

von der spektralen Zusammensetzung des benutzten Lichtes, von der Schichtdicke des Mikrotomschnittes und von der Gleichgewichtsoberflächenkonzentration, d. h. von der Affinität des Farbstoffes zur Faser. Aus den visuellen Eindringtiefen kann also nicht ohne weiteres der Diffusionskoeffizient bestimmt werden, wie es in letzter Zeit in der Literatur vorgeschlagen worden ist. Nach dem angegebenen Verfahren ist dies jedoch jetzt möglich.

An Hand von Absorptionskurven und Querschnittphotographien wurde die Abhängigkeit der Eindringzonen verschiedener Farbstoffe von Temperatur, Zeit, p_H -Wert des Färbekades und dem Verstärkungsgrad der Perlonfaser demonstriert.

OTTO MECHEELS, Hohenstein/Württ.: *Der Einfluß textilchemischer Einwirkungen auf die physiologischen Eigenschaften des Textilgutes.*

Mit einer Spezialapparatur konnte das Feuchtigkeitsabfuhrungsvermögen von Leinen, Halbleinen und Baumwolle verglichen werden. Im Idealfall befördert das Gewebe möglichst viel Feuchtigkeit, ohne selbst an Gewicht zuzunehmen, d. h. feucht zu werden. Halbleinen verhält sich besonders günstig. Stark chromierte Wolle ist bakteriostatisch und wirkt damit dem Körpergeruch entgegen; sie zeigt auch einen besonders günstigen Wasserhaushalt. Das Wärmerückhaltevermögen der Kombination Hemd-Anorak wurde gemessen: Ein physiologisch wesentliches Wärmerückhaltevermögen besteht nur, wenn der Anorak hydrophobiert ist.

RUDOLF WALTER, Frankfurt/M.-Fechenheim: *Bedrucken von Textilien aus Polyacrylnitril unter besonderer Berücksichtigung der Küpenfarbstoffe.*

Dem gefürchteten Auslaufen von Drucken auf hydrophoben Fasern kann man begegnen, indem man die Druckpaste auf der Faser koagulieren läßt. Das ist z. B. durch Methylcellulose-Ver-

dickung möglich. Neuartige Druckverfahren wurden beschrieben, bei denen Fondfärbungen von basischen und Dispersions-Farbstoffen vor der Fixierung mit spezifischen Ätzen bedruckt werden. Durch Dämpfen bei 100–130 °C wird gleichzeitig geätzt und die Fondfärbung fixiert.

ALBRECHT WÜRZ, Ludwigshafen/Rh.: *Veränderungen und evtl. Schädigungen der Wolle bei verschiedenen Färbverfahren.*

Wolle wurde in verschiedenen Verarbeitungstadien in blinden Färbekäden unterschiedlicher Azidität 1–8 h gekocht. Ansätze: 10 % Schwefelsäure, 6 % Schwefelsäure, 4 % Schwefelsäure, 2 % Schwefelsäure, 5 % Ammonacetat, 3 % Essigsäure, Puffer p_H 7, 1 % Soda, 2 % Soda. Es wurden Säurelöslichkeit, Alkalilöslichkeit, Cystin-Gehalt und mechanische Testmethoden zur Beurteilung der Wollveränderung herangezogen. Besonders geringe Veränderungen, auch bei stundenlangem Behandlung, erleidet die Wolle beim Kochen in 2 % Schwefelsäure. Langes Kochen bei p_H 7 oder Ammonacetat, Essigsäure, wie es beim Färben mit Sulfogruppen-freien Chromkomplex-Farbstoffen der Fall sein kann, führt zum Abfall des Cystin-Gehaltes. Wolle als Flausch oder Gewebe zeigt gegenüber offenem Material etwas geringere Veränderungen. Die p_H -Werte der Bäder wurden während des Versuches kontrolliert, die Wolle vor dem Testen isoelektrisch eingestellt.

