung ist zwar möglich, am exaktesten ist aber die Trennung der Substanzen. Diese gelingt entweder durch Abtrennen der Ketone mit *Girards-Reagens T*, die nach dem Ausäthern in der wäßrigen Phase bleiben, oder, weit einfacher, dadurch, daß der aus den 17-Ketosteroiden entstandene Farbstoff, im Gegensatz zu den störenden Begleitern, mit Äther extrahierbar ist. Dabei verschiebt sich das Absorptions-Maximum von 530 nach 500 m μ . Nach *W. Zimmermann, H. U. Anton und D. Pontius* verfährt man folgendermaßen: 2 ml alkoholischer Harn-Extrakt werden mit 2 ml 2 proz. alkoholischer m-Dinitrobenzol-Lösung und 2 ml wäßriger Kalilauge vermischt, 90 min bei 25° gehalten und sodann der Farbstoff mit 8 ml Äther (oder Chloroform) ausgeschüttet. Die klare violette alkoholische Äther-Schicht wird im Photometer gemessen (Filter S 50, 10 mm Schicht). Die Werte sind praktisch ebenso exakt, wie die mit dem umständlichen Trennverfahren, so daß sich diese Methode zur klinischen Routinediagnostik eignet. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chemie 289, 91 [1952]). —J. (521)

Die Biosynthese des Squalens und Cholesterins untersuchten *R. G. Langdon und K. Bloch*. Radioaktive Essigsäure wird auch von der Ratte in das Dihydro-triterpen Squalen aufgenommen. Wird der so erhaltene markierte Kohlenwasserstoff an Mäuse verfüttert, findet man einen beträchtlichen Teil der Radioaktivität im Cholesterin. Es zeigte sich, daß das Squalen bei dem biologischen Aufbau des Cholesterins 10—20 mal wirksamer ist als Acetat und über dreimal wirksamer als Isovaleriansäure, die bisher als die stärkste Kohlenstoff-Quelle der Cholesterin-Synthese bekannt war. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1869 [1952]). —J. (522)

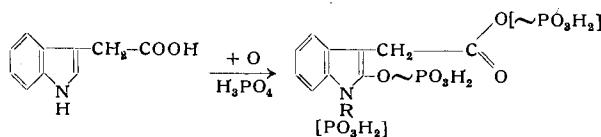
¹⁾ s. diese Ztschr. 64, 171 [1952].

Die Wirkung des Heterauxins und anderer das Wachstum von Pflanzen fördernder Substanzen führen A. Rhodes und R. de B. Ashworth auf die Bildung energiereicher Phosphat-Bindungen zurück, etwa in der Weise:



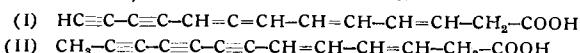
Durch diesen Mechanismus ist auch die Beobachtung zu erklären, daß die Wachstumsfaktoren, die sich von der Phenoxy-essigsäure ableiten, einen beweglichen α -Wasserstoff und eine freie Ortho-Stellung haben müssen. In Gegenwart von anorganischem Phosphat entsteht ein Phosphorsäureester, der beim Cyclisieren mit der α -Stellung eine energiereiche Bindung gibt. Bei der Indolyl-essigsäure entsteht unter gleichzeitiger Oxydation ein Enolphosphat. Die anderen möglichen energiereichen Bindungen, der N-Ester und das gemischte Anhydrid, von denen dieses das wahr-

scheinlichere ist, bilden sich vermutlich bei der Biosynthese des Heterauxins aus Tryptophan über die Indolyl-brenztraubensäure.



