

Ein Membranakkumulator beschreibt *G. Manecke*. Der Akkumulator besteht aus einer Reihe mit Elektrolyt gefüllter Zellen, die durch Ionenaustauschermembranen voneinander getrennt sind. Hierbei werden abwechselnd Anionen- und Kationenaustauscher verwendet. Da diese jeweils nur Ionen eines Vorzeichens durchlassen, verarmt bei Stromdurchgang (= Aufladung) jede zweite Zelle an Elektrolyt, der in den dazwischen liegenden angereichert wird. Es bilden sich Membranpotentiale aus, deren Summe die Klemmenspannung bildet. Bei der Entladung erfolgt Konzentrationsausgleich, die Spannung sinkt kontinuierlich ab. Diffusionspotentiale innerhalb des Systems vermindern die Stromausbeute. (Z. physik. Chem. 201, 1 [1952]). (Ein der Aufladung entsprechender Vorgang in einer prinzipiell gleichen Anordnung wird zur elektrodialytischen Entsalzung von Meerwasser benutzt; vgl. diese Ztschr. 65, 110 [1953]). —He. (909)

Absorption anorganischer Molekeln durch Ionenaustauscher aus organischen Lösungsmitteln beobachteten *L. I. Katzin* und *E. Gebert*. Chlorwasserstoff und verschiedene Chloride und Nitrate werden von der Chlorid- bzw. Nitrat-Form eines lufttrockenen Ionenaustauschers (Dowex A 1) aus Aceton-Lösung aufgenommen. Ein Ionenaustausch findet dabei nicht statt. Die Absorption ist aus verd. Lösungen vielfach fast quantitativ, erreicht jedoch mit wachsender Konzentration einen Sättigungswert, dessen Höhe in einigen Fällen vom Gesamtwassergehalt des Systems abhängt. (J. Amer. chem. Soc. 75, 801 [1953]). —He. (912)

Über „Ion Exclusion“, ein neues Verfahren zur Trennung Elektrolyt/Nichtelektrolyt in Ionenaustauscher-Säulen, das keine Regenerierung erfordert, berichten ausführlich *R. M. Wheaton* und *W. C. Baumann*. Während Nichtelektrolyte vom Austauscher absorbiert werden, bleiben Elektrolyte auf Grund des Donnan-Gleichgewichts praktisch ausgeschlossen und erscheinen daher zuerst im Ablauf. Der absorbierte Nichtelektrolyt wird anschließend mit Wasser eluiert. Ausbau zu halbkontinuierlichem Verfahren ist möglich. Es können auch starke von schwachen Elektrolyten getrennt werden (z. B. Trichloressigsäure/Essigsäure). Die Trennung wird begünstigt durch hohe Kapazität und kleine Korngröße des Austauschers, langsame Strömungsgeschwindigkeit, hohe Austauschgeschwindigkeit und geringe Konzentration in der Lösung. (Ind. Engng. Chem. 45, 228 [1953]). —He. (908)

Eine einfache, höchstempfindliche Meßmethode für ^{14}C beschreiben *G. Rohringer* und *E. Broda*. Der radioaktive Kohlenstoff wird gemessen als $^{14}\text{CO}_2$ im Gaszählrohr unter einem Druck von 40 cm Hg. Bei Drucken über 10 cm Hg kann auf Beimischung von Argon/Alkohol verzichtet werden. Reines CO_2 ergibt allerdings keine selbstlöschende Füllung. Die Löschung geschieht daher durch einen Neher-Pickering-Kreis. Einsatz- und Arbeitsspannung steigen mit wachsendem Druck bis über 4000 V. Die beschriebene Methode ist um zwei Größenordnungen empfindlicher als die Messung als BaCO_3 mit Fensterzählrohr, erfaßt werden noch $3 \cdot 10^{-9}$ C/Mol. (Z. Naturforsch. 8b, 159 [1953]). —He. (910)