Aussprache:

Casty: Beim Kochen von Wolle in einem nur Ammonacetat enthaltenden Bade steigt der p_H -Wert in der Flotte auf 8–9, während in der Faser ein schwach saures Milieu herrscht. Der wäßrige Faserauszug nach der Behandlung zeigt p_H 6,5. **Vortr.:** Unsere Beobachtungen stellten die Veränderungen der Wolle fest ohne direkte Beziehung zum p_H -Wert; danach muß man beim Kochen in Salzlösungen nahe dem Neutralpunkt mit gewissen nachteiligen Veränderungen rechnen. [VB 692]

Rundschau

Kleine Mengen Calcium und Magnesium nebeneinander ohne Trennung der Elemente bestimmen A. Young, T. R. Swift und B. B. Baker mit Eriochromschwarz-T. Die beschriebenen Versuche beschäftigen sich mit der Natur und den Eigenschaften der rotgefärbten Verbindungen zwischen Ca und Mg einerseits und dem Farbstoff andererseits. Es können Verbindungen mit 1, 2 oder 3 Molen Reagens je Mol Ca oder Mg gebildet werden. Die Absorptionsspektren der Komplexe beider Metallionen sind weitgehend ähnlich, so daß eine Bestimmung beider Elemente nebeneinander durch Arbeiten bei zwei verschiedenen Wellenlängen nicht möglich ist. Die Komplexbildungskonstanten der beiden Verbindungen sind verschieden groß. Bei höherem p_H -Wert ist sowohl der Mg- als auch der Ca-Komplex praktisch vollständig gebildet. Mit abnehmendem p_H nimmt sowohl beim Ca als auch beim Mg die Farbtiefe ab. Diese Schwächung ist beim Ca bedeutend stärker als beim Mg. Dies wird nun ausgenutzt. Man stellt aliquote Teile der Probelösung durch Pufferzusatz auf p_H 11,7 bzw. 9,5 ein, setzt Eriochromschwarz-T-Lösung zu, läßt 1 h im Dunkeln stehen und mißt beide Lösungen bei 630 m μ gegen eine zur gleichen Zeit hergestellte Blindlösung. Durch Einsetzen der an den beiden Lösungen mit verschiedenem p_H gemessenen Extinktionen in eine Formel werden die Werte für Ca und Mg berechnet. Die Gesamtmenge an Ca und Mg zusammengekommen soll 8 ppm (8.10⁻⁴ %) der wässrigen Lösung nicht überschreiten. Das Mengenverhältnis beider Elemente zueinander kann von 1:10 bis 10:1 schwanken. Der absolute Fehler beträgt bei beiden Elementen etwa $\pm 0,1$ ppm (0,1.10⁻⁴ %). (Analytic. Chem. 27, 356–389 und 418–420 [1955]). —Bd. (Rd 542)

Eine titrimetrische Methode zur Bestimmung von elementarem Schwefel beschreiben D. A. Skoog und J. K. Bartlett. Das Verfahren beruht auf der Umsetzung von NaCN mit S zu NaSCN, die Endpunkterkennung darauf, daß NaSCN in wässrigen Lösungen in wesentlich geringerem Maße hydrolysiert ist als NaCN, weswegen im Äquivalenzpunkt die OH⁻-Konzentration stark ansteigt. Der elementare Schwefel wird in Aceton gelöst, bzw. mit Aceton aus der Probe extrahiert. Dann gibt man je 100 ml Lösung 20 ml Wasser hinzu, erhitzt bis eben zum Sieden, entfernt die Heizplatte und setzt einige Tropfen Bromkresolpurpur-Lösung hinzu. Jetzt titriert man mit einer NaCN-Lösung (hergestellt durch Auflösen von 2,4 g NaCN in 200 ml Wasser und Auffüllen mit Isopropylalkohol zum Liter) bis zum Umschlag nach purpurfarben. Man erhitzt erneut zum Sieden, wobei der Farbumschlag des Indikators zurückgeht, titriert erneut bis zum Umschlag, bringt wieder zum Sieden u. s. f. bis die purpurne Färbung beim Erhitzen bestehen bleibt. Die Endpunktsanzeige ist auch poten-

tiometrisch möglich. Aliphatische Sulfide und Disulfide stören nicht, dagegen führen Mercaptane zu Minusfehlern. Beleganalysen zeigen für S-Mengen zwischen 8 und 30 mg recht gute Übereinstimmung. (Analytic. Chem. 27, 369–371 [1955]). —Bd. (Rd 543)

