

Bei zweifacher Substitution am C<sub>6</sub> gelang die Bestätigung der Doppelbindungsregel am gleichen Stoff zugleich auf zweierlei Art, indem durch Abspaltung nur einer Seitenkette die Festigung des Systems unter Ausbildung einer schützend wirkenden C<sub>(6)</sub>=N<sub>(8)</sub>-Doppelbindung (Papaverin-Struktur) beobachtet wurde. Unter Stabilisierung des Ringsystems zu quartären Salzen bildeten sich Dehydro-herbine mit nur noch einer ungesättigten Seitenkette, die nicht mehr absalbar war.

Auf die gleichartig wie eine C=C-Bindung schwächend bzw. schützend wirkende C=N- bzw. C=O-Bindung (hier besonders das Zusammenwirken mehrerer C=O-Bindungen) wurde hingewiesen.

Abschließend diskutierte Vortr. eine Arbeit von Hoshina<sup>8)</sup> über

<sup>8)</sup> Chem. Ber. 85, 858 [1952].

N-Oxypropyl-indol im Sinne der Doppelbindungsregel und eigene Arbeiten über Spaltungen von Indol- und Carbazol-Derivaten<sup>7)</sup> unter dem Einfluß von Grignard-Reagenzien.

#### Aussprache:

Vortr. vertrat die Ansicht, daß die Schmidtsche Regel über die von Schmidt studierten Fälle hinaus auch auf die auflösende Wirkung von C=O-, evtl. C=N-Doppelbindungen und von aromatischen Systemen anwendbar sei, und daß die gelockerten Bindungen auch C—O, C—N- und C—H-Bindungen sein könnten. Weiterhin wurde die quantitativ unterschiedliche Wirkung der verschiedenen  $\Delta$  besprochen; aromatische Ringe zeigen einen schwächeren, aber aus einigen vom Vortr. erläuterten Beispielen eindeutig belegten Effekt.

— Es wurde diskutiert, ob auch die  $\beta$ -Oxydation der Fettsäuren als Beispiel für die Schmidtsche Regel angeführt werden dürfte, wogegen sich Widerspruch erhob.

A. [VB 450]

## Rundschau

**Cheralit, ein neues radioaktives Mineral**, fanden S. H. U. Bowie und J. E. T. Horne. Cheralit ist dunkelgrün und mit Monacit verwandt. Es ist sehr reich an Thorium (31 % ThO<sub>3</sub>) und an Uran (4 % UO<sub>2</sub>). Die Benennung erfolgte nach dem alten Namen des Staates Travancore, Chera (Südindien). Die Lager sind klein. (Chem. & Ind. 1953, 109). — Ma. (821)

Eine radioaktive Aerosolwolke wurde am 16. 10. 1951 in Helena im Staate Montana (USA) beobachtet. Übereinstimmend mit Strömungsangaben von Wetterkarten konnte die Wolke bereits am 18. 10. 1951 in Freiburg/Brs. beobachtet werden. Bei entsprechenden Luftverhältnissen können also große Mengen radioaktiver Substanzen aus Atombombenexplosionen relativ konzentriert 1000 km und weiter transportiert werden. Man sollte daher erwägen, ob nicht eine laufende Überwachung der Atmosphäre auch bei uns (in USA schon der Fall) ratsam ist. In der Stadt Helena betrug z. B. die mit dem Regen am 5. 6. 1952 niedergegangene Radioaktivität 1 Kilocurie. Die Schuhe der Bevölkerung ergaben für die  $\gamma$ -Strahlen eine Bestrahlung von 1,5 Milliröntgen pro Stunde, also eine der üblichen Toleranzdosis schon nahe kommende Strahlung. Es sei in diesem Zusammenhang auch verwiesen auf die Notizen dieser Zeitschrift: 64, 117, 489 [1952]. (Naturwiss. 40, 54 [1953]). — Ro. (811)