Die Darstellung von $^{14}\text{C}_1$ -Benzol aus Kohlendioxyd gelingt *H. S. Turner* und *R. J. Werne* in 75 % Ausbeute. Zunächst wird Cyclopentyl-magnesiumchlorid carboxyliert (Ausbeute 95 %) und die Cyclopentan- (^{14}C) -carbonsäure durch Lithiumaluminiumhydrid zu Cyclopentyl- (^{14}C) -methanol reduziert (Ausbeute 94,5 %). Die Wasserabspaltung über aktiviertem Aluminiumoxyd bei 320 °C gab ein Gemisch von Olefinen, aus dem durch Hydrieren (^{14}C)-Methylcyclopentan gewonnen wird, das ca. 34 % $^{14}\text{C}_1$ -Cyclohexan enthält. (Ausbe. 94 %). Das Gemisch der Cycloparaffine wird nach *Nenitzescu* (Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1097 [1933]) mit Aluminiumchlorid isomerisiert. Dabei entsteht $^{14}\text{C}_1$ -Cyclohexan in 90 % Ausbeute. Anschließend dehydriert man an einem Platin-Kohle-Kontakt bei 360° und isoliert das entstandene Benzol über die Chlathrat-Verbindung mit ammoniakalischer Nickelsulfat-Lösung. Man erhält es sehr rein in 98 % des Einsatzes. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 789). —J. (935)

Einwandfreie Ultrarot-Spektren von Aminosäuren und ihren Salzen sowie zahlreichen weiteren stark polaren, etwa anorganischen Verbindungen konnten mit den bisher üblichen Präparationsverfahren nicht oder nur unvollkommen erhalten werden. Eine Untersuchung in Lösung ist unmöglich, da sie in den gebräuchlichen, im UR nur wenig absorbierenden unpolaren Lösungsmitteln meist unlöslich sind. Wasser kommt wegen seiner viel zu starken Eigenabsorption und wegen seiner lösenden Wirkung auf die UR-durchlässigen NaCl-Küvettenfenster als Lösungsmittel nicht in Betracht. Von *U. Schiedt* und *H. Reinwein* wurde eine

Präparationstechnik entwickelt, welche diese Nachteile vermeidet. Sie beruht auf der bekannten Beobachtung, daß die (für UR-Strahlung durchlässigen) Alkalihalogenide unter Druck plastisch werden. Die zu untersuchende Substanz wird möglichst fein mit KBr vermischt, was am besten durch gemeinsames Lösen in Wasser und anschließendes sorgfältiges Trocknen geschieht. Die Mischung ist dann fein zu pulverisieren und mit einem Druck von ca. 5000 kg/cm² zu einer Scheibe zu pressen, die völlig klar wird und darum kein störendes Streulicht hervorruft, wenn das geeignet konstruierte Preßwerkzeug während des Pressens auf ca. 0,1 mm Hg evakuiert wird. Mit dieser Methode lassen sich selbst von geringsten Substanzmengen ($0,5 \cdot 10^{-5}$ Mol Aminosäure und weniger) noch völlig scharfe Spektren erhalten, die ohne weiteres zur Lösung qualitativer und auch quantitativ-analytischer Aufgaben herangezogen werden können. Inzwischen ist die Konstruktion des Preßwerkzeuges noch erheblich verbessert worden. (*U. Schiedt*, Z. Naturforsch. 8b, 66 [1953]; *U. Schiedt* u. *H. Reinwein*, ebenda 7b, 270 [1952], vgl. auch diese Ztschr. 65, 188 [1953] u. Privatmittelg. von *U. Schiedt*). —L. (894)