(Nature [London] 169, 77 [1952]). — J. (518)

Das sehr instabile Antibioticum Mycomycin, farblose Kristalle vom Fp 75° (explosive Zersetzung), $[\alpha]_D^{25} -130^\circ$, ist eine 3,5,7,8-*Trideca-tetraen-10,12-dien-säure* (I). Sie geht eine ungewöhnliche Umlagerung in alkalischer Lösung bei 27° ein, wobei durch Allen-Acetylen-Isomerisierung und Wanderung der Acetylen-Bindungen Iso-mycomycin entsteht, nach Ansicht von W. D. Calmer und I. A. Solomons eine 3,5-*Trideca-dien-7,9,11-triinsäure* (II), farblose Nadeln, Fp 140° (Zers.), optisch inaktiv. Ihr UV-Spektrum ist dem von konjugierten Triacetylenen sehr ähnlich. Bei der katalytischen Hydrierung nehmen beide Verbindungen 8 Mol Wasserstoff auf, es entsteht n-*Tridecansäure*.



(J. Amer. Chem. Soc. 74, 1870 [1952]). — J. (523)

Literatur

Eilhard Mitscherlich und sein Geschlecht, von Karl Peters. Mit einem Beitrag von R. Winderlich. Verlag C. L. Mettke u. Söhne, Jever 1951. 31 S., 18 Abb., DM 2.20.

Das kleine anspruchslose Werk, das dem Marien-Gymnasium in Jever gewidmet ist, will die Erinnerung an den großen Schüler dieser Schule wachhalten. Dabei liegt der Schwerpunkt nicht auf dem 5 Seiten umfassenden Abschnitt: „*Eilhard Mitscherlich als Forscher*“, den in geschichtlicher Skizzierung R. Winderlich verfaßt hat, sondern auf der Schilderung der Anlagen und Begabungen seines Geschlechts, aus dem *Eilhard Mitscherlich* unter zahlreichen anderen wissenschaftlich hochverdienten Gelehrten als besonders markante Persönlichkeit hervorragt. In der Kenntnis dieser Beziehungen zu Vor- und Nachfahren bringt das Werkchen manches, was bisher noch nicht allgemein bekannt geworden ist. Dagegen darf man bei seinem bescheidenem Umfang nicht erwarten, daß man eingehender über die Kompliziertheit von *Mitscherlich*s Charakter und die dadurch bedingten tieferen Ursachen von seinem Streit mit *Liebig* Näheres erfährt; lediglich die darüber von seinem Sohn *Alexander Mitscherlich* gemachten Ausführungen werden zitiert. Das ist deswegen zu bedauern, weil *Eilhard Mitscherlich* in charakterlicher Hinsicht von manchen Seiten zweifellos zu ungünstig beurteilt worden ist; die vorliegende Schrift gibt nun keine Möglichkeit zu erkennen, wie sehr hierzu seine Empfindlichkeit und manche entschuldbaren menschlichen Schwächen beigetragen haben; die Angriffe auf *Mitscherlich* werden gar nicht erwähnt. So muß es einer anderen Schrift vorbehalten bleiben, die allerdings keineswegs leicht zu verfassen sein dürfte, seinem Wesen in allen Punkten gerecht zu werden. W. Hückel [NB 542]

Lumineszenz von Flüssigkeiten und festen Körpern. Wissenschaftliche Grundlage und praktische Anwendung, von P. Pringsheim und M. Vogel. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., 1951. XIV u. 256 S., 73 Abb., DM 18.60.

Das Werk ist die ergänzte und erweiterte deutsche Ausgabe des 1943 in englischer Sprache erschienenen Buches des bekannten Forschers auf dem Gebiet der Fluoreszenz. Es sind im deutschen Schrifttum verschiedene Werke über Fluoreszenz und Lumineszenz erschienen. Trotzdem kann das vorliegende Buch seinen Platz durchaus beanspruchen. Auf verhältnismäßig kleinem Raum ist eine große Fülle von Material in souveräner Weise dargestellt. Überall merkt man den Forscher auf diesem Gebiet, der mit sicherem Griff eine glückliche Auswahl zu treffen weiß zwischen Anhäufung von Wissensstoff und Hervorhebung von solchen Ergebnissen, die wegweisend für die Zukunft sein können. Neben dem Wissenschaftler wird ganz besonders auch der Praktiker viel Nutzen aus dem Buche ziehen.