Die Zündfähigkeit von Sprengstoffen durch Elektronenblitze untersuchten J. Berchtold und J. Eggert. Es hat sich gezeigt, daß, etwa beim Jodstickstoff, die Zersetzung vorwiegend durch thermische Effekte verursacht wird, photochemische dagegen zurücktreten. Die Substanzen wurden in 6 cm Entfernung vor eine mit Reflektor versehene Photo-Elektronenblitzapparatur (Xenon gefüllte Röhre) gebracht. Untersucht wurden (zur Explosion notwendige Energie in Wsec): NH<sub>3</sub>NJ (18), Ag<sub>3</sub>N (23), Cu<sub>2</sub>C<sub>2</sub> (69), Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub> (90), HgC<sub>2</sub> (180), Hg(ONC)<sub>2</sub> (200), Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (240), Ag(ONC) (250), AgN<sub>3</sub> (300), Hg(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (300), Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Hg<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (> 300). (Naturwiss. 40, 55 [1953]). — Bo. (812)

Über die Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen besteht eine ziemlich umfangreiche, aber verstreute Literatur. R. Belcher, D. Gibbons und A. Sykes haben die bekannten Methoden für folgende Elemente gesammelt und kurz besprochen: Na, K, Li, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Sr, B, Tl, Si, Ge, Sb, Bi, Sn, Pb, Se, Te, Ag, Au, Os, Pt, Cu, Cd, Zn, Hg, V, Cr, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Re, Ti, Zr, U. 172 Literaturzitate sind angeführt. (Mikrochemie 40, 76—101 [1952]). — Bd. (787)

Die Trennung des Aluminiums vom Eisen mit Thioglykolsäure wird von R. A. Hummel und E. B. Sandell nachgeprüft. Sie finden, daß aus Lösungen, die bis zu 0,12 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,25 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je 200 ml enthalten, und die mit 3—5 g NH<sub>4</sub>Cl und 3 ml (für mehr als 0,15 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 ml) 80proz. Thioglykolsäure versetzt wurden, Aluminium in der üblichen Weise mit NH<sub>3</sub> gefällt und so vom Eisen getrennt werden kann. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn Eisen vor der NH<sub>3</sub>-Fällung des Aluminiums mit Sulfit reduziert, möglichst schnell gearbeitet und der Niederschlag umgefällt wird. Mangan bleibt, wenigstens bei kleinen Mengen, quantitativ beim Eisen, Titan fällt quantitativ mit Aluminium, Phosphorsäure ebenfalls, wenn Aluminium im Überschuß vorhanden ist. Aus der Lösung des NH<sub>3</sub>-Niederschlags kann Aluminium bei Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Oxin von Titan oder Phosphorsäure getrennt werden, jedoch nicht, wenn Titan und Phosphorsäure gleichzeitig vorhanden sind. Die Zahlen der Beleganalysen liegen innerhalb der Wägegenauigkeit. (Analyst. Chim. Acta 7, 308—312 [1952]). — Bd. (788)

Zur kolorimetrischen Bestimmung von Antimon schlagen B. Figgis und N. A. Gibson Triphenylmethyl-arsoniumjodid vor, das mit Antimon eine orangerote, in Wasser schwer lösliche Verbindung bildet, die sich mit organischen Lösungsmitteln extrahieren läßt. 5 ml der mindestens 2n salzsauren Probelösung, die 50—500 µg Sb enthalten sollen, werden mit je 5 ml der Reagenslösungen A und B versetzt (Lösung A: 1 g Triphenylmethyl-arsoniumjodid + 2 g Natriumhypophosphit mit Wasser zu 100 ml gelöst; Lösung B: 1 g Kaliumjodid und 2 g Natriumhypophosphit in 6 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 100 ml gelöst). Durch 3 maliges Ausschütteln mit je 5 ml o-Dichlorbenzol wird das gebildete Triphenylmethyl-arsoniumtetrajodo-antimonat (III) extrahiert. Die Extrakte werden durch eine Fritte in einen 25 ml Meßkolben gesaugt. Nach Auffüllen wird im blauvioletten Licht gegen eine in gleicher Weise hergestellte Blindlösung kolorimetriert. (Analyst. Chim. Acta 7, 313—318 [1952]). — Bd. (791)

