

ein, indem die Schwefelkohlenstoff-Aufnahme, die bis zu dieser Konzentration ansteigt, scharf abzufallen beginnt. Die Quellungsmaxima der Cellulose in zahlreichen Säuren, Alkalien und Salzlösungen sind an bestimmte Hydrate gebunden. Die Erforschung der Struktur dieser Lösungen, wie sie z. B. mit der Ultraspektrophotometrie möglich ist, kann neue Erkenntnisse für manche Cellulose-Reaktionen bringen.

Aussprache:

Reiff, Mannheim-Waldhof: Das Vorliegen definierter Hydrate in Lösungen kann nicht als erwiesen betrachtet werden. Vortr.: Ohne die Annahme bestimmter Assoziate können viele Vorgänge, z. B. beim Auskristallisieren, nicht erklärt werden.

H. LANG, Mannheim-Waldhof: Polymerisationsgrad und Einheitlichkeit von Holzcellulosen.

Infolge der Uneinheitlichkeit der Holzcellulosen liefern alle Molekulargewichtsbestimmungsmethoden nur Mittelwerte, die je nach der angewandten Methode verschieden sind. Aus dem Ver-

hältnis der verschiedenen Mittelwerte kann auf die Uneinheitlichkeit der Cellulosen geschlossen werden, Verteilungskurven lassen sich aber nur in Sonderfällen aus diesen Mittelwerten konstruieren. Zahlreiche Eigenschaften hängen von dem Molekulargewicht ab. Es muß aber stets geprüft werden, ob das Gewichts- oder Zahlenmittel maßgebend ist. Von letzterem hängen z. B. die Festigkeits-Eigenschaften von Folien ab. Bei Kunst- und nativen Fasern beeinflussen außer dem Molekulargewicht noch weitere Faktoren die Festigkeit.

Aussprache:

Leugering, Mannheim-Waldhof: Die Uneinheitlichkeit der Holzcellulosen kann sowohl vom Verarbeitungsprozeß herrühren wie auch in der Faser vorgebildet sein. Bandel, Kassel: Für die Verarbeitung sind Holzcellulosen mit einem höheren Anteil an Fraktionen unter DP 300 ungünstiger als solche mit geringeren niedermolekularen Anteilen. Diese Unterschiede verschwinden während der Vorreife nicht.

H. H. [VB 405]

Rundschau

Die Atomgewichte für 1952 unterscheiden sich in folgenden Elementen von den für 1949 angegebenen, wie E. Wichers vor der Atomgewichtskommission der American Chemical Society berichtet:

Aluminium	26,98	statt 26,97
Silicium	28,09	statt 28,06
Phosphor	30,975	statt 30,98
Kalium	39,10	statt 39,096
Scandium	44,96	statt 45,10
Krypton	83,80	statt 83,7
Jod	126,91	statt 126,92

Bei den nachstehenden Elementen sind die angenommenen Atomgewichte nicht völlig sicher:

Kohlenstoff	12,010	vermutlich 0,001 % zu niedrig
Stickstoff	14,008	vermutlich 0,0005 % zu hoch
Natrium	22,997	vermutlich zwischen 22,990 und 22,994
Mangan	54,93	vermutlich 0,01 % zu niedrig
Terbium	159,2	bester Wert bei 158,9
Thulium	169,4	bester Wert bei 169,0
Gold	197,2	bester Wert bei 197,0
Iridium	193,1	bester Wert bei 192,2

Die „Atomgewichte“ der künstlichen Elemente und Transurane sind:

95 Americium	243	93 Neptunium	237
85 Astatin	210	94 Plutonium	242
97 Berkelium	245	61 Prometium	145
98 Californium	246	43 Technetium	99
96 Curium	243		
87 Francium	223		

(J. Amer. Chem. Soc. 74, 2447 [1952]). — J.

