

Dargestellt wurden aus

Benzolsulfohydrazonen, I	die Verbindungen II:
a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{NH}\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_5$	a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ Fp 109–111 °C
CH_3 b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{N}-\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{N}-\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ Fp 131–132 °C
c) $p-\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	c) $p-\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ Fp 158–160 °C
d) $o-\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-\text{NH}\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_5$	d) $o-\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ Fp 178–179 °C

Die Struktur der Endprodukte wurde an IIa dadurch bewiesen, daß wir diese Verbindung auch aus Benzal-benzyl-hydrazin und Benzolsulfochlorid in Methanol mit Natrium-methylat oder in Benzol mit Pyridin gewinnen konnten.

Stevens und Bamford¹⁾) erwähnen als Produkt einer Umsetzung von N-Benzal-o-nitrobenzol-sulfohydrazid in Acetonitril mit Na-

triumalkoholat eine Verbindung, der sie die Struktur

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CH}(\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5$$

zuerteilen. Die Verbindung soll sich durch Anlagerung von o-Nitrobenzolsulfinsäure an gleichzeitig entstehendes Benzalazin bilden. Nach unserer Auffassung handelt es sich auch hier um eine Verbindung des Typs II, und zwar um $C_6H_5CH=N-N(SO_2C_6H_4NO_2)CH_2C_6H_5$. Wir stellten nämlich eine Substanz mit dem von den Autoren angegebenen Schmelzpunkt ($138-139^\circ C$) ebenso wie diese aus dem N-Benzal-o-nitrobenzolsulfohydrazid durch Erwärmen in Acetonitril mit Alkoholat her. Diese Verbindung erhielten wir aber auch aus Benzal-benzyl-hydrazin und o-Nitrobenzol-sulfochlorid mit Natriumalkoholat in Alkohol, dagegen bisher nicht

aus Benzalazin und o-Nitrobenzol-sulfinsäure in Acetonitril in Gegenwart von Alkoholat.

Die Darstellungsmethode von N-Alkylsulphydrazonen wird nach verschiedenen Richtungen weiter verfolgt. Ausführlich soll darüber an anderer Stelle berichtet werden.

Eingeg. am 14. März 1955 [Z 166]

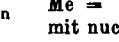
Versammlungsberichte

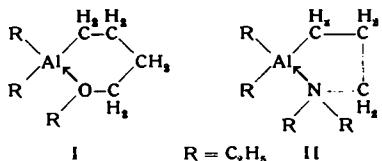
Chemische Gesellschaft in der DDR

21. bis 23. Oktober 1954 in Leipzig

G. BÄHR und GERHARDT ERNST MÜLLER, Greifswald: Zur Frage der Existenz metallorganischer Innerkomplexe.

Als metallorganischer Innerkomplex wird eine Verbindung definiert, in der ein Metallatom an ein Kohlenstoffatom eines organischen Restes gebunden ist, der in ringünstigem Abstand eine vom Metallatom koordinierte Gruppe trägt, allgemein:

Vom Metallatom koordinierte Gruppe trage, angeben:

 $(\text{CH}_2)_n$ Me = Metallatom, K = koordinierbare Gruppe
 mit nucleophilem Atom (Äther-, Amin-, Thioäther-Gruppe), n ist z. B. 2, 3 oder 4. Die Verbindungs-typen: $\text{R}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_n\text{OR}$ und $\text{R}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_n\text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$), wurden synthetisiert und durch chemische und physikalische Kriterien ihr Innerkomplexcharakter erwiesen. Ausführlich wurden das Diäthyl-4-äthoxybutyl-aluminium (I) sowie das Diäthyl-3-diäthylaminopropyl-aluminium (II) behandelt. Auf Möglichkeiten zur Synthese metallorganischer Innerkomplexe über „Vorkomplexe“ wird hingewiesen.



H. BEHRENS, München: Die Kohlenoxydreaktionen von Nickel- und Kobaltsulfid im wässrig-alkalischen Medium¹).

Die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Bildung aus NiS und CO im wäßrig-alkalischen System konnte im Sinne der Gleichung

NIS + 5 CO + 4 OH⁻ → Ni(CO)₄ + CO₃²⁻ + S²⁻ + 2 H₂O
 aufgeklärt werden. Hierbei wird angenommen, daß primär Ni(CO)₄ und elementarer Schwefel entstehen, wobei letzterer unter der katalytischen Einwirkung von noch nicht umgesetztem NiS bei gleichzeitiger Bildung der äquivalenten Menge Carbonat zu löslichem Sulfid reduziert wird:

Dieser Vorgang spielt vor allem anfänglich die entscheidende Rolle, während sich im weiteren Verlauf Nebenreaktionen bemerkbar machen, die auf einer Disproportionierung des elementaren Schwefels beruhen und die Bildung von SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und S_x^{2-} zur Folge haben. Da insbesondere $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und S_x^{2-} zersetzend auf $\text{Ni}(\text{CO})_4$ wirken, kann ein quantitativer Ablauf der Reaktion nur herbeigeführt werden, wenn die hemmenden löslichen Reak-

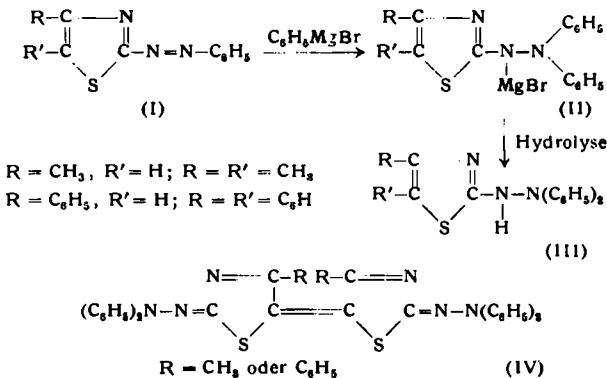
tionskomponenten kontinuierlich entfernt werden. Voraussetzung hierfür ist ferner, daß mit absolut Sauerstoff-freiem CO und unter peinlichstem Ausschluß von Luft gearbeitet wird, da NiS sonst zu NiSOH oxydiert wird, was den vorzeitigen Stillstand der Reaktion zur Folge hat. Beim Kobaltsulfid liegen die Verhältnisse grundsätzlich gleich, nur entsteht hier Carbonylkobaltat (-I), $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, das nicht – wie das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – im CO-Strom abgetrieben wird, sondern in der Reaktionslösung verbleibt.