Eine Theorie der Weichmachereffekte umreißen *E. Jenckel* und *R. Heusch* in einer auf umfangreiche Untersuchungen an Polystyrol und Polymethacrylsäureester gestützten Arbeit. Weichmacher setzen die Einfriertemperatur herab. Diese wird ermittelt durch Messungen des Brechungsindex bei verschiedenen Temperaturen. Aus empirischen Gleichungen für die Abhängigkeit der Brechungsindizes der reinen Komponenten von der Temperatur und die Abhängigkeit des Brechungsindex der Lösung bzw. des Mischglases von der Zusammensetzung läßt sich eine Gleichung ableiten, die den Zusammenhang zwischen Einfriertemperatur und Zusammensetzung gut beschreibt. Bei Zusatz des Weichmachers tritt eine Volumenkontraktion ein. Dies deutet die Vff. anschaulich mit einer im eingefrorenen Zustand sperrigen „Löcher“ enthaltenden Struktur des reinen organischen Glases, die durch die Stäbchenform der Molekeln bzw. Segmente hervorgerufen wird. Die Weichmachermolekeln werden in diese Löcher aufgenommen. (Kolloid-Z. 130, 89 [1953]). —He. (911)

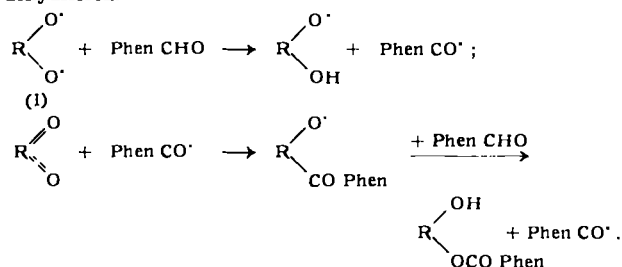
Die photochemische Addition von Benzaldehyd an Chinone führt in fast quantitativer Ausbeute zu Benzoesäure-estern des Chinols folgender Formel

$$\begin{array}{c} \text{OCO Phen} \\ | \\ \text{R} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \quad (\text{R} = \text{Rest des Chinons}) \quad (\text{Klinger, Liebigs Ann. Chem., 248, 143 [1888]})$$

Die spektroskopischen Daten sprechen gegen eine Ringformel

$$\begin{array}{c} \text{Phen} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{OH} \end{array}$$

da die Banden bei 5,82 μ der CO-Gruppe eines Benzoesäure-esters entsprechen. Außerdem erhielten *R. F. Moore* und *W. A. Waters* ein analoges Produkt aus Chloranil und Benzaldehyd beim Bestrahlen mit einer UV-Lampe. Ein Ringschluß ist hier unmöglich. Die Autoren schlagen folgenden Radikalketten-Mechanismus vor: Das Chinon wird photochemisch zum Diradikal (I) aktiviert; die Kette beginnt mit einem Wasserstoff-Entzug vom Aldehyd und das Aroyl-Radikal addiert sich in langer Kette an unaktiviertes Chinon. Es entstehen Aryloxy-Radikale, die neuen Aldehyde dehydrieren.

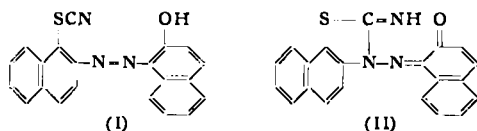


Sind die Chinone unsymmetrisch, verläuft die Reaktion in der Richtung, in der das stabilere Radikal gebildet wird. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 238). —J. (873)

Zwei neue Synthesen für γ,γ,γ -Trifluor-crotonsäure gibt *R. N. Hasseldine* an. 1) Trichlor-jodmethan addiert sich an 3,3,3-Trifluor-propen unter Bildung von 4,4,4-Trifluor-1,1,1-trichlor-3-jodbutan. Durch Abspaltung von Jodwasserstoff und gleichzeitige Hydrolyse mit konz. Schwefelsäure entsteht γ,γ,γ -Trifluor-crotonsäure. 2) Trichlor-jodmethan wird an 3,3,3-Trifluor-propin