Die Korrosion von Eisen und Stahl durch wäßrige Schwefelsuspensionen untersuchten T. W. Farrer und F. Wormwell. Mit Hilfe 5 proz. Bentonitauspensionen hergestellte S-Dispersionen (stabile thixotrope Suspensionen) bewirkten bei einer S-Konzentration von 20 % und einer Temperatur von 30° innerhalb 6 Tagen an Guß- und Schmiedeeisen eine Korrosion von 400 mg/dm<sup>2</sup>/Tag. Das Eisen wird durch Bildung einer Mischung von FeS und Eisen(II)-(III)-oxyd mit einer leichtentfernbaren, lockeren Schicht überzogen. Unterhalb 5 % Schwefel ist die Korrosionsgeschwindigkeit sehr klein. Bei allen S-Konzentrationen geht der Korrosion eine etwa 5-stündige Induktionsperiode voraus. Bei 0 °C ist die Korrosionsgeschwindigkeit sehr gering. Sie nimmt oberhalb dieser Temperatur bis 55° linear zu. S stimuliert den Korrosionsprozeß hauptsächlich durch Verminderung der kathodischen Polarisation, wodurch eine hohe Korrosionsgeschwindigkeit bei einem relativ positiven Potential ermöglicht wird. Der kathodische Prozeß ist möglicherweise von einer Reduktion des S zu S<sup>2-</sup>-Ion begleitet. Mit 50 % S ließ sich keine Tendenz zur Ausbildung einer anodischen Polarisation feststellen. Die Auffindung des Korrosionsprozesses durch S wurde zur Entwicklung einer Ätzmethode von Eisen und Stahl ausgenutzt. Sie bietet gegenüber der Verwendung von Säuren Vorteile. (Chem. & Ind. 1953, 106). — Ma. (822)

Zur Bestimmung des Schwefels in hoch Zementit-haltigen Eisensorten nach dem Entwicklungsverfahren verwendet O. Horak als Zersetzungssäure Phosphorsäure (D = 1,43); die bei der Zersetzung solcher Proben mit Salz- oder Bromwasserstoffssäure auftretenden Minderbefunde an S werden dadurch vermieden. Der Anteil des gebildeten Dimethylsulfids ist so gering, daß er für gewöhnliche Ansprüche zu vernachlässigen ist. Zur Analyse wird die Probe in einem Quarzkolben mit der Phosphorsäure erhitzt, bis das Ölbäder eine Temperatur von 320—340 °C hat und  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  h bei dieser Temperatur gehalten. Das entwickelte H<sub>2</sub>S wird wie üblich nach Auflangen in Cd-acetat-Lösung jodometrisch bestimmt. (Z. analyt. Chemie 137, 245 [1952]). — Bd. (792)

Derivate des unbekannten Pyrosulfamids stellten E. Hayeck, A. Engelbrecht und F. Wagner her. Bei der Umsetzung von Pyrosulfurylchlorid mit NH<sub>3</sub> in Benzol entsteht nach 1) in 90 % Ausbeute das Diammoniumsalz des Pyrosulfamids, des Diamids der Dischwefelsäure: hygroscopic, farblose Kristalle (Fp 264—266°, geringe Zers.), in Alkohol und Äther sehr wenig löslich. Das Pyrosulfamid stellt eine ziemlich starke zweibasische Säure dar. Es ist frei unbeständig. Die Hydrolyse des Diammoniumsalzes

führt nach 2) und 3) in neutraler Lösung zu  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  und Ammonium-amidosulfonat.

- 1)  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + 6 \text{NH}_4 = 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{S}_2\text{O}_4(\text{NH})_2(\text{NH}_4)_2$
- 2)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4(\text{NH})_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4(\text{NH}) + \text{NH}_4$
- 3)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4(\text{NH}) + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{SO}_4\text{NH}_4 + \text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

Aus dem Ammonsalz wurden das schwerlösliche Ag-Salz,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{NH})_2$ , und Ba-Salz,  $\text{BaS}_2\text{O}_5(\text{NH})_2$ , erhalten. Aus  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  und Anilin entstand N,N'-Diphenyl-pyrosulfamid, Fp 205°, aus dem Ag-Salz und Acetylchlorid N,N'-Diacyl-pyrosulfamid, Fp 141°. (Mh. Chemie 83, 939 [1952]). —Ma. (795)