(591)

Über eine neue Darstellungsweise des Kupferwasserstoffs CuH berichten E. Wiberg und W. Henle. Man versetzt eine Lösung von Kupfer(I)-jodid in Pyridin mit einer ätherischen Lösung von Lithium-aluminiumhydrid in absolutem Pyridin und läßt die blutrot gewordene Lösung 4–6 h stehen. Der nach der Gleichung $4\text{CuJ} + \text{LiAlH}_4 = \text{LiJ} + \text{AlJ}_3 + \text{CuH}$ entstehende Kupferwasserstoff wird durch Ausfällen der zentrifugierten Lösung mit Äther gewonnen. Er wird noch zwei- bis dreimal aus Pyridin-Lösung durch Äther umgefällt und ist dann rein, ein hellrotbraunes Pulver, das in Farbe, Zusammensetzung und Zersetzungstemperatur (60°) mit den entsprechenden Eigenschaften des aus wäßriger Lösung durch Reduktion von Kupfer(II)-Sulfat mit Hypophosphit oder -sulfid erhältlichen Kupferhydrid übereinstimmt, aber wasserfrei ist, so daß es Benzoylchlorid zu Benzaldehyd reduziert, während mit dem wasserhaltigen Benzoessäure entsteht. (Z. Naturforsch. 7b, 250 [1952]). — J.

(583)

Eine Methode zur Identifizierung von Ortho-, Meta- und Pyrophosphat auf Papierchromatogrammen geben T. Ando, J. Ito, S. Ishi und T. Soda an. Etwa 0,005 ml 0,1 M Lösungen der drei Phosphate werden auf Filterpapier-Streifen bei 25–30° in Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5) als Solvens chromatographiert und dann mit einer Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure besprengt. Nach dem Trocknen besprüht man mit einer Benzidin-Essigsäure-Lösung und neutralisiert in Ammoniak-Atmosphäre. Die Phosphate lassen sich leicht voneinander durch ihre Färbung und Rf-

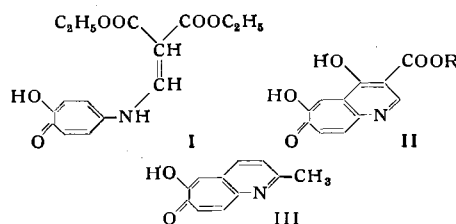
Werte unterscheiden und auch durch die farblosen Zonen, die stets zwischen ihnen entstehen:

Verbindung	R _F -Wert	Farbe
Orthophosphat	0,21	blau
Pyrophosphat	0,15	purpur-rot
Metaphosphat	0,0	blau

Arsenat und Nitrat stören die Identifizierung nicht. (Bull. Chem. Soc. Jap. 25, 78 [1952]). — J.

(588)

Heterocyclische Tropolon-Derivate, Pyridotropolone, wurden von R. Slack und C. F. Attridge dargestellt. γ -Aminotropolon kann nach dem Verfahren von Gould und Jacobs (1939) oder nach der Doebner-Millerschen Reaktion leicht in substituierte Pyrido-Verbindungen übergeführt werden. Das Amin gibt mit Äthoxy-methylenmalonestern bei 130° γ -(β' - β' -Dicarbäthoxy-vinylamino)-tropolon (I) (Fp 174°), das thermisch unter Äthanol-Abspaltung in β , γ -(3-Carbäthoxy-4-oxo-5:6-pyrido)-tropolon (II, R = C₂H₅) übergeht (87 % Ausbeute, Zers. > 260°, gelbe Prismen). Säurehydrolyse von II führt in 93 % Ausbeute zur entspr. Säure (Zers. > 280°). Ähnlich gibt γ -Aminotropolon mit Acetaldehyd in Gegenwart von HCl β , γ -(2-Methyl-5,6-pyrido)-tropolon (III, gelbe Prismen, Fp 198°; Methyläther, farblose Nadeln, Fp 175°).



(Chem. a. Ind. 1952, 471). — Ma.

(595)

Die Synthese der Sedoheptulose und damit deren endgültigen Strukturbeweis als D-Altroheptulose beschreiben M. L. Wolfson, J. M. Berkebile und A. Thompson. Das Cadmiumsalz der D-Altronsäure wurde acetyliert und das nicht kristallisierende D-Altronsäure-pentaacetat mit Thionylchlorid in das ebenfalls sirupöse Chlorid übergeführt. Durch Umsetzen mit Diazomethan erhält man 1-Diazo-1-desoxy-keto-D-althroheptulose-pentaacetat, das mit Kupferpulver in Eisessig gekocht wird: Es entsteht Keto-D-althroheptulose-hexaacetat und beim 3-stündigen Kochen mit n HCl der freie Zucker, der aus Alkohol in großen Platten kristallisiert, Fp und Misch-Fp 100–102°. Durch diese eindeutige, auf bekannten Reaktionen beruhende Darstellung ist der Zucker in guter Ausbeute erhältlich. In der Natur findet er sich in der Fettehenne Sedum und scheint in phosphorylierter Form ein frühes Produkt der Photosynthese zu sein. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 2197 [1952]). — J.

