

studiert. Alle diese Salze wurden mehr oder weniger gut adsorbiert, ein Teil von ihnen viel stärker als Kupfer. Eine andere Bemerkung bezog sich auf die Quellung von Polyacrylnitril-Fasern bei der Behandlung mit monovalenten Kupfersalzen. Es ist wohl bekannt, daß die Farbstoffaufnahme durch Überträger, wie z. B. Benzoesäure, begünstigt wird. Gleichzeitig quellen die amorphen Bereiche der Fasern. Es zeigte sich, daß Kupfer-Ionen einen außerordentlich hohen Quellungseffekt besitzen. Vermutlich muß dieser Effekt beim Färben solcher Fasern ebenso wie der reine Ionenaustausch-Mechanismus berücksichtigt werden.

C. H. BAMFORD, J. BOULTON, W. E. HANBY und J. S. WARD, Droylsden und Maidenhead: *Das Färben von synthetischen Polypeptiden* (vorgetr. von J. S. Ward).

Versuche über das Färben einiger synthetischer Polypeptide wurden beschrieben. Hiermit sollte ein Beitrag geliefert werden zu dem Vorgang des Färbens natürlicher Proteine und über den

Mechanismus des Färbens im allgemeinen. An dem Färben der untersuchten Polymeren können Haftstellen beteiligt sein, die in der Hauptkette der Molekülen, den Seitenketten und den Amino-Gruppen lokalisiert sind. Bis jetzt hat sich kein Beweis dafür erbringen lassen, daß bei der Farbstoffaufnahme synthetischer Polypeptide in der α - oder β -Konfiguration Unterschiede bestehen.

Es war ein bemerkenswerter Zug der Versammlung, daß auch die umfangreiche Forschungsarbeit der Industrielabotatorien offen und freimütig diskutiert wurde. So ergab sich ein eindrucksvolles Bild von der Zusammenarbeit zwischen Hochschul- und Industrie-Forschung. Dies ist ein gutes Omen dafür, daß noch viele Einzelheiten der Färbe- und Gerbeprozesse erst in Arbeiten der Zukunft geklärt werden müssen.

A. Schöberl, Hannover [VB 547]

Rundschau

Eine anorganische Lumineszenzreaktion wurde von G. Gattow und A. Schneider beschrieben. Wenn man Chlor in feinverteilter Form in eine alkalische H_2O_2 -Lösung einleitet, so entsteht an der Berührungsfläche Gas-Flüssigkeit, eine intensive rote Leuchterscheinung. Das ausgestrahlte Licht ist monochromatisch (6200—6250 Å). Die Leuchttintensität ist abhängig von der OH^- - und H_2O_2 -Konzentration, sowie von der Menge des pro Zeiteinheit durchströmenden Chlors. Bei Ersatz des Alkalihydroxyds durch Ammoniak oder des H_2O_2 durch Ammoniumpersulfat oder Kaliumpermanganat tritt keine Lumineszenz auf. Hydrazin und Hydroxylamin bewirken Lumineszenzloschung. Bei der Verwendung von Brom an Stelle von Chlor werden analoge Erscheinungen beobachtet. (Naturwiss. 41, 116 [1954]). —Bd. (Rd 97)

Eis und Ammoniumfluorid bilden Mischkristalle. Dies wurde von R. Brill und S. Zaromb nachgewiesen. Die einzelnen Stoffe sind isomorph und geben sehr ähnliche Laue-Diagramme. Eiskristalle, die aus wässrigen Ammoniumfluorid-Lösungen erhalten wurden, zeigten im Gegensatz zu aus wässrigen Ammoniak-Lösungen erhaltenen stets einen Gehalt an NH_3 . Durch Aufnehmen der Erwärmungskurve von Eis-Ammoniumfluorid-Pulvergemischen, dilatometrische Untersuchungen, Messungen des spezifischen Widerstandes und der Dielektrizitätskonstante von Eis-Ammoniumfluorid-Kristallen zeigten, daß es sich bei diesem Material nicht um eutektische Mischungen der beiden Bestandteile handelt, sondern daß Mischkristalle vorliegen, die bis zu etwa 10% Ammoniumfluorid enthalten können. (Nature [London] 173, 316—317 [1954]). —Bd. (Rd 98)