H. BEYER, Greifswald: Über die Grignard-Reaktion der 2-
Phenylazo-thiazole (mit C. F. Kräger und M. Zander).

Während Azobenzol mit Phenylmagnesiumbromid nur Hydrazobenzol liefert, tritt bei den am Thiazol-Kern in 4- bzw. 4- und 5-Stellung substituierten 2-Phenylazo-thiazolen (I) unsymmetrische Addition des Phenylmagnesiumbromids (II) ein; bei der anschließenden Hydrolyse werden die entspr. substituierten N,N-Diphenyl-N'-thiazolyl-(2)-hydrazine (III) erhalten. Ihre Konstitution wurde durch Kondensation von 1,1-Diphenyl-thiosemicarbazid mit den betreffenden α -Halogenketonen sichergestellt.

Bei der Umsetzung von 2-Phenylazo-4-methyl-thiazol mit Phenylmagnesiumbromid findet zwar zunächst auch Addition statt, bei der Hydrolyse erfolgt aber sofort Oxydation zu einem blauen chinoiden Farbstoff (IV), in dem die 5-Stellungen zweier Thiazol-Kerne verknüpft sind. Die entspr. Phenyl-Verbindung wird erst bei mehrstündigem Kochen des Grignard-Ansatzes von 2-Phenylazo-4-phenyl-thiazol gebildet.

Sowohl für den Verlauf der Grignard-Reaktion als auch für die Bildung der „Thiazolblau-Farbstoffe“ wird eine theoretische Deutung gegeben.



¹⁾ Vgl. *H. Behrens u. E. Eisenmann*, Z. anorgan. u. allgem. Chem., im Erscheinen.

Verbindungen der allgemeinen Formel $[M^x(C_5H_5)_3]^{x-2}$ umfassen sowohl ungeladene, leicht flüchtige Metallorganyne als auch wasserlösliche Kationen mit charakteristischen, gemeinsamen Fällungsreaktionen. Den Verhältnissen der Dicyclopentadienyl-Verbindungen schließt sich eng die Reihe der Metalldiindenyle der allgemeinen Formel $[M^x(C_9H_7)_2]^{x-2}$ an, obgleich hier bereits der Existenzbereich der charakteristischen Bindungsform wesentlich eingeschränkter erscheint. Abschließend wurden Monocyclopentadienyl-metallocarbonyle (C_5H_5) $M(CO)_x$ sowie Dicyclopentadienyl-dimetallocarbonyle (C_5H_5) $M(CO)_xM(C_5H_5)$ behandelt, denen sich auch bereits eine erste Cyclopentadienyl-metall-nitrosyl-Verbindung (C_5H_5) MNO an die Seite stellen lässt.

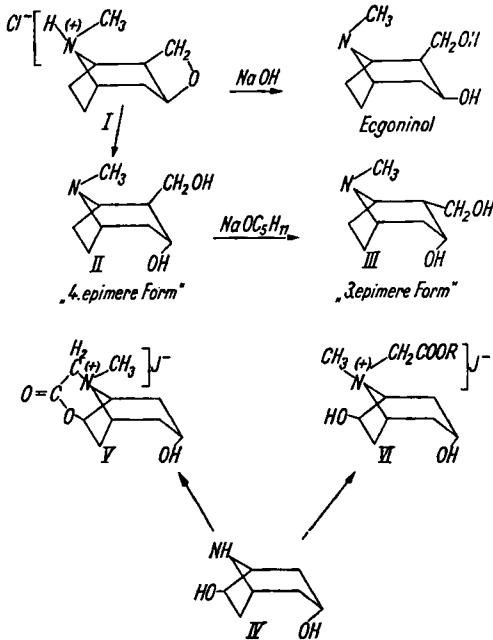
G. FODOR, Szeged: Über die Stereochemie der Alkaloide.

Es wurden auf diesem Gebiet in den letzten Jahren zwei neue Methoden zur Konfigurationsbestimmung ausgearbeitet.

Einerseits konnte man die umkehrbare Wanderung der Acyl-Gruppen von Aminoalkoholen, andererseits die Kondensation von cis-Aminoalkoholen mit Jodessigsäure-äthylester zu quartären Lactonsalzen heranziehen. Die Bildung von I aus 2-β-Chlormethyl-3-β-tropanol wurde gedeutet und die Stereochemie der Verbindung ausführlich besprochen¹⁾. Durch Aufspaltung des Ringes mit Hilfe verschiedenster nucleophiler Reagenzien wurden u. a. am C₃ epimere Verbindungen des Cocains bzw. Ecgoninols hergestellt (z. B. II). Letztere ließ sich durch Natriumamylat in ein neues Isomeres überführen (III). So wurden nunmehr alle vier möglichen diastereoisomeren Formen des Ecgoninols erhalten. Die Oxydation derselben zu sämtlichen Cocain-Epimeren ist bereits im Gange.

Die am Endoäthylen-Ring eine Sauerstoff-Funktion enthaltende Tropanalkaloide lieferten schon früher bei der Kondensation mit Jodessigester die entspr. Lactonsalze, z. B. V. Die Konfigurationen der Pyrrolizidin-Alkamine: Platynecin, Retronecin und Heliotridin wurden deduktiv bewiesen.

Die Konfiguration der quartären Lactonsalze vom Typ V bezüglich des Tropan-Stickstoff-Atoms ist eindeutig bestimmt. Durch umgekehrte Reihenfolge der Umwandlung von nor-Tropolonen (z. B. von IV) in die quartäre Verbindung, d. h. zuerst Carbäthoxymethylieren, und darauf folgenden Methylieren, konnte das nicht lactonisierbare N-epimere Estersalz (VI) erhalten werden, dessen Konfiguration ebenfalls eindeutig angegeben werden konnte. Die Selektivität der Quartärisierung von Tropan-Alkaloiden mit einem tertiar gebundenen Stickstoff ließ weiterhin die Möglichkeit zur Bestimmung der energetisch bevorzugten



Lage des „dritten“ Substituenten am tertiären Tropanring-Stickstoff. Eine Deutung für die Selektivität dieser Umwandlung ist einerseits durch die Annahme einer Pitzerschen Spannung im Fünfring, andererseits durch eine dieser parallel wirkenden Wasserstoffbrücke der 6-Oxotropane gegeben. Bei weniger deformierten

¹⁾ Vgl. hierzu diese Ztschr. 66, 378 [1954].