(600)

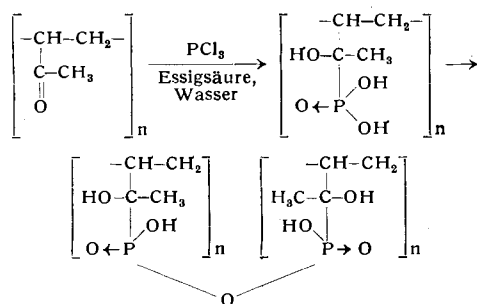
Eine neue Ausführung der Beckmannschen Umlagerung geben E. C. Horning und V. L. Stromberg an. Die Reaktion besteht in der Umwandlung von Oximen in Amide in Gegenwart wasserabspaltender Protonendonatoren. Erhitzt man 2 g des Oxims mit 60 g Polyphosphorsäure 10 min auf Temperaturen zwischen 100 und

Oxim	Produkt	Temp. °C	Ausb. %	Fp °C	Lit.-Fp
Benzophenon	Benzanilid	130	99—100	161/62	162/63
p.p'-Dimethoxyben- zophenon	Anisoylanisidin	130	91	199/203	202
Acetophenon	Acetanilid	95	97	103/06	114
p-MeO-Acetophenon	p-MeO-Acetanilid	120	99—100	122/24	127
Cyclohexanon . . .	ϵ -Caprolactam	115	89	60/62	65/68
Cyclopentanon . . .	δ -Valerolactam	130	74	31/35	39/40

(592)

(592)

(592)



(592)

(592)

(592)

(592)

(592)

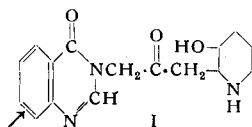
(592)

(592)

Amino-Gruppen zustandekommt. — Aus verschiedenen Gründen ist anzunehmen, daß die Reaktion unter natürlichen Bedingungen nicht auftritt, vor allem da eine Anhäufung acetylierter Aminosäuren bisher nicht beobachtet worden ist. Die Autoren vermuten vielmehr, daß KCN eine Reaktion in einem natürlichen Acetylierungs-System blockiert, wodurch die Acetylierung auf die Aminosäuren abgelenkt werden könnte. (J. biol. Chemistry 195, 779 [1952]). —Mö. (559)

Über den Wirkungsmechanismus der Wachstums hemmung durch verschiedene Lactoflavin-Analoga hat Kearny Untersuchungen begonnen. Danach wird die Phosphorylierung des Lactoflavins durch die Flavokinase der Hefe unter verschiedenen Lactoflavin-Analogen nur von Lumiflavin gehemmt. Letzteres ist also ein direkter Antagonist des Lactoflavins. Dagegen läßt sich das bakteriostatisch wirksamere Dichlorlactoflavin (s. Kuhn, Weygand u. Möller, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 1044 [1943]) mit Flavokinase sogar leichter phosphorylieren als Lactoflavin selbst. So ist anzunehmen, daß erst Dichlorlactoflavin-phosphorsäure entsteht, die dann als der eigentliche Hemmstoff wirkt, ähnlich wie der P_8 -Antagonist Desoxy-adermin erst phosphoryliert werden muß, um Pyridoxalphosphat von seinen Apofermenten zu verdrängen¹⁾. Über die spezielle Wirkung der Dichlorlactoflavin-phosphorsäure auf geeignete Flavin-Fermentsysteme liegen allerdings noch keine Befunde vor. (J. biol. Chemistry 194, 747 [1952]). —Mö. (562)