**Die Synthese von Perfluoralkyl-nitroso-Verbindungen** gelang in reiner Form erstmals J. Banus. Die Tatsache, daß bei Bestrahlung von Fluorkohlenstoff-jodid ein Trifluor-C-Radikal gebildet wird, bietet eine Möglichkeit zur Darstellung von Perfluoralkyl-nitroso-Verbindungen, die, im Gegensatz zu den Alkynitroso-Verbindungen, nicht dimerisieren. Perfluor-1-nitrosopropan  $\text{C}_3\text{F}_7\text{NO}$ , wird durch Bestrahlung einer Gasmischung von Perfluor-n-propyljodid und NO (geringer Überschuß) in einem Quarzkolben, etwas unterhalb Atmosphärendruck, mit UV-Licht (Hg-Lampe) und in Gegenwart von Hg zum Auffangen des freiwerdenden Jods erhalten. Die schwierige Reinigung gelingt durch wiederholte Fraktionierung (Rückflußtemperatur  $-78,5^\circ$ ). Die reine Nitroso-Verbindung (Ausbeute 80 %) bildet ein grünlich tiefblaues Gas,  $K_p -14,5^\circ$ , Fp  $-151^\circ$ . Die flüssige Verbindung ist tiefblau, die feste violett; latente Verdampfungswärme 7,270 cal, Trouton-Konstante 28. Das Spektrum zeigt eine schwache Absorptionsbande bei 6840 Å,  $\epsilon_{\text{max}} 19,0$ , während bei 2400 Å eine intensive Absorption beginnt. Die magnetischen (Flüssigkeit diamagnetisch) und optischen Eigenschaften sprechen für die Formulierung von  $\text{C}_3\text{F}_7\text{NO}$  als Nitroso-Verbindung. Perfluoralkyl-nitroso-Verbindungen werden leicht oxydiert und von Alkalien vollständig absorbiert. (Nature [London] 171, 173 [1953]). —Ma. (817)

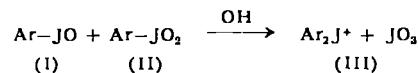
**Spezifische Adsorbentien** stellte F. H. Dickey (Proc. Natl. Acad. Sci. 35, 227 [1949]) durch Ausfällen von Kieselgel aus Wasserglas mit verdünnter Salzsäure in Gegenwart eines Farbstoffes mit gestreckter Molekel her, für den die Kolonne dann besondere Adsorptionskraft besitzt. S. A. Bernhard prüfte diese Methode nach und fand, daß die Farbstoffe ein kationisches Zentrum haben müssen um spezifisch adsorbiert zu werden, und daß die Adsorption von der sterischen Konstitution abhängt. Neben Methylorange und Äthylorange wurde noch p-Diaminomethyl-p'-sulfamino-diazobenzol geprüft. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 4946 [1952]). —J. (784)

**Eine neue Methode zur Darstellung von  $\alpha$ -Bromacetalen** geben G. Darsens und M. Meyer an. Die Bromierung von Acetalen durch Einwirkung von Brom oder die Darstellung von Bromacetalen durch Bromierung der Aldehyde und anschließende Acetalisierung geben schlechte Ausbeuten. Die Reaktion verläuft jedoch glatt und mit guter Ausbeute, wenn die Bromierung des Aldehyds, z. B. von Paraldehyd, in einer Lösung von Peroxyd-haltigem Äther im Licht vorgenommen wird. Sie verläuft bereits bei  $-10^\circ$ , zuerst langsam, dann rasch. Die Acetalisierung gelingt anschließend in üblicher Weise durch Zugabe von absolutem Alkohol und Stehenlassen bei Raumtemperatur (Ausbeute ca. 85 %). Nach der gleichen Methode, wobei Peroxyde die Reaktion katalysieren, lassen sich das Dibromacetal und die  $\alpha$ -Bromacetale der anderen aliphatischen Aldehyde, wie Valeraldehyd, Önanthol, herstellen. (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 236, 292 [1953]). —Ma. (818)