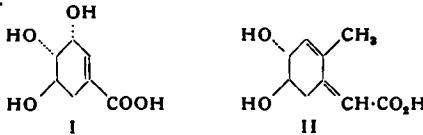
Tropan-Derivaten, z. B. bei Oscin, besteht eine viel geringere Stabilität der Konfiguration am tertiären N-Atom als bei 3-α-6-β-Dioxytropolan. Bei den aus zwei metaannellierten Piperidin-Ringen bestehenden Granaten-Alkaloiden ist in keinem der beiden flexiblen Sechsringe eine Pitzer-Spannung möglich. Die Orientierung der Methyl-Gruppe am Stickstoff scheint dementsprechend auch nicht selektiv zu sein. Diese Auffassung ließ sich durch die Versuchsergebnisse bestätigen.

H. FRANCK und INGEBORG SCHULZ, Berlin: Die Glasbildung in den binären Systemen $WO_3-P_2O_5$ und $MoO_3-P_2O_5$.

WO_3 zeigt bei Anwesenheit von P_2O_5 recht gute glasbildende Eigenschaften; das WO_3 -reichste dargestellte Glas enthält 88 Gew.-% WO_3 . $MoO_3-P_2O_5$ -Gläser scheinen nicht zu existieren; es konnten nur $MoO_{(3-x)}-P_2O_5$ -Gläser mit einem x-Wert von 0,2-0,3 dargestellt werden. Bei der Darstellung dieser Gläser aus MoO_3 und H_3PO_4 gilt MoO_3 ohne Anwesenheit eines Reduktionsmittels einem Teil seines Sauerstoffs ab. Für dieses Verhalten wird der geringe Feldstärkenunterschied von P^{5+} und Mo^{6+} bei relativ hoher Feldstärke beider Partner verantwortlich gemacht. Alle dargestellten $WO_3-P_2O_5$ - und $MoO_{(3-x)}-P_2O_5$ -Gläser gehen mit siedendem Wasser ohne Änderung ihrer Zusammensetzung allmählich in Lösung. Ihre Lösungsgeschwindigkeit ist in charakteristischer Weise von ihrer chemischen Zusammensetzung abhängig.

R. GREWE, Kiel: Homologe Derivate der Shikimisäure.

Man kann das Chlorid der Triacetyl-shikimisäure nach Arndt-Eistert mit überschüssigem Diazomethan umsetzen und anschließend nach Wolff umlagern. Die entstehende neue Säure hat aber nicht die erwartete Bruttozusammensetzung, sondern ein H_2O zu wenig und ein CH_2 zu viel. Auf Grund von analytischen Befunden und durch Modellversuche ergibt sich für die neue Säure die Formel II.



H. GROSSE-RUYKEN, Rostock: Ammoniak- und Amin-Anlagerungsverbindungen von Fluorsilanen.

Während die meisten Siliciumhalogenide mit Ammoniak oder Aminen unter Spaltung der Si-Halogen-Bindung reagieren, tritt eine derartige Reaktion zwischen einer Si-F-Bindung und einem NH_3 -Derivat nicht ein. Statt dessen tritt bei Si-Verbindungen mit hohem F-Gehalt eine Anlagerung des NH_3 oder Amins ein, wobei eine Koordinationszahlerhöhung des Si angenommen werden kann. Erstmals wurden dargestellt: $CH_3SiF_3 \cdot 2NH_3$, $Cl-CH_3-SiF_3 \cdot 2NH_3$, $C_6H_5SiF_3 \cdot 2NH_3$, $HSiF_3 \cdot 2NH_3$, $(CH_3)_2N-SiF_3 \cdot 2NH_3$. Eigenartig ist das Verhalten des $(CH_3)_2SiF_2$, das im flüssigen Zustand nur begrenzt mit NH_3 mischbar ist, im festen Zustand jedoch, wie durch die thermische Analyse belegt wird, die Verbindung $(CH_3)_2SiF_2 \cdot 2NH_3$ bildet. Für eine Wechselwirkung zwischen $(CH_3)_2SiF$ und NH_3 konnten bisher keine Anhaltspunkte gefunden werden.

W. HIEBER, München: Komplexchemie des Kohlenoxyds (Überblick unter besonderer Berücksichtigung neuer Ergebnisse).

Das besondere Gepräge der Metall-Kohlenstoff-Bindung kommt u. a. im reaktiven Verhalten der Metallocarbonylen zum Ausdruck. Bei den Eisen- und Kobalt-carbonylen zeigt sich die charakteristische Tendenz zur Bildung von Tetracarbonylo-Anionen, wie sie schon früher aufgedeckt wurde („Basenreaktionen“) und auch der Reaktion dieser Carbonyle mit Aminen oder Alkoholen zugrundeliegt²⁾. Mit Kobaltcarbonyl entstehen stets ionogen gebaute Komplexe mit dem Tetracarbonylo-Kobalt(-I)-Anion $[Co(CO)_4]^{2-}$, entsprechend führen nach neuen Untersuchungen am System Eisentetracarbonyl-Äthylendiamin (=en) die Reaktionen mit Eisencarbonylen im Sinne des Schemas 2 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Fe^{2+}$ letzten Endes zu Tetracarbonylo-Ferraten(-II). Primär treten hierbei Komplexe mit mehrkernigen Anionen auf: $[Fe\text{en}_3]^{2-}$, $[Fe\text{en}_3](CO)_4$ und $[Fe\text{en}_3][Fe_2(CO)_6]$, die bei 145 °C in $[Fe\text{en}_3]^{2-}$ übergehen. Es bedarf in jedem Fall besonderer Prüfung, inwieweit es sich bei solchen Reaktionen, auch anderer Metallocarbonyle, um Substitution, z. B. von CO durch Amin oder Isonitril u. a. handelt, oder um die Bildung von Komplexen mit Carbonyloanionen³⁾.

²⁾ Vgl. W. Hieber u. Mitarb., diese Ztschr. 64, 465, 467 u. 480 [1952].

³⁾ Vgl. zuletzt W. Hieber u. J. Sedlmeier, Chem. Ber. 87, 789 [1954] u. die dort zit. Literatur.