Über Isolierung und Synthese eines neuen Alkaloids mit Antimalariawirkung berichtet ein Arbeitskreis der Lederle Laboratories Division. Aus *Hydrangea*-Blättern und *Ch'ang Shan*-Wurzeln wurde ein identisches Alkaloid erhalten, das Antimalariawirkung



besitzt. Das Dichlorid hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{19}O_3N_3 \cdot 2 HCl$, Fp 223–225° Zers., $[\alpha]_D^{25} + 12,8^\circ$, freie Base Fp 137 bis 138°. Das Alkaloid hat die Konstitution eines 3-[β -Keto- γ -(3-oxy-2-piperidyl)propyl]-4-chinazolon (I) und ist mit Febrifugin aus *Dichroa febrifuga* identisch. Die Synthese der DL-Form gelang über die Zwischenverbindungen 2-Methoxy-5-carbobenzoxy-aminovaleriansäure und 1-Carbäthoxy-3-methoxy-2-piperidinessigsäure. Eine große Anzahl am Benzolkern substituierter Derivate besaß ebenfalls Antimalariaaktivität. (J. Organ. Chem. 17, 14–176 [1952]). —Ma. (581)

¹⁾ Umbreit u. Waddell, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 70, 293 [1949].

Carcinogene Kohlenwasserstoffe sind löslich in wäßrigen Buttersäure-Lösungen, während sie in Buttersäure selbst und auch in Wasser unlöslich sind. Dies führen P. Ekwall und L. Sjöblom darauf zurück, daß in den wäßrigen Buttersäure-Lösungen eine Mizellenbildung eintritt, ebenso, wie sich in Seifenlösungen oberhalb einer bestimmten kritischen Konzentration derartige Assoziationen bilden, die dann befähigt sind, wasserunlösliche Substanzen in Lösung zu halten. Da die Molekel der Buttersäure klein ist, sind auch ihre Mizellen klein und ihre lösenden Eigenschaften gering. Die kritische Konzentration der Mizellenbildung ist bei der Buttersäure 1,1 molar, was durch Messen der Fluoreszenz des Benzpyrens gefunden wurde. Auch in Milchsäure-Lösungen oberhalb 4,3 molar löst sich der Kohlenwasserstoff, und in Gegenwart von Milchsäure ist die Fähigkeit der Buttersäure, Benzpyren aufzunehmen, stark vermehrt. Ebenso wirkt Taurocholsäure bereits weit unterhalb der kritischen Konzentration. Wenn also in einen Milch- und Buttersäure enthaltenden Magen Galle gelangt, ist die Möglichkeit gegeben, daß die krebserzeugenden Kohlenwasserstoffe solubilisiert und von der Zellwand aufgenommen werden. Bekanntlich ist Magenkrebs häufig mit geringer Magenacidität vereint. (Acta. Chem. Scand. 6, 96 [1952]). —J. (589)

Serotonin, der Vasoconstrictor des Serums ist 3-Aminoäthyl-5-oxyindol. Als Hemmstoff stellten D. W. Woolley und E. Shaw eine Anzahl 5-Amino-indole, aus den nach der Fischerschen Synthese erhältlichen Nitro-indolen, dar. Der wirksamste Antimetabolit war 2-Methyl-3-äthyl-5-amino-indol, Fp 148/49°; 20 γ hoben die Wirkung von 0,2 γ Serotonin vollständig auf. Die Toxizität der Verbindungen ist gering genug, um auch am lebenden Tier den gleichen Effekt zu zeigen. Damit ist eine Grundforderung der Chemotherapie nichtinfektiöser Erkrankungen erfüllt, nämlich daß sie, falls sie auf spezifischer Überproduktion von Stoffwechselprodukten beruhen, durch ähnlich gebaute Antimetaboliten gebremst werden. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 2943 [1952]). —J. (611)

Triäthylmelamin (2,4,6-Triäthylimino-1,3,5-triazin) ist ein wirksames Cytostaticum. Es hat sich bei chronischen Leukämien bewährt. Nach 150 bis 200 mg, die Einzeldosis beträgt 5 mg, wurden in den meisten Fällen von Myelose erstaunliche Resultate erzielt, während die Erfolge bei Myeloblasten-Leukämien schlechter sind. Das Mittel wird besser vertragen als Urethan, jedoch mit außerordentlichen individuellen Schwankungen. Der Stoff wurde in Deutschland während des Krieges als Textilhilfsmittel synthetisiert und wird jetzt von Lederle und der Ciba dargestellt. (Klin. Wschr. 30, 537 [1952]). —J. (609)

Literatur

Schmelzpunkt-Tabellen organischer Verbindungen, von W. Utermark. Akademie-Verlag, Berlin, 1951. XII u. 570 S., geh. DM 60.—, geb. DM 63.—.