Den Einfluß von Strahlungen hoher Energie in der Pile auf Paraffine (C_4 bis C_{20} und zwei Polyäthylene mit den Mol.-Gew. 3500 und 28000) untersuchte A. Charlesby¹⁾. Der Schmelzpunkt der Paraffine sinkt linear mit der angewandten Strahlungsdosis. Die Schmelzpunkterniedrigung wird durch einen teilweisen Abbau der Paraffinketten gedeutet. Sobald jedoch eine kritische Strahlungsdosis überschritten wird, steigt der Schmelzpunkt steil an. Gleichzeitig wird das Paraffin durch Vernetzung in ein unlösliches Gel mit theoretisch unendlich großem Molekulargewicht verwandelt. Das Produkt aus kritischer Strahlungsdosis und Ausgangsmolgewicht ist für alle Paraffine (C_4 bis C_{2000}) konstant. Daraus kann man die Energie berechnen, die zur Bildung einer C—C-Bindung bei Vernetzung der Paraffinketten nötig ist. Sie beträgt etwa 24 eV und ist vom Aggregatzustand und dem Ausgangsmolgewicht der Paraffine nicht abhängig. (Proc. Royal Soc. 222, 60 [1954]). —Sf. (Rd 87)

Jod-Bestimmungen mit Hydrazin führte B. Stempel aus. Hydrazin reduziert elementares Jod quantitativ zu Jodwasserstoffsäure, die mit eingestellter Lauge und Methylrot titriert wird. Ebenso kann die Jodwasserstoffsäure mit Silbernitrat-Lösung und Eosin als Adsorptionsindikator titriert werden. Dieses Verfahren ist der Jod-Bestimmung mit Thiosulfat-Lösungen besonders bei kleinen Jod-Mengen überlegen. 25 γ J₂ sind noch bequem mit Hydrazin bei einem Fehler von nur 1% bestimmbare. (Z. analyt. Chem. 141, 102 [1954]). —Sf. (Rd 86)

Zur Bestimmung der bei Strömungen auftretenden Orientierung von Makromolekülen²⁾ in Lösung und der durch die Orientierung bedingten Änderungen der dielektrischen Eigenschaften ist von B. Jacobson eine Apparatur angegeben worden. Die Lösung wird

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 66, 61 [1954].

²⁾ S. a. diese Ztschr. 65, 573 [1953].

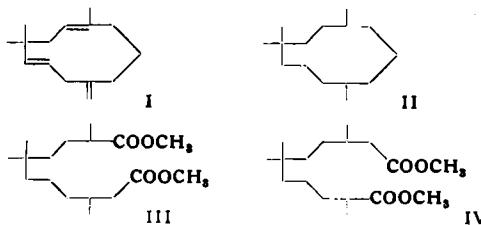
in den Zwischenraum zwischen zwei konzentrische Zylinder gebracht (Coutetische Strömungsapparatur), in denen zwei Elektrodenpaare so angebracht worden sind, daß bei Rotation eines Zylinders die elektrischen Feldlinien in Strömungsrichtung bzw. senkrecht zur Strömungsrichtung verlaufen. Die Impedanzen wurden mit einer verbesserten Schering-Brücke gemessen. Untersuchungen mit Na-Thymonucleinat-Lösungen zeigten, daß die Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Lösungen von der Strömungsgeschwindigkeit in der Meßzelle und von der Richtung der Feldlinien zur Strömungsrichtung abhängen. Die Änderungen der dielektrischen Eigenschaften der Lösungen werden durch eine teilweise Orientierung der Makromoleküle durch die Strömung in der Meßzelle erklärt. (Rev. Sci. Instr. 24, 949 [1953]). —Sf. (Rd 85)

Der Mechanismus der Reaktion zwischen Diphenylcarbazid und Chromat wurde von M. Bose aufgeklärt. Obwohl die Reaktion häufig zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Chromat verwendet wird, war die Natur der färbenden Substanz bisher unbekannt. Durch Untersuchung verschiedener Reaktionssysteme (Chromat-Carbazid, Chromat-Carbazon und Cr(II)-Carbazon) und Vergleich der bei den verschiedenen Reaktionssystemen erhaltenen Absorptionsspektren, sowie durch Variation der Molverhältnisse konnte Bose zeigen, daß Chromat durch das Reagenz zu Cr(II) reduziert wird, wobei eine Oxydation des Diphenylcarbazids zum Carbazon stattfindet. Cr(II) und Diphenylcarbazon reagieren schließlich im Molverhältnis 1:1 miteinander und bilden den bekannten violett gefärbten inneren Komplex. (Analyt. chim. Acta 10, 201—208 u. 209—221 [1954]). —Bd. (Rd 96)