Die typischen Merkmale der CO-Komplexe, besonders auch das Bestreben zur Bildung edelgaskonfigurierter Verbindungen mit anomaler Oxydationszahl des Metallatoms, werden durch das Vorliegen mesomerer Doppelbindungsstrukturen zwischen Metall- und C-Atom gedeutet. Andere mesomeriefähige Systeme sind, wie an Hand einer Übersicht gezeigt wird, stets solche, die (ebenso wie CO) zur Aufrichtung ihrer Dreifachbindung befähigte Gruppen enthalten, nämlich CN^- (Cyanosalzo⁴), $\text{CN}-\text{R}$ (Isonitrile), NO^+ (Nitrosylkomplexe), $\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ (Alkinylkomplexe⁵); ihnen schließen sich Komplexe mit Verbindungen des 3wertigen Phosphors und seiner Homologen als Liganden an.

Abschließend wird unter ähnlichen Gesichtspunkten die Frage der Existenz metallorganischer Verbindungen von Übergangsmetallen diskutiert⁵.

R. HOLST, Bitterfeld: Über den Einfluß von Cl-Ionen auf den Chemismus des Bayer-Tonerde-Prozesses.

Bei einer Chlorid-haltigen Rohtonerde wurde der Einfluß der Chlor-Ionen im gesamten Konzentrationsbereich der Aluminatlauge, besonders auf die Aufschließbarkeit des Rohstoffs, auf das Klärvermögen des Rotschlammes und auf den Vorgang beim Ausführen des Tonerdehydratations geprüft. Danach werden die Zersetzung der Laugen und das Klärvermögen des Rotschlammes durch Cl-Ionen nicht beeinflußt. Dies steht im Gegensatz zu der Ansicht und den Angaben von R. Scholder in einer Patentschrift. Beim Aufschluß dagegen wirkt sich die Anwesenheit der Cl-Ionen in bestimmten Konzentrationsbereichen vorteilhaft aus, da sie in der Lage sind, Hydroxyl-Gruppen zu ersetzen, und man somit bei gleich gutem Erfolg weniger freies Alkali im Kreislauf führen kann.

D. IVANOFF, Sofia: Über einige komplexe Organolithium-Verbindungen.

Vortr. hat gezeigt, daß einige Carbonsäuren mit Grignardschen Reagenzien reagieren, wobei ein Wasserstoffatom in α -Stellung durch die MgX -Gruppe ersetzt wird. Man erhält so Verbindungen, die gleichzeitig die MgX - und die COOH -Gruppe enthalten und komplexe Organomagnesium-Verbindungen genannt werden. Ähnlich verhalten sich auch die Organolithium-Verbindungen gegen die genannten Säuren. Z. Zt. wird das Zusammenwirken einiger ArLi -Verbindungen mit Natriumphenylacetat studiert.

K. A. JENSEN, Kopenhagen: Zur Chemie der Olefinkomplexe.

Lange hat man versucht, mehr als eine Molekel Olefin in Platin-komplexe einzuführen. Durch Einwirkung von bestimmten Diolenen auf K_2PtCl_4 bilden sich aber wohldefinierte Verbindungen vom Typus PtCl_2 -Diolefins. Es gelingt, solche Verbindungen von 1,5-Hexadien (Biallyl) und Diallylätther, aber nicht von Butadien, Divinylätther und 1,7-Octadien darzustellen. Der Abstand zwischen den Doppelbindungen darf also nicht zu klein und nicht zu groß sein. Dies deutet darauf hin, daß beide Doppelbindungen an dasselbe Platinatom gebunden sind. Molekulargewichte, Dipolmomente und chemische Eigenschaften der Verbindungen sind auch in Übereinstimmung mit dieser Annahme. Ähnliche Verbindungen wurden auch von Cyclooctetetraene dargestellt.

Nach infrarotspektroskopischen Messungen ist die Doppelbindung der an Platin gebundenen ungesättigten Verbindung nicht aufgehoben. Dies spricht sehr zugunsten des von Dewar vorgeschlagenen Bindungstyps, welcher auch weitgehend die chemischen Eigenschaften der Olefinkomplexe zu erklären vermag. Überraschenderweise sind die Diolefinkomplexe glatt löslich in verd. Natriumhydroxyd; es wurde diskutiert, ob diese Eigenschaft möglicherweise durch Umwandlung in eine wahre Platin-organische Verbindung zu deuten ist.

A. KISS, Szeged (Ungarn): Über die Lichtabsorption der Komplexverbindungen.

Es wurde eine umfassende Theorie des Mechanismus der Lichtabsorption der Komplexe mit elektrostatischer Art von Bindungen gegeben. Grundzüge einer Arbeitshypothese wurden dargelegt, nach welchen die Lichtabsorption der Komplexe mit Atombindungen behandelt werden kann.

Es wurden die Resultate von gruppentheoretischen Berechnungen besprochen, nach welchen die Aufspaltung der p -, d - und f -Terme bei jeder Symmetrie des Potentialfeldes und so auch die Anzahl der Banden angegeben werden kann. Weiterhin wurden alle bei den Komplexen zu erwartenden Anregungsarten diskutiert.

⁴) Nach Ergebnissen neuer Arbeiten, über die demnächst an anderer Stelle veröffentlicht wird.

⁵) Vgl. hierzu R. Nast, Z. Naturforsch. 8b, 381 [1953].

A. N. NESMEJANOW, UDSSR: Die Stereochemie der elektrophilen und radikalaren Substitution am Olefinkohlenstoffatom am Beispiel der Quasikomplexverbindungen.

Bei der direkten Einwirkung von Acetylen auf die entsprechenden Metallchloride wurden cis- und trans- $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{HgCl}$, cis- und trans-($\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}$)₂ SbCl_3 und trans-($\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}$)₂ SbCl_3 erhalten. Diese Stoffe wurden in cis- und trans-($\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}$)₂ Hg , cis- und trans-($\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}$)₂ Sb und trans-($\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}$)₂ SbCl umgewandelt.

Aus den Quecksilber-Verbindungen wurden nach einer Reihe von heterolytischen elektrophilen und homolytischen Austauschreaktionen die Cis- und Trans-Modifikationen der Chloryvinyl-Abkömmlinge des Ti , Sn und Pb dargestellt und zwar ($\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}$)₂ SnCl_3 , ($\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}$)₂ SnCl , ($\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}$)₂ $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ und ($\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}$)₂ TiCl .

