

Ein Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung von Aluminium wird von A. Claassen, L. Bastings und J. Visser beschrieben. Durch Extraktion mit 8-Oxychinolin aus KCN- und Komplexon-haltiger Lösung von p_H 8,5–9,0 werden neben Al nur Bi, Ga, In, Nb, Sb(III + V), Ta, Ti, U(VI), V(IV), Zr und Spuren Be durch $HCuCl_4$ extrahiert. Der $HCuCl_4$ -Extrakt wird mit 2 n HCl geschüttelt, wobei die genannten Elemente und das Oxin in die wässrige Phase gehen. Diese wird mit H_2O_2 versetzt, ammoniakalisch gemacht und erneut mit $HCuCl_4$ extrahiert. Ti, V, Ta, Nb, U bleiben jetzt in der wässrigen Phase. Die in $HCuCl_4$ gelösten Oxychinolate werden erneut in 2 n HCl übergeführt. Aus dieser Lösung werden Zr, Ga, Sb, Bi durch Extraktion mit Kupferion, In bei p_H 5 durch Extraktion mit Diäthylthiocarbamat entfernt. Falls Be vorhanden ist, wird es durch Extraktion mit Oxin bei p_H 5 beseitigt. Die Menge des vorhandenen Al wird schließlich durch Messung der Absorption einer Al-Oxychinolin-Lösung in $HCuCl_4$ bei 390 m μ bestimmt. Es werden Beleganalysen für die Anwendung des Verfahrens auf die Untersuchung von Stählen, Nichteisenlegierungen und Gläsern mit Al-Gehalten zwischen 0,003 und 7,0 % mitgeteilt. (Anal. Chim. Acta 10, 373–385 [1954]). —Bd. (Rd 140)

Gashydrate gehören zu den Einschlussverbindungen. Am längsten bekannt ist das von Davy 1810 entdeckte Chlorhydrat ($Cl \cdot 6 H_2O$). Das Wasser formt ein kubisches Gitter mit Hohlräumen, in denen die Gastmolekeln eingeschlossen und festgehalten werden. Die Gashydrate kristallisieren in zwei, etwas verschiedenen Strukturen. Die erste Struktur (Gashydrate im engeren Sinne) wird mit kleineren Molekeln gebildet. Die Gitterkonstante a beträgt 12 Å; in der Elementarzelle befinden sich 46 H_2O -Molekeln, die die Wände von 2 größeren und 6 kleineren Hohlräumen bilden. Es können also in der Elementarzelle 8 Gastmolekeln eingeschlossen werden, was zur Zusammensetzung 1 Gast: $5\frac{3}{4} H_2O$ führt. Zur Ausbildung dieser Struktur darf der Durchmesser der Gastmolekeln nicht größer als 5,9 Å sein. Molekeln mit einem Durchmesser von 5,9 bis 6,9 Å kristallisieren in einem ebenfalls kubischen Gitter mit einer etwas anderen Struktur (Flüssigkeitshydrate). Hier beträgt a = 17,3 Å und in der Elementarzelle befinden sich 136 H_2O und 8 größere Hohlräume; Formel 1 Gast: 17 H_2O . Die kleineren Hohlräume des Gitters können zusätzlich durch kleinere Molekeln besetzt werden, z. B. N_2 , H_2S . Durch Bildung solcher Doppelhydrate werden die Flüssigkeitshydrate stabilisiert, z. B.:

| | Zers.-Temp. ohne Hilfgas | Zers.-Temp. mit eingebautem N_2 bzw. O_2 |
|------------|-----------------------------|---|
| C_2H_2Cl | 4,8 °C | 15,5 °C |
| CH_2Cl_2 | 1,7 °C | 15,5 °C |
| J_2 | instabil | 8 °C |

Neben den rein räumlichen Faktoren ist es auch von Wichtigkeit, daß sich keine Wasserstoffbrücken oder stärkere Nebenvalenzbindungen mit dem Wasser ausbilden, die zu einem Zusammenbruch des Gashydratgitters führen würden. Es sind daher keine Gashydrate von z. B. Halogenwasserstoffen oder Alkoholen bekannt. (v. Stackelberg u. Mitarb., Z. Elektrochem. 58, 25, 40 [1954]). —Cr. (Rd 108)