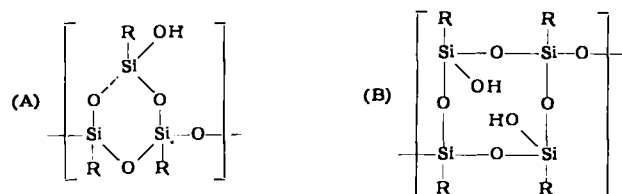
angelagert zu 4,4,4-Trifluor-1,1,1-trichlor-3-jodbuten-2, vorsichtige Behandlung mit Zink und Salzsäure liefert 4,4,4-Trifluor-1,1,1-trichlorbuten-2, das mit konz. Säuren zu γ,γ,γ -Trifluorcrotonsäure hydrolysiert wird. Die Synthesen zeigen, daß das Trichlormethyl-Radikal sich in gleicher Weise an Olefine und Alkine anlagert wie das Trifluormethyl-Radikal oder Bromid-Ion. Die Dissoziationskonstante der Säure beträgt bei 25 °C: $K_{ss} = 7 \cdot 10^{-4}$. Ein qualitativer Vergleich mit den Dissoziationskonstanten von β,β,β -Trifluor-propionsäure ($1 \cdot 10^{-3}$) und γ,γ,γ -Trifluor-buttersäure ($2 \cdot 10^{-5}$) zeigt, daß der Einfluß der CF_3 -Gruppe auf die Dissoziation durch eine $-CH=CH$ -Gruppe nur ungefähr gleich stark abgeschirmt wird wie durch eine CH_3 -Gruppe. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 922). —Ro. (920)

Die Reaktion von Rhodanid mit o-Nitro-aryldiazoniumsalzen und die Darstellung von o-Mercaptoazo-Verbindungen untersuchten A. Burawoy und C. Turner. Bei der Umsetzung von 1-Nitronaphthalin-2-diazoniumsulfat mit KSCN wird die Nitro-Gruppe fast quantitativ durch die Rhodanid-Gruppe ersetzt, ohne daß die Diazonium-Gruppe angegriffen wird. Das gebildete 1-Thiocyanato-naphthalin-2-diazoniumsulfat kuppelt mit β -Naphthol zu (I).



Die Verbindung kristallisiert mit 1 Mol Benzol und lagert sich bei 100 °C unter Verlust des Kristall-Benzols um in ein Isomeres der vermutlichen Struktur (II). Bei Einwirkung von Rhodanid auf 2-Nitronaphthalin-1-diazoniumsulfat tritt einmal die Substitution der Diazonium-Gruppe und Bildung von 1-Thiocyanato-2-nitronaphthalin in 57 % Ausbeute und zum anderen die Substitution der Nitro-Gruppe unter Bildung von 2-Thiocyanato-naphthalin-1-diazoniumsulfat ein. Letzteres ist unter den gewählten Bedingungen stabil und kuppelt mit β -Naphthol. Da aus den Azo-Verbindungen auch die Disulfide und Thiole leicht zugänglich sind, ist damit auch für diese eine bequeme Darstellungsmethode gegeben. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 959). —Ro. (921)

Über Reaktionen von Vinyltrichlorosilan und Vinyltriäthoxysilan berichten G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Dunham und D. B. McIntire. Durch Hydrolyse und anschließende Behandlung mit schwachen Basen, allein und mit anderen Alkyl- und Aryl-trichlorosilanen, werden aus Vinyltrichlorosilan Polymere erhalten, die als Kettenglieder einen Cyclotrisiloxan-Ring $RSiO_{1.33}(OH)_{0.33}$ (A) oder einen Cyclo-tetrasiloxan-Ring $RSiO_{1.45}(OH)_{0.55}$ (B) enthalten.