Alle diese Austauschreaktionen verlaufen stereochemisch eindeutig unter Beibehaltung der Konfiguration des Chloryvinyl-Radikals. Diese und eine Reihe anderer Metallaustauschreaktionen in metallorganischen Olefinsabkömmlingen dienen der Regel von der Konfigurationsbeibehaltung in elektrophilen und homolytischen Substitutionsreaktionen am Olefinkohlenstoff als Grundlage. Alle metallorganischen Chloryvinyl-Verbindungen und auch eine Reihe anderer vom Vortr. und seinen Mitarbeitern beschriebener Addukte von Acetylen-Verbindungen (Alkoholen, Säuren und ihren Estern) an Quecksilbersalze verhalten sich beim Angriff eines Komplexbildners wie Quasikomplex-Verbindungen. Sie zerfallen leicht unter Freisetzung des Ausgangs-Acetylens (oder des Acetylen-Derivates). Diese bei den Trans-Konfigurationen besonders scharf ausgeprägten Eigenschaften werden durch eine σ -Konjugation der $\text{Cl}-\text{C}$ - und $\text{C}-\text{Me}$ -Bindungen im System $\text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{Me}$ erklärt und der Angriff auf die Endatome (Cl und Me) des konjugierten Systems wird auf Analogie mit der 1,4-Anlagerung an Dien- und ähnliche konjugierte Systeme zurückgeführt.

G. OLÁH, Budapest: Neuere Ergebnisse in der Chemie der aliphatischen Fluor-Verbindungen.

Ein Verfahren zur Darstellung aliphatischer Fluor-Verbindungen durch Austausch von Halogenen unter Mitwirkung von Alkalifluoriden und ultravioletter Bestrahlung wurde entwickelt. Es läßt sich bei gewöhnlichem Druck und verhältnismäßig niedriger Temperatur ausführen und erfordert weder spezielle Werkstoffe für die Apparaturen, noch eine besondere Technik. Bisher wurde die Anwendbarkeit von KF , NaF , LiF und CaF_2 untersucht. Dargestellt wurden Fluoralkohole, Fluorcarbonsäuren, Fluorcarbon-säureester, Säurefluoride, Fluoraldehyde, Fluorketone, Fluoralkylhalogenide, Acetoluorzucker, Fluorphosphor- und Fluorthiophosphorsäureester. Es folgt die Besprechung des Reaktionsmechanismus. Weiter werden behandelt: Darstellung des Fluormethanols aus Fluoracetaten bzw. Formylfluorid; Untersuchung des Fluormethyliens; Darstellung von Formylfluorid aus Fluorsulfonsäure und wasserfreier Ameisensäure; Formylieren mit Hilfe von Formylfluorid; Darstellung von 2-Fluoräthan-Derivaten; Fluorurethane und ihre Derivate; Wirkung der Fluorurethane auf experimentelle Krebsgeschwülste; Darstellung von ω -Fluoralkylaminen durch LiAlH_4 -Reduktion von ω -Fluorcarbonsäureamiden; Darstellung von ω -Fluorcarbonsäuren; Darstellung von ω -Fluoralkoholen durch LiAlH_4 -Reduktion der ω -Fluorcarbonsäureester; Darstellung des Fluoracetaldhydes und Untersuchung seiner Eigenschaften.

L. REICHEL, Berlin: Über die Biogenese der Terpene.

Vortr. ist es gelungen, unter milden Bedingungen aus Aceton in Gegenwart von Glykokoll Diacetonalkohol herzustellen. Vom Diacetonalkohol ausgehend konnte andererseits, unter Heranziehung von Fermentensystemen, die β -Methylcrotonsäure erhalten werden. Die β -Methylcrotonsäure, eine zelleigene Säure der Pflanzen (Seneciosäure), dürfte die wichtige intermediaire Zwischenstufe für die biologische Synthese der Terpene sein. Als Arbeitshypothese wird angenommen, daß der weitere Aufbau schrittweise vollzogen wird, indem Moleküle der β -Methylcrotonsäure mit Hilfe von Co-Ferment A vereinigt werden.

O. A. REUTOW, UDSSR: Die Verwendung von Diazonium-Doppelzulen zur Synthese metallorganischer Verbindungen.

Um präparative Methoden der Synthese bestimmter antimetallorganischer Verbindungstypen auszuarbeiten, wurde der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Reaktion der Zersetzung von $\text{ArN}_2\text{Cl-SbCl}_3$ mit Metallstaub studiert. Es wurden bequeme

Methoden zur Synthese gemischter antimonorganischer Verbindungen $\text{ArAr}'\text{SbX}_3$ und $\text{Ar}_2\text{Ar}'\text{SbX}_2$ erarbeitet, die in der Einwirkung verschiedener Diazonium-Doppelsalze und Diazo-Verbindungen auf ArSbX_3 und Ar_2SbX_2 bestehen.

Für quecksilber-, arsen- und antimonorganische Verbindungen wurden Darstellungsmethoden über aryl-azocarbonasäure Salze ausgearbeitet: $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{COOK} + \text{MeCl}_n \rightarrow \text{ArMeCl}_{n-1} + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{KCl}$.

Diazonium-Doppelsalze vom Typ $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ArN}_2\text{Cl}$, $\text{ArSbCl}_4 \cdot \text{Ar}'\text{N}_2\text{Cl}$ und $\text{Ar}_2\text{SbCl}_3 \cdot \text{Ar}'\text{N}_2\text{Cl}$ wurden synthetisiert und auf ihnen aufbauend Darstellungsmethoden für Verbindungen vom Typ ArSbX_4 , Ar_2SbX_3 und Ar_3SbX_2 ausgearbeitet.

Die Abhängigkeit der Beständigkeit von Doppelsalzen des Typs $\text{p-X-C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_4 \cdot \text{p-Y-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ vom Charakter der Substituenten X und Y wurde studiert. Es wurde gezeigt, daß die Salze beständig sind, wenn X ein Substituent der zweiten und Y ein Substituent erster Ordnung ist.

Weiter wurde gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit $\text{p-X-C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} + \text{Fe} \rightarrow \text{p-X-C}_6\text{H}_4\text{(C}_6\text{H}_4\text{)-SbCl}_3 + \text{N}_2 + \text{FeCl}_2$ beim Verändern des Substituenten X in der Reihenfolge $\text{O}_2\text{N}-, \text{Cl}-, \text{H}-, \text{CH}_3-, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$ beständig wächst.

Die dargelegten Resultate sind nicht zu erklären, wenn man an der z. Z. allgemein anerkannten Ansicht über den homolytischen Zerfallscharakter der Diazonium-Doppelsalze bei der Bildung metallorganischer Verbindungen festhält.