Vor allem ist sehr viel amerikanische Literatur angeführt, die in Deutschland weniger leicht zugänglich ist. Der dritte Teil, der vor allem die angewandte Lumineszenz behandelt, ist der deutschen Ausgabe neu hinzugefügt und bringt vieles, was während des Krieges in Amerika entwickelt wurde und damals als geheim behandelt wurde.

Das Buch ist sehr lebendig und lebhaft geschrieben und liest sich gut. Es stellt eine wertvolle Bereicherung des deutschen Schrifttums dar.

G. Scheibe [NB 536]

Chemische und galvanische Überzüge. Oberflächenschutz von Metallen, von H. Silman. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., 1952. 384 S., 131 Abb., Ganzln. DM 28.40.

Das Buch ist in englischer Sprache erschienen. Mit dieser Übersetzung werden uns Kenntnisse übermittelt, die wir lange Jahre haben entbehren müssen. Der Aufbau des Buches ist anders, als wir es sonst auf diesem Fachgebiet gewöhnt sind. Der Verfasser geht nämlich davon aus, daß die moderne Elektroplattierung vorwiegend als Schutz für das plattierte Metall dienen soll. Dementsprechend beginnt er mit einer recht eingehenden Besprechung der Korrosionsvorgänge. Es folgt dann eine sehr ausführliche Behandlung der Vorbereitungen für die Elektroplattierung, wie Beizen, Schleifen und Polieren. Allein diese Abschnitte nehmen fast $\frac{1}{3}$ des ganzen Buches ein. Und das mit Recht! In einem weiteren Abschnitt wird die Metallfärbung beschrieben, zu der eigenartigerweise auch die Phosphatierung gerechnet wird. Im Abschnitt Galvanotechnik werden die modernen Einrichtungen besprochen und anschließend die einzelnen Metalle. Dieser Abschnitt ist etwas stiefmütterlich behandelt worden. Hier ließe sich mehr sagen. Auch dann, wenn der Verfasser, wie er es im Vorwort sagt, dieses Buch für den Praktiker geschrieben hat und nur einen Überblick hat geben wollen. Es fällt auf, daß einige wichtige Arbeitsverfahren nur ganz kurz erwähnt werden. Das gilt für die Galvanoplastik und die Überzugsgalvanoplastik, zu der auch die Hartverchromung und die Starkvernicklung gehören, die besonders in England entwickelt worden ist. Beide Arbeitsgetriebe sind heute so wichtig, daß sie hätten ausführlicher behandelt werden können. Das Buch schließt mit einem Abschnitt über die Prüfmethoden.

Es ist zu begrüßen, daß das Buch, das auf einem beachtlichen Niveau steht, auf dem deutschen Büchermarkt erschienen ist. Der Ref. möchte aber den Wunsch und die Bitte aussprechen, daß bei solchen Übersetzungen die allzu vielen Anglizismen vermieden werden. Weiter ist es nicht notwendig, daß grundsätzlich alles übersetzt wird. Gemeint sind Ausdrücke, die schon in den deutschen Sprachgebrauch übergegangen sind, z. B. Spiegellegierung für Speculum, Elektrofärbeverfahren für Electrocolor oder Normpaket für basebox.

Es ist zu erwarten und zu wünschen, daß das Buch in den Fachkreisen großen Anklang finden wird. Johannes Fischer [NB 535]

The Chemistry of Lignin, von F. E. Brauns. Academic Press Inc., Publishers, New York, 1952. 808 S., \$ 14.50.

Das Buch stellt eine wertvolle Ergänzung des bekannten Werkes von E. Hägglund „Holzchemie“ dar, das im gleichen Verlage bereits 1951 neu erschien. F. E. Brauns ist neben H. Hibbert der Hauptrepräsentant der Lignin-Chemie in Amerika und im Verlaufe der vergangenen 20 Jahre durch zahlreiche Veröffentlichungen hervorgetreten. Die Bedeutung des Buches liegt in der