Ninhydrin zeigt Fingerabdrücke auf Papier und ähnlichem Material, wie S. Odén und B. v. Hofsten feststellten. Das trockene Papier wird mit einer 0,2 proz. Ninhydrin-Lösung besprüht und einige Minuten auf 80 °C erwärmt. Die entstehende Farbe erreicht nach 1—2 Tagen ein Maximum dort, wo die Papillarlinien klar erkennbar sind. Die Reaktion ist noch nach Jahren möglich. Verantwortlich dafür sind die geringen Mengen Aminosäuren im Schweiß. (Nature [London] 173, 449 [1954]). —Be. (Rd 93)

Olefinsche Kohlenwasserstoffe in Luft bestimmt R. D. MacPhee durch Messung der Farbänderung von gelb nach grün, die als Folge der durch diese Verbindungen hervorgerufenen Reduktion einer Na-Molybdat-Lösung auftritt. (6,1 g Na-Molybdat, 25 ml H_2O , 0,35 ml 10 proz. $PdSO_4$ -Lösung, 40 ml Eisessig, 40 ml konz. H_2SO_4). Die zu untersuchende Gasprobe wird mit einer Geschwindigkeit von 3 l/min angesaugt und durch Ascarit von sauren Gasen und Aldehyden befreit. Anschließend werden die Olefine (C_2 und höher) in einer mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Falle ausgefroren, wobei H_2 und CO , welches das Reagenz ebenfalls reduzieren würde, entweichen. Äthylen und Acetylen können in geringen Maße mit niedergeschlagen werden, doch ist ihre Menge gewöhnlich zu vernachlässigen. Durch Erwärmen werden die Olefine verdampft und durch strömende Luft in einem vorher evakuierten Rundkolben überführt, nach Druckausgleich wird Reagenzlösung zugegeben, 1,5 h auf 60 °C erwärmt und bei 885 mp gemessen. Für reine Olefine folgt die Färbung dem Beerschen Gesetz. Wegen der unterschiedlichen Reduktionswerte der einzelnen Olefine sind die aus den Messungen errechneten Mengen jedoch bei unbekannten Gemischen mit einem Unsicherheitsfaktor von etwa 2 behaftet. In Stadtluft wird ein Olefingehalt von einigen Zehntel Teilen je 1000000 Teile Luft gefunden. (Analyt. Chemistry 26, 221—225 [1954]). —Bd. (Rd 95)

Einen 11-gliedrigen Ring in Humulen bewiesen durch die Synthese von Humulan *F. Sorm* und Mitarbeiter. Für den Sesquiterpen-kohlenwasserstoff Humulen wird die Konstitution I angenommen, Perhydrierung von I liefert Humulan (II), 1,1,4,8-Tetramethylcycloundecan, das auf zwei voneinander unabhängigen Wegen synthetisiert werden konnte: von 3,3-Dimethyl-pentandiol-(1,5) ausgehend wurden die Dicarbonsäure III und von



β,β -Dimethyl-glutarsäure-monobenzylester und α -Methyl-glutarsäure-monomethylester ausgehend die Dicarbonsäure IV aufgebaut. Beide Säuren lieferten bei der Acyloin-Elisierung und anschließenden Reduktion II, das nach UR-Spektrum und den physikalischen Konstanten praktisch mit II aus I identisch war. (Chem. a. Ind. 1954, 252). —Ma. (Rd 84)

Die Darstellung von Amino-cellulose-Verbindungen beschreiben *J. F. Haskins* und *A. H. Weinstein*. Die Einführung einer NH_2 -Gruppe in Cellulose in Form einer Phthalimido-Gruppe gelang durch mehrstündigtes Erhitzen eines tosylierten Celluloseacetats (1,85 Acetyl- und 0,43 Tosyl-Gruppen/Anhydro- α -glucosid-Einheit) mit einer Lösung von K-Phthalimid in Acetamin auf 85 bis 90 °C. Der Austausch der Tosyl-Gruppe in 2,3-Di-O-acetyl-6-O-tosylcellulose verläuft stöchiometrisch. Zur Darstellung von Derivaten mit definierter Stellung der Amino-Gruppen wurden folgende Reaktionen angewendet: 6-O-Tritylcellulose \rightarrow 2,3-O-Diacetyl-6-O-tritylcellulose \rightarrow 2,3-Di-O-acetylcellulose \rightarrow 2,3-Di-O-acetyl-6-O-tosylcellulose. Die letztgenannte Verbindung wurde, z. B. mit n-Butylamin in 87 proz. Ausbeute, in Amino-Derivate übergeführt. (J. organ. Chemistry 19, 87 [1954]). —Ma. (Rd 82)