Der Verfasser gibt in den Tabellen, die ihren Ursprung in der praktischen Arbeit im Laboratorium haben, für 3334 Verbindungen die Schmelzpunkte von -190° bis $+507^\circ$ in sehr übersichtlicher Darstellung, die durch Angabe von Summen-, Strukturformel, Molekulargewicht, Aggregatzustand, spez. Gewicht, Siedepunkt, Beilstein-Zitat, physikalischen Konstanten und Eigenschaften, Löslichkeit, Reaktionen ergänzt werden, an. Die Angaben über Reaktionen enthalten auch die Schmelzpunkte der charakteristischen Derivate, in manchen Fällen auch Angaben über Empfindlichkeit bzw. Erfassungsgrenze. Diese Angaben würden noch gewinnen, wenn die Methoden für die Gehaltsbestimmung schlagwortartig erwähnt wären. Die Zusammenstellung häufig vorkommender Element- und Radikalbezeichnungen läßt die Bezeichnungen Mesyl, Tosyl und Trityl unerwähnt, unterrichtet aber über die Bedeutung von -Br, -J, -CH₃ und -OCH₃.

Die Aufnahme von bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen bzw. flüssigen Substanzen hält der Referent im allgemeinen für unnötig, da doch Flüssigkeiten durch Siedeanalysen viel leichter und besser zu charakterisieren sind. Die kristallisierten Derivate sind allerdings durch diese Art am leichtesten zu registrieren.

Die Originalliteratur scheint nicht immer mit der wünschenswerten Gründlichkeit herangezogen worden zu sein, wie Stichproben (Essigsäure, Pentaerythrit) zeigen. Auch fehlen z. B. Dipentaerythrit, Kupferon, Thionalid. Gerade bei organischen analytischen Reagenzien wäre zur Reinheitsprüfung die Angabe der Schmelzpunkte wichtig. Der Gebrauch der Tabellen wird

durch die von W. Schicke von der Registerabteilung des Chemischen Zentralblattes zusammengestellten Register der Trivialnamen und Formelregister sehr erleichtert.

Druck und Ausstattung sind gut. Die Anschaffung des Werkes empfiehlt sich für jedes Laboratorium, das organisch-analytisch arbeitet.

W. Prodingner [NB 560]

Internationaler Riechstoff-Kodex, herausgeg. von Arno Müller. Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1950. 3. Aufl., XII u. 377 S., geb. DM 28.—.

Dieses Werk zählt schon seit vielen Jahren zu den Standardbüchern des Riechstoff-Chemikers und Parfumeurs.

Im Abschnitt I „Synthetische Riechstoffe“ werden in nicht zu überbietender Fülle die einheitlichen Riechstoffe meist unter Angabe der chemischen Formel, einiger Konstanten, einer Geruchsbeschreibung und des Herstellers stichwortartig alphabetisch aufgeführt. Der Abschnitt II „Parfum-Basen“ bringt in alphabetischer Anordnung die meisten der zur Zeit auf dem Markt unter Phantasiebezeichnung anzutreffenden Riechstoffkomplexe unter Angabe der Hersteller-Firma nach einem Nummernverzeichnis, das 335 Firmen der ganzen Welt umfaßt.

Abschnitt III bringt in 12 Geruchsgruppen gegliedert eine alphabetische Aufstellung der Riechstoffe, Extrakte, Fixateure, Basen und natürlichen Komplexe, und im Anschluß daran eine alphabetische Zusammenstellung der für den Aufbau von Blumen- und Phantasiekomplexen verwendbaren Riechstoffe, Basen und natürlichen Komplexe. Diese Zusammenstellung ist eine Fundgrube von Anregungen beim Ausarbeiten von Kompositionen.