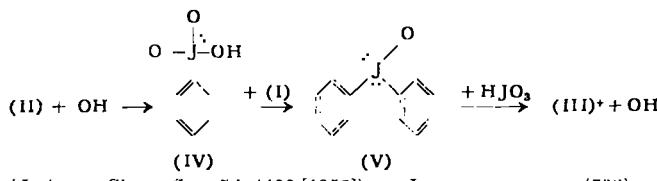
**Die Verwendung des Formyl-Restes als schützende Gruppe bei der Peptid-Synthese** empfiehlt S. G. Waley. Da die Verwendung der Carbobenzyloxy-Gruppe zum Schutz der Aminogruppe manchmal zu Nebenreaktionen Anlaß gibt, ferner zur Darstellung basischer Peptide häufig  $\alpha$ - und  $\omega$ -ständige Amino-Gruppen zweckmäßig durch verschiedene Acylreste geschützt werden, wurde die Einführung des Formyl-Restes untersucht. N-Formyl-amino-säuren und -peptide sind leicht durch kalte, verd. alkoholische Salzsäure spaltbar, ohne daß in den geprüften Fällen Hydrolyse einer Peptid-Bindung eintrat. Die Methanolyse von Formyl-valinester oder Formyl-leucinmethylester gelang in ca. 40 min, die von Formyl-glycinmethylester in ca. 60 min bei Verwendung mol. methanolischer HCl-Lösung. Für die Synthese von Peptiden wurden Benzylester vorgezogen und zur Hydrolyse benzylalkoholische HCl angewandt. Aus Tyrosin und Ameisensäure durch Zusatz von Acetanhydrid erhaltenes N-Formyl-tyrosin wurde nach O-Acetylierung und Kondensation mit N- $\epsilon$ -Carbobenzyl-oxyglycinbenzylester in O-Acetyl-N-formyl-L-tyrosyl- $\epsilon$ -carbobenzylxy-L-glycinbenzylester und dieser mit 0,5 n HCl (48 h) in L-Tyrosyl- $\epsilon$ -carbobenzylxy-L-lysinsalz übergeführt, und

dieses schließlich zu L-Tyrosyl-L-lysin katalytisch reduziert. Analog gelang die Darstellung von L-Tyrosyl-L-leucin und Glycyl-L-leucin. Die Ausbeuten waren gut. (Chem. & Ind. 1953, 107). —Ma. (823)

**Der Mechanismus der Meyer-Hartmann-Reaktion**, der Bildung von Diaryl-jodonium-jodat (III) aus Aryl-jodoso-(I) und Aryl-jodoxo-(II) Verbindungen in Gegenwart von Alkalien wurde von A. A. Bothner-By und E. W. Vaughan jr. mit Hilfe von radioaktivem  $^{131}\text{J}$  untersucht.



Die gesamte Aktivität befindet sich im Kation von (III). Aus (II) entsteht mit Alkalien das Anion (IV) ( $p_{\text{Ka}} \sim 11$ ), das jedoch instabil ist und sich an das Elektronen-Paar einer Jodoso-Gruppe anlagert. Dabei entsteht das Anion (V), das durch Hydrolyse (III) ergibt. Dieser Mechanismus erklärt auch die Bildung von p-Nitrophenylazid bei der Reaktion von p-Nitro-jodoxy-benzol mit Stickstoffwasserstoffsäure.



(J. Amer. Chem. Soc. 74, 4400 [1952]). —J. (794)

**Eine empfindliche, spezifische Bestimmungsmethode für Gamma-Rückstände** entwickelte W. F. Phillips bei der Beech-Nut Packing Co. Die Benzolhexachlorid-Rückstände werden mit überschüssigem Anilin am Rückfluß gekocht, dann mit Vanadinpentoxyd in 50 proz. Schwefelsäure zu einer violetten Lösung oxydiert. Die Intensität der Färbung wird colorimetrisch bestimmt. (Chem. Week 72, Nr. 5, 28 [1953]). —Ma. (820)

**Eine neue Synthese von Aroylacrylsäuren** beschreiben M. Goldmann und E. I. Becker. 2-Naphthyl-glyoxal-monohydrat, Malonsäure und Pyridin werden bei Raumtemperatur ca. 22 h gerührt, wobei  $\text{CO}_2$ -Entwicklung eintritt und sich (2-Naphthoyl)-acrylsäure (Fp 164—166°) nach:



bildet (Ausbeute 12 %). Die neue Kondensationsmethode ist besonders zur Synthese negativ substituierter Aroylacrylsäuren geeignet, wobei bessere Ausbeuten als in dem angeführten Beispiel erzielt werden, z. B. von  $\beta$ -(4-Nitrobenzoyl)-acrylsäure, die nach Friedel-Crafts nicht zu erhalten ist. (Nature [London] 170, 35 [1952]). —Ma. (796)