Eine neue Methode zur Bestimmung reduzierender Zucker haben *P. S. Skell* und *J. G. Crist* entwickelt. Sie hat den Vorteil, daß die Zucker sämtlich in gleicher Weise in stöchiometrischem Verhältnis reagieren. Bei einem pH von 7 oder darüber reduzieren Glucose, Fructose, Galactose, Lactose und Glucosamin Natrium-bor-hydrid¹⁾. Die Reaktion läuft bei Zimmertemperatur in 20 bis 30 min, bei 100 °C in weniger als einer min quantitativ ab. Bei Ansäuern entwickelt das nicht umgesetzte Natrium-bor-hydrid Wasserstoff, dessen Gasvolumen gemessen wird. Die Differenz zu einem gleichzeitig angesetzten Blindversuch mit gleicher Menge Reagenz ohne Zucker liefert die gesuchte Zuckermenge. Obwohl Natrium-bor-hydrid auch bei Zimmertemperatur stabil ist, empfehlen die Verfasser, das Reagenz bei 0 °C zu pipettieren. (Nature [London] 173, 401 [1954]). —He. (Rd 64)

Die Präzipitierung von ^{14}C -Dextran durch menschliches Anti-Dextran untersuchten *Elvin A. Kabat* und Mitarbeiter. Anti-Dextran wurde aus menschlichem Blut nach der Injektion von 1 mg Dextran erhalten. Die durch den Antikörper hervorgerufene Präzipitierung ist spezifisch. (J. Amer. Chem. Soc. 76, 564—566 [1954]). —Sz. (Rd 94)

In Untersuchungen über die Verteilung von ^{14}C aus Glucose-1- ^{14}C in normalen und Tumorgeweben wurde von *Hanna Schmitz* und Mitarbeitern gezeigt, daß nicht nur die Ribose, sondern auch die Desoxyribose der Nucleinsäuren aus Hexosen bzw. deren im Stoffwechsel auftretenden Abbauprodukten synthetisiert werden kann. Damit ist erwiesen, daß der von *S. S. Cohen* bei *E. Coli* beobachtete Weg der Synthese der Ribose aus Glucose via 3-Keto-6-Phospho-Glukonsäure mit nachfolgender Decarboxylierung im Säugetier- bzw. Tumorgewebe nicht der Hauptweg sein kann. Als wachsendes Gewebe baute der Tumor (Flexner-Jobling-Carcinom der Ratte) ^{14}C aus Glucose in die Ribose und Desoxyribose ein, während bei der Leber, als Vertreter der sog. normalen Gewebe, nur die Ribonucleinsäuren markiert waren. (Cancer Res. 14, 58—65 [1954]). —Sz. (Rd 70)

¹⁾ Vgl. diese Zeitschr. 66, 161 [1954].

Literatur

Lehrbuch der organischen Chemie, von *L. F. Fieser* und *M. Fieser*. Übersetzt und bearbeitet von *Hans R. Hensel*, Geleitwort von *Richard Kuhn*. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1954. XX, 1244 S., gr. 8°, In strapazierfähigem Einband DM 56.—.

Ein Lehrbuch der Organischen Chemie zu schreiben, das der Zustimmung eines breiten Leserkreises sicher ist, war zweifellos vor 30 Jahren ein einfacheres Unterfangen als heutzutage. Die erdrückende Materialfülle, die immer zahlreicher Querbeziehungen der Verbindungsklassen sowie das zunehmende Übergreifen auf Nachbargebiete machen die Stoffauswahl zu einer Ermessensfrage, fast zu einem Willkürakt. Vielleicht stärker als früher spiegelt sich in einem modernen Lehrbuch die Originalität seines Autors.