Wenn man jedoch umgekehrt annimmt, daß die untersuchten Reaktionen heterolytischen Charakter tragen, so werden die beobachteten Abhängigkeiten verständlich.

F. RUNGE, Halle: Metallorganische Verbindungen des Galliums und Indiums.

Organometallverbindungen von Gallium und Indium sind bereits von Mendelejew vorausgesagt, aber neuerdings erst dargestellt worden. Die Darstellung gelingt am bequemsten mit Hilfe von Grignard-Verbindungen, wobei es allerdings bei den Aryl-Verbindungen nicht möglich ist, alle 3 Halogenatome durch Aryl zu ersetzen. Die Organometallverbindungen sind an sich stabil, aber außerordentlich empfindlich gegen Sauerstoff oder Wasser. Sie neigen zur Bildung von Nebenvalenzverbindungen, weswegen man leicht destillierbare Ätherate und Assoziate erhält.

A. SIMON und **H. SCHEIBE**, Dresden: Über einen Kobalt-Aminosäure-Amminkomplex und seine therapeutische Verwendung.

Während die einfachen Co-Salze zwar eine gute Wirkung auf das Knochenmark haben, sind mit ihrer Verabreichung jedoch unangenehme Nebenerscheinungen verbunden, weil der Co-Ionen-Spiegel in diesen Fällen zu hoch liegt und Kobalt dann giftig wirkt (Brezkreis, Übelkeit, Schweißausbruch usw.). Vortr. haben einen Komplex entwickelt, dessen sekundäre Dissoziation so abgestimmt ist, daß die Co-Ionenkonzentration nicht so hoch ansteigt, daß Nebenerscheinungen auftreten. Es wurden zwei isomere Formen des Komplexes lichtabsorptiometrisch untersucht und ihre Löslichkeit und therapeutische Wirkung beschrieben. Dabei ist wesentlich, daß der Co-Komplex auch in eisenrefraktären Fällen anspricht; klinische Erfahrungen liegen vor.

O. WICHTERLE, Prag: Diensynthesen neuer Heterocyclen.

SO_2 und SeO_2 werden bekanntlich an Dieno unter Bildung cyclischer Fünfringe (cycl. Sulfone bzw. Selenone) angelagert. Dieses Verhalten ist durch das Vorhandensein eines einsamen Elektronenpaars kombiniert mit einer Elektronenlücke verständlich. Von anderen Verbindungen mit diesen Eigenschaften, dem CO und den Isocyaniden, ist bekannt, daß sie mit Dienen nicht reagieren.

Die übrigen Verbindungen dieser Art, die Nitroso-Verbindungen und die Thionylamine, wurden in ihrem Verhalten gegenüber Dienen untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die Nitroso-Verbindungen zwar wohl definierte Additionsprodukte geben, die aber keineswegs analog zum SO_2 als Pyrrolidinoxyde aufzufassen sind. Es handelt sich dabei um o-Oxazin-Derivate, die durch Anlagerung des Dieno an die N=O-Doppelbindung entstehen. Diese Oxazin-Synthese ist nicht auf alle Verbindungen mit N=O-Gruppe anwendbar. Es reagieren nur diejenigen Nitroso-Verbindungen, bei denen die Elektronendichte der N=O-Doppelbindung verringert ist. Diese Eigenschaft haben z. B. die α -Cyan- und die α -Chlor-nitroso-Verbindungen. Bei letzteren bildet sich ein salzartiges Addukt, das als Imoniumsalz aufzufassen

ist. Bei der Hydrolyse mit Wasser oder Alkohol entsteht dann das unsubstituierte Oxazin, das nur über diesen Umweg zu synthetisiert ist. Bei den Reaktionen von aromatischen Thionylaminen mit Dienen entstehen ebenfalls Addukte durch Anlagerung des Dieno an die S=N-Doppelbindung. Die gebildeten Verbindungen leiten sich von dem bisher unbekannten o-Thiazin-Ring ab. Hydrolyse mit starken wässrigen Säuren ergibt nicht die entspr. ungesättigten Aminosulfinsäuren, sondern unter SO_2 -Abspaltung ein ungesättigtes Amin. Durch Einwirkung starker Alkalien werden die Thiazin-Derivate in substituierte Pyrrole überführt. Nach diesen Ergebnissen kann gesagt werden, daß die Dien-Addition unter Fünfring-Bildung allein auf SO_2 bzw. sein Se- und Te-Analogen beschränkt bleiben wird.

H. WILSKI, Tübingen: Über neuere Leitfähigkeitsmessungen in Lösungsmittelgemischen.

Präzisionsleitfähigkeitsmessungen an hochverdünnten Lösungen eines Salzes aus möglichst kugelförmigen Ionen — $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ J⁻ in einem Lösungsmittelgemisch, dessen Komponenten nicht zur Assoziation bzw. zur H-Brückenbildung neigen, und dessen DK > 30 ist, $\text{CH}_3\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, zeigen eine gute Bestätigung der Debye-Hückel-Onsagerschen Grenzgesetze über den ganzen Lösungsmittelmolenbruch, wenn man einer schwachen, vom Molenbruch abhängigen Ionenassoziation Rechnung trägt.

Die Waldensche Regel $\Lambda_0 \cdot \eta = \text{konst.}$ ist in diesem Fall ebenfalls mit guter Näherung erfüllt. Ersetzt man das Nitrobenzol durch ein Lösungsmittel höherer DK (H_2O), so ergibt sich ein monotoner Zurückgehen der Ionenassoziation mit steigendem Wassermolenbruch. Bei der Untersuchung von HCl im System $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ erhält man ein entspr. Ergebnis, während die Messungen an einem schwachen Elektrolyten — Trinitrophenol — im gleichen System und an 2,6-Dinitrophenol in $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{H}_2\text{O}$ ein Maximum der Dissoziationskonstanten bei mittleren Molenbrüchen liefern, das durch optische Messungen bestätigt werden konnte. Die Waldensche Regel ist auch nicht näherungsweise erfüllt, was nur durch Strukturänderung des Lösungsmittels bzw. den speziellen H⁺-Wanderungsmechanismus gedeutet werden kann.

A. ZAPPEL, Leverkusen: Die Bedeutung der Additionsreaktionen der SiH-Bindung.

Der Direktsynthese von siliciumorganischen Verbindungen nach Rochow und dem Verfahren, über metallorganische Verbindungen zu den Ausgangsprodukten der Silicone zu gelangen, wird die Reaktion von organischen Doppelbindungen mit SiH-Bindungen zur Seite gestellt. Die Addition wird als eine Radikalreaktion gedeutet und die Möglichkeit, dieselbe Reaktion mit Si-Halogenbindungen vorzunehmen, diskutiert. Die Darstellung von Fluororganosilanen nach diesem Verfahren in den Farbenfabriken Bayer wurde beschrieben.

W. ZEIL, Karlsruhe: Über zwischenmolekulare Verbindungen der Magnesiumhalogenide mit Tetrahydrofuran.

In einer früheren Arbeit²⁾ über die Struktur der Grignardschen Verbindungen wurden die Magnesiumhalogenide als Modellsubstanz benutzt. Bei Ausdehnung der Untersuchungen auf andere Lösungsmittel, insbes. Tetrahydrofuran, ergab es sich, daß die damals postulierte Doppelmolekelpbildung für dieses Lösungsmittel nicht gültig ist, sondern durch Bildung zwischenmolekularer Verbindungen verhindert werden kann. Es wird über thermodynamische Messungen an Anlagerungsverbindungen des Tetrahydrofurans an die Magnesiumhalogenide berichtet, sowie diese Messungen mit in der Literatur vorhandenen Daten verglichen und die molekulophysikalischen Bedingungen einer Assoziation diskutiert.

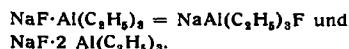
K. ZIEGLER, **E. HOLZKAMP**, **R. KÖSTER** und **H. LEHMKUHL**, Mülheim/Ruhr: Über komplexe organische Verbindungen des Aluminiums.

Den bekannten komplexen Alkali-Aluminium-Verbindungen der Art $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$ u. ä. reihen sich formal die vom Vortr. zusammen mit E. Holzkamp erstmals dargestellten Magnesium-Aluminium-Verbindungen $\text{Mg}[\text{AlR}_4]_2$ und $\text{R-Mg}[\text{AlR}_4]$ (R gleich CH_3 oder C_2H_5) an. In den Eigenschaften, insbes. in der Komplexbeständigkeit und im Elektrolytcharakter weichen sie stark von den Alkaliverbindungen ab. $\text{CH}_3\text{-Mg}[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]$ ist unter bestimmten Bedingungen unzersetzbar destillierbar und nimmt eine Zwischenstellung ein zwischen den rein hetero-

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 424 [1952].

polaren, Alkali enthaltenen Komplexen und den offenbar „auto-komplexe“, gleichfalls destillierbaren assoziierten Aluminium-alkylen selbst.

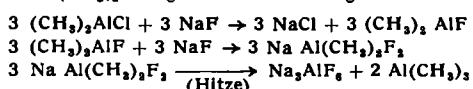
Aluminumtrialkyle bilden sehr charakteristische komplexe Verbindungen mit Alkalifluoriden und manchen anderen Alkali-halogeniden sowie mit vielen weiteren anorganischen und organischen Salzen (K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkühl). Dabei treten häufig zwei Reihen von Verbindungen auf, z. B. bei Aluminiumtriethyl und Natriumfluorid



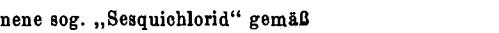
Die Komplexbeständigkeit dieser und ähnlicher Verbindungen folgt gewissen Gesetzmäßigkeiten und hängt vom Ionenvolumen der Alkalikationen wie auch der Halogenionen ab.

Alkalifluorid-Komplexe sind bedeutsam als Zwischenstufen im Zuge einer neuen Synthese von Aluminiumtrialkylen.

die der Vortr. zusammen mit R. Kösler fand. Dialkylaluminiumchloride wie $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ gehen auf dem Wege



in Kryolith und Aluminiumtrialkyl über. Die Hälfte des so gewonnenen $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ kann dazu verwandt werden, um das gemäß der „Grundreaktion“



C₁Al(CH₃)₃ + Cl₂Al(CH₃) + Al(CH₃)₃ → 3 C₁Al(CH₃)₂
in das zu Beginn des Reaktionsszyklus nötige Dialkylaluminium-monochlorid umzuwandeln. [VB 649]

[VB 649]

Rundschau

Die Bestimmung von säurelöslichem Aluminium im Stahl beschreibt C. V. Rooney. Es wurde eine spektrographische Methode ausgearbeitet, für die ein Normalstahl 14c des National Bureau of Standards, mit 0,022 % säurelöslichem Aluminium als Eichsubstanz diente, sowie Normalstähle 55b mit 0,002 % und 0,001 % Gesamtaluminium bzw. einem Gehalt von säurelöslichem Aluminium unter 0,001 %, aus denen durch Zusätze von Aluminium-Lösungen Eichproben von 0,005 bis 0,120 % Al erhalten wurden. — 5 g Stahlspäne werden mit 50 ml HCl 1:1 ohne zu kochen gelöst und durch Filtration Al vom unlöslichen Al_2O_3 , usw. getrennt. Das Filtrat wird auf 50 ml aufgefüllt. Ein Teil davon wird in ein Nickelverbrennungs-Schiffchen gebracht und im Spektralapparat so eingepannt, daß die Scheibe einer rotierenden Elektrode teilweise hineinreicht. Diese wird mit 15 Umdrehungen/min gedreht. Sie besteht aus einer Graphitscheibe von $\frac{1}{2}$ Inch Durchmesser und $\frac{1}{8}$ Inch Dicke, die entweder aus einem massiven Graphitstab geschnitten oder als Preßling hergestellt wird. In der Mitte wird ein Loch von $\frac{1}{8}$ Inch gebohrt, mit dessen Hilfe die Elektroden scheibe auf einen Graphitstab gesteckt werden kann, der als Achse und Stromzuführung dient. Gegenelektrode ist ein unter 120° angespitzter Graphitstab. Benutzt wurden: ARL 2 m Gitterspektrograph mit 24 000 Linien pro Inch; Anregung: High Precision Source Unit mit Low Multisource Unit und High Voltage Unit. Kapazität 2 microfarad, Induktivität 50 Microhenry, Niederspannungs-Funkte 1000 Volt, Elektrodenabstand 3 mm, Expositionszzeit 60 Sekunden. Jede Probe wird dreimal belichtet, wobei dieselbe Lösung und dieselben Elektroden benutzt werden. Benutzte Linienpaare Fe 3098,2, Al 3092,7. Genauigkeit zwischen 0,03 und 0,06 % Al \pm 0,002 %. (US-Steel Corp. 1954, 173). — Gr. (Ed. 420)

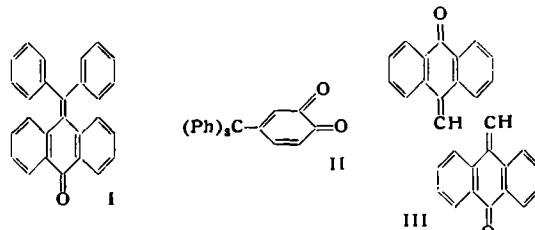
gr.
(Rd 430)

Spektrographische Untersuchung von Eisenerzen. G. W. Madison und G. J. McQuivey haben eine spektralanalytische Methode entwickelt, die schnelle und quantitative Bestimmungen von SiO_2 , Al_2O_3 , CaO und MgO ermöglicht. Fein gepulvertes Material wird 30 min auf 900 °C in oxydierender Atmosphäre erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 150 mg mit 150 mg Bortrioxyd gemischt und mit 800 mg Graphitpulver homogen gemischt. Unter 8000 lbs./in^2 wird daraus eine Tablette gepreßt, in deren Mitte man ein Loch bohrt und nochmals 15 min auf 900 °C erhitzt, wobei B_2O_3 mit dem Erz verschmilzt. Nach dem Abkühlen wird die Tablette über einen Graphitstab gezogen, der genau in das Loch paßt. Er dient dann als rotierende Achse für die Pille und als Stromzuführung. Die mit 15 Umdrehungen/min rotierende Tablette wird dann gegen eine feste Graphit-Elektrode am äußeren Rand abgefunkt. Elektrodenabstand 3 mm. Mit Hochspannungsfunkentest (18000 V, 15 ARL) wird 90 sek vorgefunkt, dann 30 sek belichtet. Notwendig ist, da Eisen als Bezugslinien benutzt wird, daß der Eisengehalt der Proben bekannt ist bzw. naßchemisch bestimmt wird. Mit einem Dunn-Lowry-Rechenapparat wird die gefundene Linienintensität (z. B. von 60 % Fe) auf die Standardintensität von 55 % Fe umgerechnet. Der Intensitätswert wird gebraucht, um die Intensitäten der unbekannten Linien zu berechnen. (Bei Zusatz eines Bezugselementes z. B. von Kupfer in konstanter Menge an Stelle der Bezugnahme auf die stets wechselnden Eisengehalte wäre diese Umrechnung nicht erforderlich. Der Ref.). Für die Auswertung werden folgende Linienpaare benutzt:

$$\begin{array}{l} \text{SiO}_2 = \frac{\text{Si } 2881.6}{\text{Fe } 2880.5} \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Al } 3082.2}{\text{Fe } 2880.5} \\ \text{CaO} = \frac{\text{Ca } 4226.7}{\text{Fe } 4308} \quad \text{MgO} = \frac{\text{Mg } 2779.8}{\text{Fe } 2880.5} \end{array}$$

Apparat: ARL 2 Meter Gitterspektrograph, Gitterdichte 24400 Linien pro Inch. **Stromquelle:** ARL High precision source, Hochspannungs-Gleichstromfunkens, 18000 Volt bei einem Maximum von 17 Amps (RF) kombiniert mit der ARL Multisource. **Bestimmungen:** SiO_2 2,8–17,0 %, Al_2O_3 4–4,5 %, CaO 2–5,4 %, MgO 1,7–5,0 %. **Abweichung:** SiO_2 0,6 %, Al_2O_3 0,2 %, CaO 0,3 %, MgO 0,3 %. (US-Steel Corp. 1954, Nr. 174). —Gr. (Rd 431)

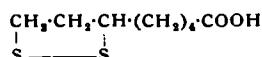
Eine neue Deutung des Auftretens der Thermochromie bei bestimmten organischen Verbindungen geben H. Schönberg, A. Mustafa und W. Asker. Sie vermuten, daß diese Eigenschaft auf verminderter Resonanzmöglichkeit durch aus sterischen Gründen verringerter Coplanarität einzelner Molekelparteien beruht; durch Temperaturerhöhung wird die coplanare Lage der verschiedenen resonanzfähigen Gruppen angenähert, wodurch Farbänderung auftritt (vgl. hierzu auch Z. physik. Chem. N. F. 2, 179 [1954]). Diese Eigenschaft konnte auf Grund der Hypothese nun auch bei Rubren, Dihenylmethylen-anthranc (I), 4-Triphenylmethyl-1,2-chinon



(II), dem 1,2-Bis-(9,9'-anthranyliden-)äthan (III) und mehrere anderen Verbindungen gefunden werden. (J. Amer. chem. Soc. 76, 4134 [1954]). —Vi. (Rd 423)

Die Trennung von Saponinen durch Papierchromatographie beschreibt N. L. Dutta. Die Trennung vorgereinigter Saponine gelingt im aufsteigenden Chromatogramm an Whatman Nr. 1 im System n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5), die Lokalisierung nach Trocknen durch Besprühen mit frisch hergestellter Lösung von Na-Metaperiodat in alkalischer KMnO_4 -Lösung, wobei nach Waschen mit Wasser braune Flecken erscheinen. Aus nachstehenden Pflanzen wurden Saponine mit den angegebenen R_f -Werten erhalten: *Entada scandens* 0,246, 0,386; *Balanites roxburghii* 0,022, 0,215; *Sepindus trifoliatus* 0,222; *Bassia latifolia* 0,203 (Nature [London] 175, 85 [1955]). — Ma. (Rd 437)

Thioctinsäure (Liponsäure, Progen). *F. Rausch* machte die ersten klinischen Beobachtungen mit Thioctinsäure. Die Säure,



$C_8H_{14}S_2O_2$, kommt vor in der Leber, in Gras, Hefe und tierischen Organen. Sie fördert im Organismus die Oxydation von α -Ketosäuren. Thioctinsäure erhält ihre Wirksamkeit erst in Verbindung mit Vitamin B₁. Der Pyrophosphorsäure-ester der Vitamin B₁-Thioctinsäure-Verbindung soll das Co-Ferment einer oxydativen Decarboxylase sein. Der Autor verabreichte synthetisch hergestellte Säure bei Leberaffektionen, bei denen Störungen im Ketosäure-Stoffwechsel zu vermuten sind, in 0,2 proz. wässriger Lösung intravénös. Er beobachtete einen besonderen Einfluß auf den vegetativen Symptomenkomplex des chronischen Leber-