**Einen wesentlichen Fortschritt in der Konstitutionsaufklärung von Vitamin B<sub>12</sub>** erzielten Karrer und Mitarbeiter. Das mit Butanol-Salzsäure erhaltene Hydrolysenprodukt von B<sub>12</sub>, das frei von den bisher bekannten Bausteinen, Phosphorsäure,  $\beta$ -Aminopropanol und 5,6-Dimethyl-1- $\alpha$ -n-ribosylbenzimidazol war, konnte durch erschöpfende Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  bei  $50^\circ\text{C}$  u. a. in ein kompliziertes Gemisch organischer Säuren gespalten werden, die durch Chromatographie an Aluminiumoxyd und Bariumsulfat voneinander getrennt wurden. 9 Säuren ließen sich rein (kristallin) gewinnen, 5 davon wurden identifiziert, als Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure und Dimethylmalonsäure. Da das Auftreten solcher Säuren charakteristisch für den oxydativen Abbau von Terpenen, Camphern und Ionon-Derivaten ist, muß also ein nicht zu kleiner Teil des noch unbekannten Rests der B<sub>12</sub>-Molekel, wie diese, aus Isopren-Resten aufgebaut sein. (Helv. Chim. Acta 36, 65 [1953]). —Mö. (816)

**Rubromycin, ein rotes Antibioticum**, aus der neuen Actinomyces-Art *Streptomyces collinus* (Lindenbein und Olfermann) wurde von Brockmann und Renneberg nach Anreicherung durch fraktionierte Verteilung und Chromatographie kristallisiert erhalten. Über seine chemische Natur ist noch wenig bekannt, doch enthält es nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, also keinen Stickstoff. Auffallend ist weiterhin seine geringe Löslichkeit in Wasser. Es hemmt vor allem das Wachstum von Streptokokken, Diphtheriebakterien und *B. subtilis* (1:800000), weniger von Staphylokokken und Enterokokken (1:100000), noch weniger von Typhus- und Coli-Bakterien (1:10000). In Abwesenheit von Serum ist es 30- bis 200-mal aktiver. (Naturwiss. 40, 59 [1953]). —Mö. (814)

**Einfache Analoge des Chloromycetins als neue Klasse von Verbindungen mit Antivirus-Aktivität** wurden von *A. Phillips* bei den *Wellcome Research Labors* entwickelt. Eine Anzahl von Phenyläthylamin-Derivaten mit funktionellen Gruppen, wie sie in der Chloromycetin-Molekel enthalten sind (aromatische Nitro-Gruppe, Dichloracetyl-Gruppe), zeigten gegenüber *Rift Valley Fever-Virus* eine gewisse Wirkung. Eine gleichmäßig beständige Wirkung besaß gegenüber diesem Erreger besonders N-(2,5-Dimethoxy-4-nitrophenäthyl)-dichloracetamid. (Chem. Week 72, Nr. 3, 38 [1953]). — Ma. (819)

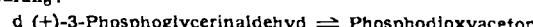
**Über die Wirkungsweise von Iso-Nicotinsäurehydrazid<sup>1)</sup>** gewannen *Yoneda, Kato und Okajima* neue Erkenntnisse. Bei der Indol-Bildung aus Tryptophan, sowie der Decarboxylierung verschiedener Aminosäuren durch *B. coli*, Enzymreaktionen, bei denen Pyridoxalphosphat als Coferment wirkt, erwies es sich als kompetitiver Antagonist des Pyridoxins. Dieser Antagonismus erscheint auf Grund der Konstitution des Hydrazids nicht unerwartet, obwohl ein solcher gegenüber der näher verwandten Nicotinsäure nicht besteht. Der Wirkungsmechanismus kann allerdings nicht allein auf dem Verhalten gegenüber Pyridoxin beruhen, denn letzteres vermag Fleischextrakt, der die Wachstumshemmung von *B. coli* durch Iso-Nicotinsäurehydrazid weitgehend aufhebt, nur teilweise zu ersetzen. (Nature [London] 170, 803 [1952]). — Mö. (786)

**Plz-Tyrosinase inaktiviert verschiedene Proteine**, wie Invertase, Pepsin, Trypsin, Insulin. *J. W. Sizer* fand, daß auch Thrombin gehemmt wird und Fibrinogen so modifiziert, daß es amorph und nicht fähig koaguliert. Im gesamten Gerinnungs-System bewirkt es in vitro und in vivo eine erhebliche Verlängerung der Blutungszeit nach ein bis anderthalb-stündiger Einwirkung. Der Effekt hält 8 bis 24 h an. Nach mehrmaliger Injektion werden immunisierende und inaktivierende Antikörper gegen die Tyrosinase gebildet. (Science [New York] 116, 275 [1952]). — J. (740)