Die deutsche Übersetzung des schönen Buchs von *L. F. Fieser* und *M. Fieser*, das auch für den fortgeschrittenen Leser eine Fundgrube darstellt, erscheint dem Referenten, dem schon die amerikanische Ausgabe wohlvertraut war, sehr begrüßenswert. An den vielen Klippen, die den Erfolg eines Lehrbuchs in Frage zu stellen vermögen, steuert die *Fiesersche* Darstellung meisterhaft vorbei. Die Detailbeschreibung der Stoffe ist im Umfang wohl ausgewogen gegenüber der Behandlung der Reaktionen. Die gewandte und lebhafte Darstellung öffnet den Blick für die zahlreichen Aspekte der organischen Chemie und die vielen Fronten, auf denen heute die Forschung mit Intensität vorstößt. Den Mut, dem lebendigen Fluß der Darstellung zuweilen die strenge Systematik zu opfern, hebt schon *R. Kuhn* in seinem Geleitwort hervor. Eine bis zur letzten Konsequenz getriebene Systematik fordert und erwartet man von einem Nachschlagewerk; dem Leser eines Lehrbuchs muß sie ermüden und abschrecken. Ich bin davon überzeugt, daß es für den Chemiebeflissenene keine nachteiligen Folgen hat wenn er der Oxalsäure (S. 325, 328) sowie der Acetessigester-Synthese mit Keton- und Säurespaltung inkl. der Erörterung der Keto-Enol-Tautomerie (S. 332—335) im Kapitel „Ringbildung“ begegnet oder wenn die *Mannich*-Reaktion (S. 806) und die *Arndt-Eistertische* Kettenverlängerung von Carbonsäuren (S. 808) bei den „Aromatischen Ketonen“ aufgeführt werden.

Zahlreiche instruktive Abbildungen von Apparaturen sollen den noch nicht Geschulten einen Begriff von der Laboratoriumspraxis vermitteln. Sorgfältig zusammengestellte Tabellen enthalten nicht nur Schmelz- und Siedepunkte homologer Reihen, sondern auch pK-Werte von Carbonsäuren, Phenolen und Aminen,

Redoxpotentiale von Chinonen, Bindungsabstände, Resonanzenergien, Octanzahlen, Phenolkoeffizienten, Einbau von $^{15}\text{NH}_3$ in Aminosäuren und vieles mehr. Jedem Kapitel ist neben einem kleinen Literatur-Register ein Fragekasten beigegeben; die didaktisch ausgezeichneten Aufgaben bieten dem Leser die Möglichkeit, den Erfolg des Studiums zu kontrollieren, und zwingen ihn zu einer Erweiterung und Vertiefung des Stoffes. Die hübsche Formel-Schreibweise, bei der Reaktionsbedingungen und Ausbeute über resp. unter dem Reaktionspfeil angegeben werden, ist übersichtlich und spart Raum im Text. Chemiehistorische Notizen, an vielen Stellen eingestreut, tragen zur Belebung des Textes bei; im Kapitel Stereochemie z. B. findet der Leser eine geradezu dramatische Schilderung der Entwicklung dieser Ideen, die einen Markstein auf dem Weg zur exakten Wissenschaft bedeuten.

Gebieten, die im Mittelpunkt des industriellen Interesses stehen, wie Erdöl, Kautschuk, Kunststoffe und Kunstfasern, werden das eigene Kapitel gewidmet, die vorbildlich auch mit anwendungstechnischen Fragen vertraut machen. Den zuweilen in Lehrbüchern vernachlässigten Farbstoffen wird in einem 70 Seiten starken, modernen Abriss die gebührende Beachtung geschenkt.

Die Autoren haben auf eine konsequente theoretische Fundierung des Tatsachenmaterials großen Wert gelegt. So wird schon auf S. 37 die *Wurtz*-Reaktion als metallorganische Umsetzung eingeführt, auf S. 45 die Chlorierung und Carbochlorierung der Alkane als Radikalkette diskutiert, auf S. 63 der zweistufige Mechanismus der Anlagerung von Halogen oder Halogenwasserstoff an Olefine beschrieben. Im Kapitel „Reaktionsmechanismen“ (S. 370—396) finden Additionen, Substitutionen und Abspaltungen in der aliphatischen Reihe eine eingehende Besprechung. Da eine schöne Darstellung der Stereochemie (S. 262—313) vorausgeht, vermögen die Autoren auch bezüglich des räumlichen Ablaufs dieser Reaktionstypen ins Detail zu gehen. Hier wird der Leser über die Ursache der trans-Addition von Brom, über die Reaktionsträgheit des Neopentylrestes oder etwa die *Saytzeff*-Regel der Eliminierung aufgeklärt; selbst der *Winstinschen* Arbeiten über den Einfluß von Nachbargruppen auf den sterischen Ablauf der Substitution wird in zwei Beispielen Erwähnung getan.

Da das Buch der modernen Theorie eine hervorragende Bedeutung zumißt und in dieser Richtung, wie übrigens die meisten