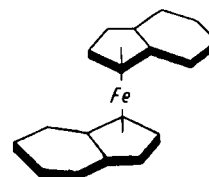
Organophile Bentonite erhielten J. W. Jordan und F. J. Williams, wenn sie mit Hilfe eines Ionenaustausches Bentonite mit großen organischen Kationen beladen. Die Produkte können in organischen Lösungsmitteln quellen und gelieren. Die Quellbarkeit hängt nicht von der Ionenkonfiguration der organischen Kationen, sondern von der Art ihrer organischen Reste ab. Die Partikeln der organophilen Bentonite sind plättchenförmig und infolgedessen zur Filmbildung geeignet, ihre Dispersionen zeigen starke Strukturviskosität und emulgieren Wasser in Öl. (Kolloid-Ztschr. 137, 40 [1954]). —He. (Rd 243)

Eine tödliche Vergiftung mit Kieselfluorwasserstoffsäure wird von J. Gerchow und O. Pribilla beschrieben. Während Vergiftungen mit den Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure relativ häufig vorkommen, wurden bisher Vergiftungen mit der freien Säure nur selten beobachtet. In dem beschriebenen Fall handelt es sich um eine Intoxikation mit dem im Baugewerbe zur Trocknung feuchter Wände und zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des Mauerwerkes benutzten Fluat (ca. 20proz. wäßrige Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure). Die eingenommene Menge betrug ca. 130 cm³ einer 13proz. Lösung (entspr. etwa 14 g reiner Kieselsäure), der Tod trat nach 10–15 min unter vorherigem Erbrechen und starken Krämpfen ein. Die Giftwirkung beruht vermutlich vor allem auf einer Beeinflussung des Stoffwechselgeschehens:

Das resorbierte Fluor-Ion reißt Calcium an sich, der Blutcalciumspiegel fällt spontan und stark ab. Der akute Kalkmangel führt zu Krämpfen, Benommenheit und durch Lähmung des Vasomotorenzentrums zum Tod. Außerdem kann es durch das starke Erbrechen zu einer Kochsalzverarmung kommen, die eine Austrocknung bewirkt und zu Kollapszuständen führt. (Arch. Toxikologie 15, 34/39 [1954]). —Schm. (Rd 239)

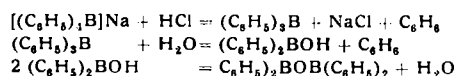
Ermüdung und Erholung von Quarz-Oszillatoren. Quarz-Oszillatoren, wie sie für Quarz-Uhren verwendet werden, zeigen geringe Frequenzänderungen und zwar etwa um eine Einheit auf 10⁹ bis 10¹⁰ je Tag. H. T. Muehll konnte zeigen, daß, wenn der Kristall einige Monate bei 50 °C (übliche Oszillationstemperatur) verwendet worden ist und sich inzwischen eine Abweichung von 50 Einheiten je 10¹⁰/Tag ergeben hat, bei weiterem Betrieb bei –10 °C eine langsame Erholung möglich ist und der Fehler schließlich nur noch 10 Einheiten je 10¹⁰/Tag beträgt. Wird der Schwingquarz wieder bei 50 °C benutzt, so steigt der Fehler weiter an. Der Effekt kann noch nicht erklärt werden. (Nature [London] 174, 41 [1954]). —Bo. (Rd 238)

Bisindenyl-Derivate von Eisen und Kobalt synthetisierten P. L. Pauson und G. Wilkinson. In Analogie zur Umsetzung von Cyclopentadienyl-magnesiumbromid mit $FeCl_3$ zu Bis(cyclopentadienyl)eisen („Ferrocen“) wurde durch Reaktion von Indenyl-lithium mit $FeCl_3$ in Benzol Bisindenyleisen^{II} (Dibenzferrocen) erhalten (I), $C_{18}H_{14}Fe$, Fp 184–185 °C, tiefviolette Kristalle, löslich in Benzol, Aceton, Ligroin, Äther, λ_{max} 263 und 420 m μ , diamagnetisch. Bisindenylkobalt^{III}-Salze wurden durch Umsetzung von Indenyl-magnesiumbromid mit einer benzolischen Lösung von $Co(III)$ -Acetylacetonat dargestellt. Das Dibenzkobaltocenium-Ion bildet eine Reihe schwerlöslicher Salze: Pikrat, $C_{24}H_{16}N_3O_7Co$, braune Prismen (aus Wasser); Tribromid, $C_{18}H_{14}CoBr_3$, orangerot; Trijodid, dunkelgrünlichgrau; Perchlorat, $C_{18}H_{14}ClO_4Co$, braune Prismen (aus Wasser). Perchlorat und Pikrat sind in polaren organischen Solventien gut löslich. Versuche I zu oxydieren mißlingen. Die Bildung eines Bisindenyleisen^{III}-Ions, analog dem Ferrocenium-Ion, war nicht nachweisbar. (J. Amer. chem. Soc. 76, 2024 [1954]). —Ma. (Rd. 201)