Die Chlorierung des Vinyltrichlorosilans in flüssiger Phase bei 25–50 °C ergibt $CH_2Cl-CHCl-SiCl_3$, bei 270 °C in der Gasphase erhält man $CH_2=CCl-SiCl_3$. Anlagerung von HCl zu $CH_2Cl-CH_2-SiCl_3$ geschieht bei Rückflußtemperatur in Gegenwart von $AlCl_3$. Vinyltrichlorosilan reagiert im Gegensatz zu Vinyltriäthoxysilan mit Benzol nach Friedel-Crafts unter Bildung von β -Phenyläthyl-trichlorosilan. Beide Substanzen reagieren nach Diels-Alder mit Cyclopentadien. Polymerisation in der Vinyl-Gruppe zu Tetrameren verläuft beim Vinyltrichlorosilan bei 290 °C ohne Katalysator zu 90 %. Verschiedene Copolymere mit anderen Vinylmonomeren wurden dargestellt. (Ind. Engng. Chem. 45, 367 [1953]). —Ro. (923)

Die Ultrarot-Absorptionsspektren von 12 Steroidsapogeninacetaten wurden von C. R. Eddy, M. E. Wall und M. K. Scott aufgenommen und ihre Verwendbarkeit zur Identifizierung unbekannter Sapogenine dargelegt. Chlorogenin, Diosgenin, Gitogenin, Hecogenin, Kammogenin, Kryptogenin, Manogenin, Samogenin, Sarsasapogenin, Smilagenin, Tigogenin und Yuccagenin wurden isoliert. Zur Charakterisierung wurde ihr UR-Absorptionsspektrum mit einem Beckman IR 3-Spektrophotometer, NaCl als Prismenmaterial, aufgenommen. Die Spektren der einzelnen Sapogenine sind so charakteristisch, daß eine eindeutige Identifizierung durch

Vergleich ihrer UR-Spektren mit diesen 12 Referenzspektren möglich ist. Außer den Spektren dieser Sapogenine, gelöst in Chloroform, sind auch ihre Acetate, gelöst in Schwefelkohlenstoff, spektroskopisch untersucht worden, mit dem Ergebnis, daß die Acetat-Spektren untereinander eine größere Differenzierung zeigen als die Spektren der nicht acetylierten Sapogenine. Deshalb kann ein unbekanntes Sapogenin besser durch sein Acetat-Spektrum identifiziert werden, besonders dann, wenn es nicht in hinreichender Reinheit vorliegt. Obgleich von den Autoren die kompletten Spektren von 670 bis 5000 cm^{-1} aufgenommen worden sind, umfassen die mitgeteilten Sapogeninacetat-Spektren nur den „finger-print“-Bereich von 400 bis 1400 cm^{-1} , da dieser im allgemeinen zur Unterscheidung der Sapogenine ausreicht; nur im Falle von Hecogeninacetat wurde auch der Carbonyl-Bereich von 1600 bis 1800 cm^{-1} wiedergegeben. (Analyt. Chemistry 25, 266 [1953]). —Me. (942)

Phosphorylierte Zwischenstufen für den intermediären Tryptophan-Stoffwechsel, wie sie im Kohlehydrat-Stoffwechsel schon so lange bekannt sind, wurden jetzt von Weiss und von Hellmann festgestellt. So wird Anthranilsäure durch Rattenleberhomogenat nicht etwa zu 3-Oxyanthranilsäure, sondern zum Phosphorsäureester derselben oxydiert. Daß Oxyanthranilsäure auch nicht als Zwischenprodukt entsteht, geht daraus hervor, daß sie von Rattenleberhomogenat überhaupt nicht umgewandelt wird. Da sich bei der Oxydation von Kynurenin ebenfalls kein freies Oxykynurenin nachweisen läßt, wird auch hier Phospho-oxykynurenin als Zwischenprodukt angenommen. Nachdem durch diese Untersuchungen der Nachweis eines Anthranilsäure oxydierenden Fermentsystems im Säugetierorganismus erbracht ist, erscheint es verwunderlich, daß die Nicotinsäure-Synthese in vivo nicht mit Hilfe desselben vorgenommen wird, also auf dem Wege: Anthranilsäure \rightarrow Phospho-oxyanthranilsäure \rightarrow Nicotinsäure, sondern daß hierzu der große Umweg von Anthranilsäure über Indol, Tryptophan, Formylkynurenin, Kynurenin, Phospho-oxykynurenin (?), Phospho-oxyanthranilsäure (?) eingeschlagen wird. (Z. Naturforsch. 8b, 71 [1953]). —Mö. (898)