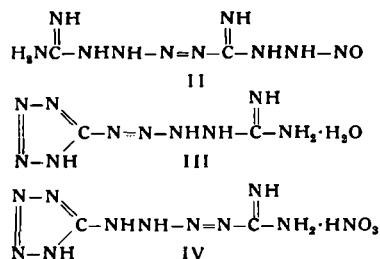
Milligramm-Mengen Polonium-Metall. Durch elektrolytische Abscheidung auf Ni, Pt oder Ag und anschließendes Absublimieren konnten K. W. Bagnall und R. W. M. D'Eye sowie A. W. Martin metallglänzende Spiegel erhalten, die aus praktisch reinem Po bestanden. Infolge seiner hohen Radioaktivität (1 mg entspricht etwa 4,5 Curie) oxydiert sich Po an der Luft und in O₂ zum gelben Dioxyd; in einer zugeschmolzenen, luftgefüllten Ampulle treten infolge strahlenchemischer Reaktionen bald braune NO₂-Dämpfe auf. In 2 n HCl löst sich Po zu rosafarbenem PoCl₂, das durch Oxydation leicht in gelbes PoCl₄ übergeht. Die gelben Lösungen lassen sich mit SO₂, As₂O₃ oder Hydrazin leicht zu PoCl₂ reduzieren. Das bei der Oxydation des Metalls entstehende Dioxyd tritt in 2 Modifikationen auf, einer gelben bis orangegelben, kubischen und einer ziegelroten, tetragonalen. In O₂ sublimiert es bei 885 °C und 1 Atm. Im Vakuum erhitzt, zersetzt es sich unter Po-Abscheidung. In verd. HCl, HBr und HJ löst sich PoO₂; beim Eindampfen der Lösungen hinterbleibt gelbes PoCl₄, karminrotes PoBr₃ und schwarzes, leichtflüchtiges PoJ₄ (?). Die Angaben der Farben sind unsicher, da das Metall und die Verbindungen infolge ihrer starken Radioaktivität ein starkes, blaues Leuchten zeigen und Glas oder Quarz zur Fluoreszenz anregen. Die durch die Strahlung entwickelte Wärmeenergie beträgt 27,4 cal/h pro Curie ²¹⁰Po. (J. chem. Soc. [London] 1954, 4295–99; J. physic. Chem. 58, 911 [1954]). —Wg. (Rd 526)

Ein registrierendes Anzeigegerät für den H₂S-Gehalt der Luft wurde von E. B. Offutt und L. V. Sorg entwickelt. Die Luft wird mit definierter Strömungsgeschwindigkeit, gegebenenfalls unter Verdünnen mit H₂S-freier Luft, auf einen Film aufgeblasen, der durch Behandeln eines ausfixierten Kleinbildfilmes mit einer an Pb-acetat und Na-acetat jeweils 1 m Lösung vorbereitet wurde. Dieser Film wird langsam durch eine Meßkammer hindurchgezogen und dabei je nach dem H₂S-Gehalt der auftretenden Luft mehr oder weniger stark geschwärzt. Die Schwärzungstiefe wird mit Hilfe einer Photozelle gemessen und auf einen Schreiber übertragen. In der beschriebenen Form ist das Gerät zur Anzeige von 0–100 ppm H₂S in Luft geeignet. Die Anzeigegenauigkeit beträgt in dem ganzen Bereich etwa 5 % des angezeigten Wertes. Durch Anbringen eines Schaltrelais läßt sich das Gerät mit einer Warneinrichtung kombinieren, die anspricht, wenn ein maximaler erlaubter H₂S-Gehalt der Atmosphäre überschritten wird. (Analytic. Chem. 27, 429–432 [1955]). —Bd. (Rd 545)