Di-tetrahydroindenyl-eisen ($Fe(C_9H_{11})_2$) konnten E. O. Fischer und D. Seus aus Di-indenyl-eisen ($Fe(C_9H_7)_2$) durch Hydrierung an Pt in Alkohol erhalten. Die Verbindung ist diamagnetisch, beim Fp 18,5–19 °C entsteht orangerotes Öl, das bei 125°/10⁻³ mm unzersetzt destilliert. Die Verbindung löst sich in organischen Solventien und ist in Wasser unlöslich. An der Luft hält sie sich nur kurze Zeit. In saurer Lösung bildet sie mit H_2O_2 das wenig stabile $[Fe(C_9H_{11})_2]^+$ -Kation, das mit $[B(C_6H_5)_4]^-$ ausfällbar ist. (Z. Naturforschg. 9b, 386 [1954]). —Bo. (Rd 242)

Tetraphenyl-diboroxyd, ein neues Reagenz auf Flavonole, konnte R. Neu aus Natriumtetraphenylborat (Kalignost) durch Behandeln mit HCl bei Raumtemperatur darstellen:

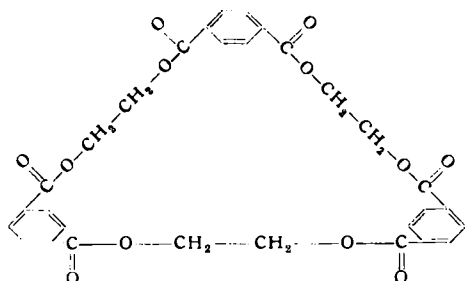


Die Substanz ist mit Wasserdampf flüchtig und kristallisiert in Nadeln vom Fp 116–118 °C; im UV-Licht zeigt sie stark blaue Fluoreszenz. Mit Flavonolen gibt sie charakteristische Färbungen, z. B. mit Morin eine starke grüne Fluoreszenz. Es lassen sich auch Atomgruppierungen erkennen, die an Stelle der Keto-Gruppe im Hetero-Ring der Flavonole ein N-Atom enthalten, mit 8-Oxychinolin z. B. entsteht eine gelbrüne Färbung und ein Niederschlag von definiertem Schmelzpunkt. Das Reagenz läßt sich zu quantitativen Flavonol-Bestimmungen heranziehen. (Chem. Ber. 87, 802 [1954]). —Be. (Rd 241)

Zur Synthese verzweigter Polymere haben M. H. Jones, H. W. Melville und W. G. P. Robertson eine neue Methode entwickelt. Zunächst wird Polystyrol in CCl_4 gelöst bei Raumtemperatur photochemisch etwa zu 5–10 % bromiert, das bromierte Polymer in Styrol-Monomer gelöst und dann mit UV geeigneter Wellenlänge bestrahlt, so daß das Brom zum Teil wieder abgespalten wird und auf Grund der entstehenden Radikalstellen Seiten-

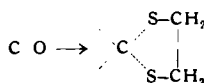
zweige des Monomeren anwachsen können. Das Längenwachstum der Seitenzweige kann durch Zugabe von CCl_4 begrenzt werden. Durch Zusammentreffen wachsender Seitenzweige tritt teilweise Vernetzung ein. Unter ausgewählten Bedingungen können verzweigt-kettige und gerade Polymere erhalten werden deren Eigenschaften so verschieden sind, daß eine fraktionierte Fällung möglich ist. Mit ^{14}C -indiziertem Styrol-Monomer kann die Ausbeute an verzweigtem Polymer bestimmt werden. Durch Neutronenaktivierung des ursprünglichen und des verbliebenen Broms ist es zusätzlich möglich, die Zahl der Verzweigungsstellen festzustellen. (Nature [London] 174, 78 [1954]). —Bo. (Rd 237)

Die Isolierung eines unerwarteten cyclischen Trimeren aus Polyäthylen-Terephthalat-Film gelang durch Zufall S. D. Ross, E. R. Coburn, W. A. Leach und W. B. Robinson beim Extrahieren des Polymeren mit Trichloräthylen im Soxhlet während 80 h. Die aus