Decarboxylierung von 5-Oxytryptophan als neuer Weg des Tryptophan-Stoffwechsels wurde von Udenfriend, Clark und Titus in der Niere von Meerschweinchen gefunden. Ein gereinigtes Enzympräparat decarboxylierte 5-Oxytryptophan zu 5-Oxytryptamin = Serotonin (den Vasokonstriktor-Stoff); 7-Oxytryptophan, Tryptophan und Tyrosin wurden nicht angegriffen. Diese Spezifität zeigt u. a., daß die Bildung von Serotonin aus Tryptophan wahrscheinlich über 5-Oxytryptophan, keinesfalls über Tryptamin geschehen kann. Untersuchungen am Giftdrüsen-Sekret der Kröte *Bufo marinus* stützten diese Anschauungen, da dasselbe neben beträchtlichen Mengen Serotonin nur 5-Oxytryptophan, nicht aber Tryptamin, enthält. Ein Zusammenhang des neuen mit dem zu Nicotinsäure führenden Abbauweg des Tryptophans besteht nicht; 5-Oxytryptophan ist völlig stabil gegenüber dem Kynurenin-bildenden Fermentsystem aus *Pseudomonas* (an Tryptophan adaptierte Stämme). (J. Amer. Chem. Soc. 75, 501 [1953]); s. a. Ek und Witkop, ebd. 75, 500 [1953]). —Mö. (899)

Die erfolgreiche Behandlung der Seekrankheit mit Hexobion wird von L. Benkendorf beschrieben. Die Ursache der Seekrankheit ist u. a. in der Erregung des Vestibularapparates zu suchen, wobei als „Auslöser“ die Auf- und Abbewegungen des Schiffskörpers fungieren. Die bisher verwendeten Medikamente zeigten großenfalls unangenehme Nebenwirkungen: bei Atropin-haltigen Präparaten Trockenheitsgefühl im Mund, bei Antihistaminen ein stark sedierender Effekt, der zu Müdigkeit und Appetitlosigkeit führt. Die neue Therapie bediente sich zunächst der Hexobion-Tabletten (pro Tablette 20 mg Vitamin B₆, Dosierung ca. 3 Tabletten in 4 h). Resultat: $\frac{1}{2}$ sehr gute, $\frac{1}{2}$ mäßige Erfolge und $\frac{1}{3}$ Versager, die auf die unzulängliche Resorption des Mittels infolge weiteren Erbrechens zurückgeführt wurden. Deshalb wurde Hexobion als Suppositorium à 50 mg (3 mal tägl.) angewandt. 90 % der Patienten zeigten völlige Heilung bzw. zufriedenstellende Besserung. Die Behandlung mit Vitamin B₆ ist somit eine äußerst gute Medikation, die frei von jeglichen Nebenwirkungen und völlig unschädlich ist. (Dtsch. med. Wschr. 78, 393 [1953]). —Sch. (885)

Thrombodium, das Neodymsalz der 3-Sulfo-isonicotinsäure, soll gute Erfolge als Antithromboticum zeigen. Durch Bindung des Neodyms an die 3-Sulfo-isonicotinsäure wirkt das Präparat nicht toxisch, im Gegensatz zu den anorganischen Salzen der Seltenen Erden, die zwar ebenfalls eine blutgerinnungshemmende Wirkung besitzen, aber infolge ihrer relativ hohen Toxizität in der Humanmedizin bisher nicht verwendet werden konnten. Thrombodium ist leicht wasserlöslich und wird intravenös verabfolgt (Dtsch. med. Wschr. 78, 222, 330 [1953]). —Schm. (857)