**Kristallisierte Triosephosphat-Isomerase** wurde erstmalig von *Meyer-Arendt, Beisenherz und Bücher* aus Kalbfleisch in Form rechteckiger Prismen isoliert. Ihre Reindarstellung war zwar wiederholt, aber bisher erfolglos versucht worden. Sie gelingt jetzt einfach in nur wenigen Schritten: fraktionierte Aceton-Fällung, Sättigung mit 70—80 % Ammonsulfat und Waschen des entstehenden Sediments mit Ammonsulfat. Das von *Meyerhof* und

<sup>1)</sup> Über Iso-Nicotinsäurehydrazid als Chemothapeuticum gegen Tuberkulose, s. diese Ztschr. 64, 205 [1952].

**Kießling** bereits 1935 entdeckte Ferment katalysiert bekanntlich eine Teilreaktion der Glykolyse, und zwar die gegenseitige Umwandlung:



Seine katalytische Wirksamkeit beträgt bei 26 °C 945000 (Mole/min/10<sup>6</sup> g Fermentprotein), so daß es zu den wirksamsten Fermenten überhaupt gehört. (Naturwiss. 40, 59 [1953]). — Mö. (813)

**Die kolorimetrische Bestimmung herzwirksamer Genine** an Stelle der umständlichen biologischen Wertbestimmungs-Methoden ist ein dringendes Problem. *St. Goldschmidt* und Mitarbeiter entwickelten ein chemisches Strophanthin-Bestimmungsverfahren, das auf der Gelbfärbung bei Zugabe von Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung des Genins entsteht. Die Reaktion ist für diesen spezifisch, die Extinktion wird von der Zucker-Komponenten beeinflußt. Die Färbung bleibt etwa 1 h unverändert, das *Lambert-Beersche* Gesetz wird im Bereich von 0,5 bis 70 γ/ml k-Strophanthin befolgt. Man läßt 4 ml der Strophanthin-Lösung zu 6,5 ml reiner konz. Schwefelsäure unter Kühlung in ein Quarzkölbchen tropfen und 45 min bei Raumtemperatur stehen. So dann bringt man auf 20 °C und photometriert gegen in gleicher Weise hergestellte Blind- und Standard-Lösung. — Digitoxin weist *E. L. Pratt* spezifisch durch die blau-rote Färbung nach, die beim Zugeben von 3,5-Dinitrobenzoësäure (I) und Benzyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd (II) entsteht. Das Farbmaximum liegt bei 550 mμ, und die Absorbanz ist der Digitoxin-Menge zwischen 50 und 1000 γ proportional. Die Lösung der Probe in 5 ml wäßrigem Äthanol (1:1) wird mit 2 ml 1 proz. alkoholischer Lösung von (I) und 2 ml 40 proz. wäßriger Lösung von (II) versetzt. Man mischt und kolorimetriert die haltbare Färbung. Die Methode eignet sich auch zur Wertbestimmung von Drogen, die man mit 95 proz. Alkohol extrahiert. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 290, 106 [1952]; Analyt. Chemistry 24, 1325 [1952]). — J. (801)

**Die Antimalaria-Wirksamkeit von 2,4-Dioxybenzoësäure und ihren Derivaten** erkannten *Moore, Doub und Thompson*. 2,4-Dioxybenzoësäure, Resorcylsäure, hat gegenüber einigen Formen der Malaria bei Versuchstieren nahezu die Wirksamkeit von Chinin. Fast ebenso wirksam war 3-Amino-β-resorcylsäure. Wenn auch Resorcylsäure beim Vergleich der Dosis weniger wirksam als die bekannten Antimalariamittel ist, so ergeben sich doch neue Anregungen für die chemische Forschung auf diesem Gebiete. (Chemical Week 70, Nr. 15, 26 [1952]). — Ma. (797)

## Literatur

**Lehrbuch der chemischen Technologie.** Herausgegeben von *Ost-Rassow*, Johann Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig. 24., neu bearb. Aufl., 1259 S., 453 Abb., 15 Taf., DM 29.70.