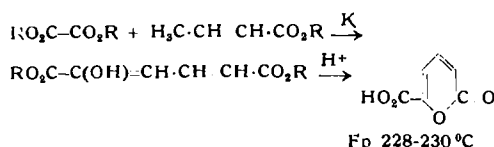
Dimethylformamid umkristallisierte Verbindung schmilzt bei $325-327^\circ\text{C}$, ist löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in verd. Säuren oder Alkalien. Analyse, Bestimmung des Verseifungsäquivalents und des Molekulargewichts stimmen mit den berechneten Werten überein. In bezug auf die Spannungstheorie ist dieses Resultat überraschend: die Bildung des Trimeren mit 30 Ringatomen verläuft schneller als die des Dimeren mit 20 Ringatomen. Es ist möglich, daß die aromatischen Ringe genügend Spannung bewirken, um die Bildung des Dimeren zu verringern. (J. Polymer Sci. 13, 406-407 [1954]). —Schae. (Rd 240)

Borfluorid-ätherat für die Kondensation von Ketonen mit Äthandithiol, bei der früher $\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, Chlorwasserstoff in Äther oder p-Toluolsulfosäure in Benzol als Kondensationsmittel dienten, verwendet L. F. Fieser. Das Reagenz wird entweder in Eisessig-Lösung oder — mit noch besseren Ausbeuten — ganz ohne Lösungsmittel verwendet, indem man es bei Raumtemperatur einer Suspension des Ketons in Äthandithiol zusetzt. Das Verfahren wurde besonders auf Steroid-ketone (Cholestan-3-on, -3,6-dion, - Δ^4 -3,6-dion) angewandt. Sie gehen hierbei in Lösung und werden in die entspr. Mono- bzw. Bis-äthylthioketale überführt.



Bei der Kondensation mit Äthylenglykol versagt das Reagenz in mehreren Fällen. Benzil liefert nur ein Mono-äthylthioketal. (J. Amer. chem. Soc. 76, 1945 [1954]). —Hsl. (Rd 177)

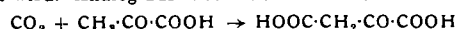
2-Py-on-6-carbonsäure ist das wichtigste Zwischenprodukt für die Gewinnung von 2-Pyronen, in die sie unter Decarboxylierung übergeht. Ihre Derivate, insbes. das Amid und verschiedene Ester, haben außerdem Interesse durch ihre Verwandtschaft mit anderen ungesättigten Lactonen, die an Tumoren wachstumshemmende Wirkung ausüben. Die Bedingungen für die Darstellung der Säure aus Oxalester und Crotonester



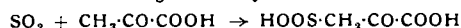
wurden von R. H. Wiley und A. J. Hart genau untersucht. Kaliumäthylat erwies sich für die erste Kondensationsstufe dem Natriumäthylat überlegen. Am besten eignet sich metallisches Kalium in Toluol. Man legt dieses vor und fügt zuerst den Oxalester, nach 2 h den Crotonester zu. Hält man diese Reihenfolge nicht ein, oder verwendet man statt der Äthyl- die Methylester, so sinken die Ausbeuten stark ab. Für die erste Stufe wurden 48-63% erzielt. Der Ringschluß unter Lactonbildung gelingt durch 6stündiges Kochen mit konz. Salzsäure mit 50% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 76, 1942 [1954]). —Hsl. (Rd 178)

Zwei hochmolekulare Komponenten mit den enzymatischen Eigenschaften der Mitochondrien wurden von Tissières aus zellfreien Extrakten von *Aerobacter aerogenes* isoliert. Ihre Molekulargewichte liegen zwischen 1 und 3×10^6 ; die höhermolekulare hat einen Durchmesser von 150 Å, das entspricht einem Volumen, das etwa eine Million mal kleiner ist als das der Mitochondrien! Allerdings ist die Aktivität der beiden neuen Substanzen gegenüber einigen Substraten des Citronensäure-Cyclus viel geringer als die der Mitochondrien. (Nature [London] 174, 183 [1954]). —Mö. (Rd 254)

SO_2 -Fixierung in der Natur machten *Chapeville* und *Fromageot* wahrscheinlich. $^{35}\text{SO}_2$ wird nämlich von Brenztraubensäure in Anwesenheit eines Extraktes aus Kaninchen-Niere unter bestimmten Bedingungen aufgenommen. Dabei entsteht eine Substanz, die offenbar das Sulfinsäure-Analogon der Oxaleinsäure ist, das sie durch Perameisensäure zu Cysteinsäure ($\text{HO}_2\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{COOH}$) oxydiert wird. Analog zur *Wood-Werkman-Reaktion*:



dürfte sich also die folgende enzymatische Reaktion abspielen:



(Biochim. Biophys. Acta 14, 415 [1954]). —Mö. (Rd 283)

Schätzung von Leukozytenwerten. *Ursula Schmidt-Groß* konnte an klinischen Fällen entscheiden, daß die Blutkörperchen, die bei akkomodationslosem Sehen gegen eine helle Fläche am Augenhintergrund als helle flimmernde Punkte sichtbar werden, Leukozyten sind. Sie beschreibt eine Methode um die Zahl der Leukozyten zu schätzen: Es wurde eine Tafel auf blauem Untergrund mit 16 Feldern gezeichnet, auf die gestaffelt in verschiedener Dichte helle Punkte aufgesetzt sind. Die Patienten müssen entoptisch durch ein blaues Glas gegen eine helle Fläche sehen und das Feld der Tafel angeben, das die gleiche Punktdichte aufweist, die sie gesehen haben. Patienten mit normalem Blutbild zeigten übereinstimmend auf die zwei Felder, die 4000-8000 Leukozyten entsprechen; nur Patienten mit abweichendem Leukozytenwert gaben entsprechend differierende Felder an. (Klin. Wschr. 32, 817 [1954]). —Wi. (Rd 248)

6-Mercaptopurin (Purinethol) zur Behandlung der akuten Leukämien und der chronischen myeloiden Leukämien. Im bakteriologischen Versuch wurde 6-Mercaptopurin als Purin-Antagonist erkannt und im biologischen Versuch zeigte es eine cytotatische Wirkung auf verschiedene Impftumoren der Maus. Im klinischen Versuch konnten bei 15 von 45 Kindern mit akuter Leukämie gute klinische und hämatologische Remissionen erzielt werden. Weitere 10 Kinder dieser Gruppe zeigten Teilremissionen und vorübergehende Besserungen des Allgemeinzustandes. Bei den akuten Leukämien des Erwachsenen dagegen sind die Erfolge geringer. Auch bei chronischen myeloiden Leukämien scheint 6-Mercaptopurin zeitweise Remissionen hervorzurufen zu können. Bei der Behandlung der chronischen lymphatischen Leukämie, der Lymphogranulomatose und der Carcinome und Sarkome war 6-Mercaptopurin nicht wirksam. Die Anfangsdosis beträgt ungefähr 2,5 mg/kg Körpergewicht pro Tag. Es muß vorsichtig unter klinischer Kontrolle dosiert werden, da toxische Nebenwirkungen möglich sind und es für 6-Mercaptopurin keine antagonistisch wirkende Substanz gibt. Die Resistenzentwicklung scheint etwas rascher aufzutreten als bei den Folsäure-Antagonisten. (Blood 8, 965 [1953]; Proc. Amer. Assoc. Cancer Res. 1, 13 [1953]; Arzneimittelforschg. 4, 146 [1954]; Praxis 43, 66 [1954]). —Li. (Rd 244)

Reserpinin¹⁾, ein neues Alkaloid aus *Rauwolfia serpentina* Benth, isolierten E. Haack, A. Popelak, H. Spingler und F. Kaiser. Es löst sich leichter als Reserpin in Chloroform, Aceton und Essigester. Fp 224-226°C, Bruttoformel $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_2$. Die Molekel enthält 6 Methoxyl-Gruppen und ist wie Reserpin (vgl. diese Ztschr. 66, 238 [1954]) ein Ester. Durch alkalische Verseifung erhält man Methanol, Reserpinsäure und Trimethoxyzimtsäure vom Fp 125-126°C. Anstelle der letzten Säure enthält Reserpin Trimethoxybenzoesäure. G. Kroneberg beschreibt die Wirkung als Reserpin-ähnlich, aber schwächer. Es ist weniger toxisch. Bei der narkotisierten Katze bewirken 1-3 mg/kg einen protahierten, über viele Stunden andauernden Blutdruckabfall. (Naturwiss. 41, 214 [1954]). —Wi. (Rd 193)

¹⁾ Der Name wird geändert werden müssen, da schon E. Schlittler, H. Sauer, und J. M. Müller in der Experientia 10, 133 [1954] ein Alkaloid $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$ als Reserpinin bezeichnen, dem sie die Formel I zuschreiben:

