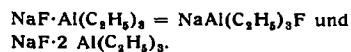


polaren, Alkali enthaltenen Komplexen und den offenbar „auto-komplexen“, gleichfalls destillierbaren assoziierten Aluminium-alkylen selbst.

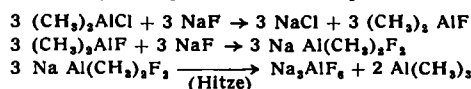
Aluminiumtrialkyle bilden sehr charakteristische komplexe Verbindungen mit Alkalifluoriden und manchen anderen Alkali-halogeniden sowie mit vielen weiteren anorganischen und organi-schen Salzen (K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl). Dabei treten häufig zwei Reihen von Verbindungen auf, z. B. bei Aluminium-triäthyl 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 bedeutungsvoll als Zwischen-stufen im Zuge einer neuen Synthese von Aluminiumtrialkylen,

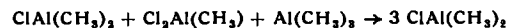
die der Votr. zusammen mit R. Köster fand. Dialkylaluminium-chloride wie  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$  gehen auf dem Wege



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



gewonnene sog. „Sesquichlorid“ gemäß



in das zu Beginn des Reaktionszyklus nötige Dialkylaluminium-monochlorid umzuwandeln. [VB 649]

## Rundschau

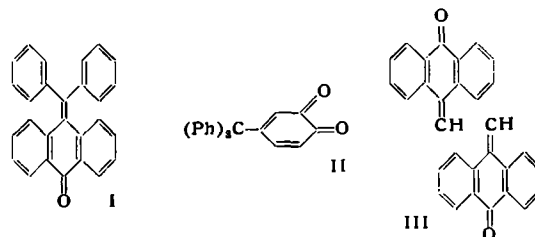
**Die Bestimmung von säurelöslichem Aluminium im Stahl** be-schreibt C. V. Rooney. Es wurde eine spektrographische Methode ausgearbeitet, für die ein Normalstahl 14c des National Bureau of Standards, mit 0,022 % säurelöslichem Aluminium als Eichsubstanz diente, sowie Normalstähle 55b mit 0,002 % und 0,001 % Gesamtaluminium bzw. einem Gehalt von säurelöslichem Aluminium unter 0,001 %, aus denen durch Zusätze von Alumi-nium-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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usw. getrennt. Das Filtrat wird auf 50 ml aufgefüllt. Ein Teil davon wird in ein Nickelverbrennungs-Schiffchen gebracht und im Spek-tralapparat so eingespannt, daß die Scheibe einer rotierenden Elektrode teilweise hineinreicht. Diese wird mit 15 Umdrehun-gen/min gedreht. Sie besteht aus einer Graphitscheibe von  $\frac{1}{8}$  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 Elektrodenscheibe auf einen Graphitstab gesteckt werden kann, der als Achse und Stromzuführung dient. Gegenelektrode ist ein unter  $120^\circ$  angespitzter Graphitstab. Benutzt wurden: ARL 2 m Gitterspektrograph mit 24000 Linien pro Inch; Anregung: High Precision Source Unit mit Low Multisource Unit und High Vol-tage Unit. Kapazität 2 microfarad, Induktivität 50 Microhenry, Niederspannungs-Funke 1000 Volt, Elektrodenabstand 3 mm, Expositionszeit 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. (Rd 430)

**Spektrographische Untersuchung von Eisenerzen.** G. W. Mad-son und G. J. McQuivey haben eine spektralanalytische Methode entwickelt, die schnelle und quantitative Bestimmungen von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO und MgO ermöglicht. Fein gepulvertes Material wird 30 min auf  $900^\circ\text{C}$  in oxydierender Atmosphäre erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 150 mg mit 150 mg Bortrioxyd gemörsert und mit 800 mg Graphitpulver homogen gemischt. Unter 20000 lbs./in<sup>2</sup> wird daraus eine Tablette gepreßt, in deren Mitte man ein Loch bohrt und nochmals 15 min auf  $900^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei  $\text{B}_2\text{O}_3$  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. Elek-trodenabstand 3 mm. Mit Hochspannungsfunken (18000 V, 15 ARL) wird 90 sek vorgefunkt, dann 30 sek belichtet. Notwen-dig 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 Linien-intensität (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 Zu-satz 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:

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

Apparat: ARL 2 Meter Gitterspektrograph, Gitterdichte 24400 Linien pro Inch. Stromquelle: ARL High precision source, Hoch-spannungs-Gleichstromfunken, 18000 Volt bei einem Maximum von 17 Amps (RF) kombiniert mit der ARL Multisource. Be-stimmungen:  $\text{SiO}_2$  2,8—17,0 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4—4,5 %, CaO 2—5,4 %, MgO 1,7—5,0 %. Abweichung:  $\text{SiO}_2$  0,6 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,2 %, CaO 0,3 %, MgO 0,3 %. (US-Steel Corp. 1954, Nr. 174). —Gr. (Rd 431)

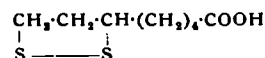
**Eine neue Deutung des Auftretens der Thermochromie bei be-stimmten organischen Verbindungen** geben H. Schönberg, A. Mu-stafa und W. Asker. Sie vermuten, daß diese Eigenschaft auf ver-minderter Resonanzmöglichkeit durch aus sterischen Gründen ver-ringelter Coplanarität einzelner Molekelteile beruht; durch Tem-peraturerhöhung wird die coplanare Lage der verschiedenen re-sonanzfähigen Gruppen angenähert, wodurch Farbänderung auf-tritt (vgl. hierzu auch Z. physik. Chem. N. F. 2, 179 [1954]). Diese Eigenschaft konnte auf Grund der Hypothese nun auch bei Rub-ren, Diphenylmethylen-anthron (I), 4-Triphenylmethyl-1,2-chinon



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

**Die Trennung von Saponinen durch Papierchromatographie** be-schreibt N. I. Dutta. Die Trennung vorgereinigter Saponine ge-lingt 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-Metaperjodat in alkalischer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, wobei nach Waschen mit Wasser braune Flecken erscheinen. Aus nachstehen-den Pflanzen wurden Saponine mit den angegebenen Rf-Werten erhalten: *Entada scandens* 0,246, 0,386; *Balanites roxburghii* 0,022, 0,215; *Sapindus trifoliatu* 0,222; *Bassia latifolia* 0,203. (Nature [London] 175, 85 [1955]). —Ma. (Rd 437)

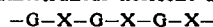
**Thioctinsäure** (Liponsäure, Protogen). F. Rausch machte die ersten klinischen Beobachtungen mit Thioctinsäure. Die Säure,



$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4$ , kommt vor in der Leber, in Gras, Hefe und tierischen Organen. Sie fördert im Organismus die Oxydation von  $\alpha$ -Keto-säuren. Thioctinsäure erhält ihre Wirksamkeit erst in Verbind-ung mit Vitamin B<sub>1</sub>. Der Pyrophosphorsäure-ester der Vitamin B<sub>1</sub>-Thioctinsäure-Verbindung soll das Co-Ferment einer oxydati-ven Decarboxylase sein. Der Autor verabreichte synthetisch her-gestellte Säure bei Leberaffektionen, bei denen Störungen im Ketosäure-Stoffwechsel zu vermuten sind, in 0,2proz. wäßriger Lösung intravenös. Er beobachtete einen besonderen Einfluß auf den vegetativen Symptomenkomplex des chronischen Leber-

leidens. Die subjektiven Symptome ließen sich beseitigen, und ein stimulierender Effekt wurde erzielt. Es gelang, mit Thioctinsäure die Bewußtlosigkeit beim Leberkoma zu unterbrechen. (Arzneimittelforsch. 5, 32 [1955]). —Wi. (Rd 457)

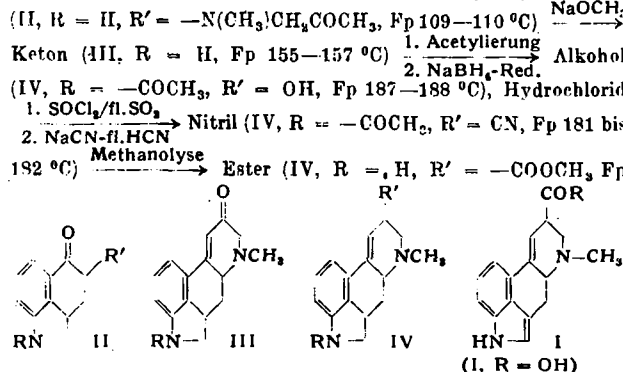
Ein Strukturmodell für Seidenfibroin wird von R. E. Marsh und Mitarbeitern auf Grund von Röntgenstreuungs- und quantitativen spektrometrischen Intensitätsmessungen vorgeschlagen. Das Seidenfibroin besteht demnach aus Polypeptid-Ketten, die durch seitliche N—H...O-Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden und plissierte Schichten (pleated sheets) antiparalleler Ketten bilden. In der Gesamtstruktur herrscht die Reihenfolge:



(G = Glycin, X = Alanin- oder Serin-Rest) vor, so daß benachbarte Schichten auf einen Abstand von  $\sim 3,5$  und  $5,7$  Å zusammengepackt sind. Größere Zwischenschichtabstände werden durch die Anwesenheit von größeren Aminosäure-Resten (z. B. Tyrosin) erklärt. (Biochim. Biophys. Acta 16, 1—34 [1955]). —Sz. (Rd 462)

Zwei Komponenten des Polymixin B erhielten W. Hausmann und L. C. Craig bei der Gegenstromverteilung im System 2-Butanol-2nHCl. Zwischen den Komponenten besteht offenbar nur der Unterschied, daß B<sub>2</sub> an Stelle von Isopelargonsäure (6-Methyloctan-1-säure) eine Isooctansäure enthält. Bei einem Molekulargewicht von  $1150 \pm 10\%$ , das nach der Methode der partiellen Substitution (mit Fluor-2,4-dinitrobenzol) bestimmt wurde, ist ein Mol Fettsäure in den beiden Komponenten vorhanden. Die weiteren nach Hydrolyse bis jetzt festgestellten Spaltprodukte sind bei den beiden qualitativ und quantitativ die gleichen; 1 Mol L-Leucin, 1 Mol D-Phenylalanin, 2 Mole L-Threonin und 6 Mole  $\alpha,\gamma$ -Diaminobuttersäure, von denen eins in Form des „unnatürlichen“ Antipoden vorliegt. (J. Amer. chem. Soc. 76, 4892 [1954]). —Mo. (Rd 415)

Die Totalsynthese von Lysergsäure und Ergonovin gelang E. C. Kornfeld, E. J. Fornfeld, G. Bruce Kline, M. J. Mann, R. G. Jones und R. B. Woodward. Reaktionsfolge: N-Benzoyl-3-( $\beta$ -carboxyäthyl)-dihydroindol  $\xrightarrow{1. SOCl_2, 2. AlCl_3}$  1-Benzoyl-5-keto-1,2,2a,3,4,5-hexahydro[ed]indol (II, R =  $-\text{COC}_6\text{H}_5$ , R' = H, Fp 148 bis 150 °C)  $\rightarrow$  4-Brom-Derivat (II, R' = Br, Fp 181—182 °C) Methylaminoacetonyl-äthylketal  $\rightarrow$  Ketalketon (II, R =  $-\text{COC}_6\text{H}_5$ , R' =  $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , Fp 135—136 °C) Säurehydrolyse  $\rightarrow$  Diketon (II, R = H, R' =  $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCH}_3$ , Fp 109—110 °C)  $\xrightarrow{NaOCH_3}$  Keton (III, R = H, Fp 155—157 °C)  $\xrightarrow{1. \text{Acetylierung}, 2. \text{NaBH}_4\text{-Red.}}$  Alkohol (IV, R =  $-\text{COCH}_3$ , R' = OH, Fp 187—188 °C), Hydrochlorid  $\xrightarrow{1. SOCl_2/\text{fl. SO}_2, 2. \text{NaCN}/\text{fl. HCN}}$  Nitril (IV, R =  $-\text{COCH}_3$ , R' = CN, Fp 181 bis 192 °C) Methanololyse  $\rightarrow$  Ester (IV, R = H, R' =  $-\text{COOCH}_3$ , Fp 160—161 °C)  $\xrightarrow{1. \text{alkal. Hydrolyse}, 2. \text{katalyt. Dehydrierung}}$  dl-Lysergsäure (I). Deren Spaltung und Überführung in das Amid Ergonovin (I, R =  $-\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ ) sind bereits beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 76, 5256 [1954]). —Ma. (Rd 394)



## Literatur

**Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische**, von L. und A. Kofler. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1954. Völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage der „Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische.“ XI, 608 S., 247 Abb., 16 Tafeln, gebd. DM 39.80.

Das Erscheinen dieser 3. Auflage des Koflerschen Buches wird allgemein begrüßt worden. Es ist unter M. Brandstätters Mitarbeit von A. Kofler wesentlich erweitert und umgearbeitet worden.

Das Buch wird eingeleitet mit einer ausführlichen Beschreibung (43 S.) verschiedener Geräte für die mikroskopische Untersuchung geringer Stoffmengen bei erhöhten (bis zu 750 °C) und bei tiefen (bis zu  $-55$  °C) Temperaturen. Im Handel erhältliche und selbst zu bauende Instrumente werden berücksichtigt. Wertvolle, das Arbeiten erleichternde „Kniffe“ werden mitgeteilt. In weiteren Kapiteln über Lichtbrechung der Schmelzen (14 S.), Untersuchung von Gemischen (20 S.), Arbeitsgang zur Identifizierung unbekannter Substanzen (25 S.) und Molekulargewichtsbestimmung (5 S.) wird sinnfällig gezeigt, wie sich mit relativ einfachen Mitteln wichtige Materialkonstanten erhalten lassen, sei es für Identifikationszwecke, sei es für wissenschaftliches Arbeiten.

Ein besonders eindrucksvolles Kapitel über Mikro-Thermoanalyse (90 S.) zeigt die Eleganz, mit welcher die Methode Informationen zu liefern vermag, die von grundlegender Bedeutung sind für eine Diskussion von Isomorphiebeziehungen. Solche werden ausführlich vom Standpunkt des organischen Chemikers besprochen. Die bemerkenswerten Anschauungen der Verfasser weichen bezüglich ihrer Formulierung in mancher Weise von denen anderer Autoren, insbes. Kristallographen, ab. Dies hängt wohl damit zusammen, daß sich der organische Chemiker mehr für die Bindungen der endlich begrenzten Molekel interessiert, während der Kristallograph erhöhtes Gewicht denjenigen Bindungen beizumessen pflegt, welche die unendlich ausgedehnte Kristallstruktur herbeiführen. Da es bei den mit „Isomorphie“ zusammenhängenden Begriffen vorwiegend eine Frage der Zweckmäßigkeit ist, wie man sie definieren sollte, sind vom logischen Standpunkte aus verschiedene Benennungssysteme durchaus vertretbar. Wenn aber verschiedene Gruppen unter dem gleichen Wort Verschiedenes verstehen, kommt es leicht zu bedauerlichen Mißverständnissen. Zweifelsohne wird aber dieses Kapitel mit seinen vielen Beispielen interessanter Isomorphiebeziehungen wesentlich zu einer Förderung und Entwicklung unserer Vorstellungen von den tieferen, eine Isomorphie bedingenden Gründen beitragen.

Es folgen Kapitel über Untersuchungsergebnisse an Mehrstoffsystemen (62 S.) und über optische Kristallographie (23 S.), welches letzteres — vielleicht infolge der Kürze — dem Referenten etwas unklar und weniger gut gelungen erscheint.

Als Abschluß wird eine Identifizierungstabelle (Name, Formel, eutektische Temperaturen mit verschiedenen Testsubstanzen, Lichtbrechung, besondere Kennzeichen, 234 S.) für etwa 1200 organische Substanzen gegeben, welche nach steigenden Schmelztemperaturen angeordnet ist. Hierdurch wird das Buch auch vom praktischen Standpunkte aus gesehen zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel vieler Laboratorien. — Bei einer Neuauflage wird man das Substanzenverzeichnis und insbesondere das etwas schwer auffindbare Sachverzeichnis wohl besser an den Schluß des Buches setzen.

F. Laves [NB 950]

**Laboratory Experiments in General Chemistry and Semi-Micro-Qualitative Analysis**, von George W. Watt und L. O. Morgan. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York-Toronto-London. 1953. 1. Aufl. VIII, 228 S., 48 Abb., Ringordner \$ 3.50.

In Methodik und Zielsetzung entfernt sich die qualitative Analyse der Praxis immer weiter von dem, was als „Qualitative Analyse“ im Unterrichtsplan unserer Hochschulinstitute beibehalten wird und was in seiner pädagogischen Bedeutung und auch organisatorisch schwer zu ersetzen ist. Dieses Problem bringt es mit sich, daß man neuen ausländischen Praktikumsbüchern besonderes Interesse entgegenbringt. Die vorliegende Anleitung enthält jedoch keine neuen Gesichtspunkte für die Weiterentwicklung des Anfängerunterrichtes. Die nach einer kurzen Arbeitsanleitung über Glasbearbeitung und Wägen beschriebenen 49 Versuche berücksichtigen zwar viele wichtige Grunderscheinungen der allgemeinen und physikalischen Chemie, sie werden jedoch oft allzu primitiv ausgeführt und geben dem Anfänger leicht ein ganz falsches Bild von wissenschaftlicher Meßmethodik. Was soll z. B. eine Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Tetrachlorkohlenstoff mit gewöhnlichen Thermometern, deren Zehntelgrade zu schätzen sind?! Von den anorganischen Reaktionen und an Stoffkenntnis vermitteln die Versuche nur sehr wenig. Dies soll offenbar im wesentlichen durch die qualitative Analyse nachgeholt werden, die zwar in moderner Arbeitstechnik als Halbmikromethodik, aber nach einem allzu vereinfachten Schema des klassischen Trennungsganges ausgeführt wird. Die Kürzung bringt es mit sich, daß z. B. Kobalt und Chrom nicht im Analysengang erscheinen, wohin gegen das Strontium mitgeschleppt wird. Für deutsche Verhältnisse ist an dem Buch allenfalls der Versuch bemerkenswert, durch heraustrennbare Protokollvordrucke mit vielen Fragen, die zu beantworten sind, den Studenten zu intensiver theoretischer Mitarbeit zu veranlassen. Auch für das Experimentierpraktikum der Lehramtskandidaten könnte die vorliegende