In dem Bestreben, das klassische Standardlehrbuch der chemischen Technologie dem fortschreitenden Stand der chemischen Industrie entsprechend zu erweitern, hat *Berthold Rassow*, der das Werk seit 12 Jahren ergänzend herausgibt, in steigendem Maße Fachleute der einzelnen Sparten zur Mitarbeit herangezogen, deren Zahl bei der 24. Auflage auf 34 gestiegen ist. Das Werk, das nun in einem Umfang von 1259 Seiten vorliegt, kann nicht mehr als Lehrbuch angesehen werden.

Dem Problem der steigenden Stoff-Fülle stehen nicht nur die Buchautoren gegenüber, sondern in noch größerem Maße die Studenten. Für Technologie — in der Regel ein Nebenfach — steht dem Studierenden heute nicht mehr Zeit als früher zur Verfügung, sondern eher weniger. Wenn die Gesamtausbildung geordnet bleiben soll, sind daher heute an ein Lehrbuch höhere Ansprüche zu stellen. Welches sind diese Ansprüche?

1) Logischer Aufbau des Werkes mit einer Gliederung, die vom Einfachen zum Schwierigen fortschreitet. — 2) Scharfe Herausarbeitung des Wesentlichen, Ausmerzen jeden Ballastes. — 3) Vertiefung des Verständnisses durch anschauliche Apparate und Fließbilder, sowie durch Rechenaufgaben und Beispiele, die aus der Praxis gegriffen sind. — 4) Ein technologisches Lehrbuch soll dem Studierenden das wirtschaftliche Denken nahebringen, mit dem er während seines sonstigen Studiums nur wenig in Berührung kommt. Es soll schließlich ein Überblick über den modernen Stand der Technik gegeben werden.

Bei dem neuen *Ost-Rassow* hat die Tradition des bekannten Werkes so schwer gewogen, daß diese Aufgabenstellung völlig verfehlt wurde. Schon in der Einleitung liest man die überraschenden Sätze, daß „der junge Doktor beim Eintritt in die Praxis nicht

selten die Wissenschaft überschätzt“, daß „durch Wissenschaft selten eine neue Industrie geschaffen wurde“.

Die Einteilung des alten *Ost* wurde beibehalten und in folgenden Kapitelüberschriften zusammengefaßt:

Wärmeerzeugung — Brennstoffveredelung — Kälteerzeugung — Technologie des Wassers — Anorganische Schwerindustrie — Industrie der plastischen anorganischen Massen — Explosivstoffe — Industrien der Nahrungs- und Genussmittel — Hochmolekulare organische Stoffe — Farbstoffe.

Die gesamte Acetylen-Chemie findet man in dem Unterabschnitt „Stadtgas“ des Kapitels „Brennstoffveredelung“ auf 2 Seiten abgehandelt; dabei kein einziges Apparatur- oder Fließschema eines modernen Verfahrens. Die Chemie der Essigsäure findet man nur bei den Nebenprodukten der Holzverkohlung. Bei der Holzverkohlung selber ist der Meiler (wie die Holzstubbens um den „Quandel“ gelegt werden) am ausführlichsten geschildert. Die Chemie der Aliphaten ist wieder auf 2 Seiten ohne Abbildung beschränkt. Bei der Schwefelkiesabrostung ist dem Stückkiesofen und dem Etagenofen gleicher Raum gewidmet, und es folgt der lapidare Satz „neuerdings (!) benutzt man auch Drehrohröfen zum Abrösten von Kiesen“, womit das Kapitel über die Röstöfen für Eisenkies abgeschlossen ist. Liebevolle Ausführlichkeit ist dem Kapitel „Industrien der Nahrungs- und Genussmittel“ gewidmet. Dort stehen Sätze, die jedes Studentenherz erfreuen werden, daß „der halb vergorene Wein als „Federweißer“ anfangs November gern getrunken wird“, daß „das Bier zu keiner Zeit der menschlichen Entwicklung ein Kunstprodukt gewesen ist, sondern zu aller Zeit und auch heute noch ein Naturzeugnis“, daß „es bei den Sumerern bereits ein Kultusgetränk war“, daß „das Flaschenbier die Häuslichkeit fördert“, daß „der Alkohol der Branntweine mit 20—50 % ein Nervengift ist, er wirkt zunächst anregend, wird bald unentbehrlich und führt schließlich