Die kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Chlorid-Ionen gelang J. L. Lambert und St.⁴K. Yasuda durch eine Ionenaustauschreaktion. Zur Fällung einer kleinen Austauscherkolonne wird geschmolzenes und gekörntes Silberjodat verwendet. Die durch diesen Austauscher gegebene Probelösung tauscht die in ihm enthaltenen Chlorid-Ionen gegen Jodat-Ionen aus, weil AgCl etwas schwerer löslich ist als AgJO₃. Das Jodat-haltige Eluat wird nun nach geeignetem Verdünnen mit destilliertem Wasser mit Cadmium-Jodid-Stärke-Reagens versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Die entstehende Blaufärbung wird bei 615 mμ gegen eine unter Verwendung von destilliertem Wasser in gleicher Weise hergestellten Blindlösung gemessen. Die Größe des Blindwertes ist durch die Löslichkeit des AgJO₃ gegeben. In der beschriebenen Form ist das Verfahren besonders zur Bestimmung von Chloridgehalten unter 0,015 % in Wasser geeignet. Der Einfluß einer Reihe von Ionen, mit deren Vorkommen in natürlichen Wässern gerechnet werden muß, ist angegeben. Während meist mäßige Gehalte an anderen Stoffen nicht stören, setzen Bromide und Jodide natürlich ebenso die äquivalente Menge an Jodat frei wie Chloride. (Analytic. Chem. 27, 444–446 [1955]). —Bd. (Rd 544)

Die Darstellung von metallischem Protaktinium und einer Reihe seiner Verbindungen beschreiben P. A. Sellers, Sh. Fried, R. E. Elson und W. H. Zachariasen. Das durch Reduktion von ~ 0,1 mg PaF₄ mit Ba-Dampf erhaltene Metall ist silberweiß und duktil, kristallisiert tetragonal. Das Hydroxyd entsteht als weiße gelatinöse Fällung beim Versetzen von Pa-Salzlösungen mit NH₃. Durch Erhitzen in Luft auf 500° geht es in das weiße Pentoxyd Pa₂O₅ über, das in 2 Modifikationen, einer kubischen und in einer orthorhombischen existiert. Reduktion im H₂-Strom bei 1500° führt zum schwarzen PaO₃, das kubisch kristallisiert. Thermische Zersetzung von Pa₂O₅ im Vakuum bei 1000° führt zu einer Phase der Zusammensetzung PaO_{3,2} mit tetragonalem Gitter. Kubisches PaO tritt als Überzug des Metalls auf. BrF₃ wirkt auf Pa₂O₅ ein unter Bildung von weißem, flüchtigen PaF₅ oder Pa-Oxyfluorid. PaO₂ reagiert bei 600° im H₂ + HF-Strom zu rotbraunem, luftbeständigem PaF₄. Mit CCl₄-Dampf entsteht aus Pa₂O₅ bei 300° weißes, flüchtiges PaCl₄ oder ein Pa(V)-Oxychlorid. Durch Reduktion mit H₂ geht dieses Chlorid in grünelbliches, bei 400° im Vakuum sublimierendes PaCl₃ über. Das Pa-Metall reagiert mit H₂ bei 250° zum schwarzen Hydrid PaH₃, das kubisch kristallisiert und isomorph mit UH₃ ist. Das hellgelbe Nitrid entsteht aus einem der Chloride und NH₃ bei 800°, das Carbide PaC durch Reduktion von PaF₄ mit Ba im Graphitiegel. Der sich aus der Struktur des Metalls ergebende Atomradius von 1,63 Å spricht gegen das Vorhandensein von 5f-Elektronen in der Metallstruktur. (J. Amer. chem. Soc. 76, 5935 [1954]). —Wg. (Rd 527)

Die Struktur des Tetrazens (I), das 1910 von K. A. Hofmann und Mitarb. durch Einwirkung von NaNO₂ auf Aminoguanidiniumnitrat erhalten wurde, haben S. H. Patinkin, J. P. Horwitz und E. Lieber erneut untersucht und gefunden, daß die von Hofmann angenommene Struktur II eines 1-Guanyl-4-nitrosaminoguanyl-isotetrazens für I nicht zutrifft. Sie schreiben I die Struktur eines 1-(5'-Tetrazolyl)-4-guanyl-tetrazenhydrats III zu, weil das Umsetzungsprodukt III von Aminoguanidiniumnitrat und einer neutralisierten Tetrazol-diazoniumchlorid-Lösung mit I identisch war.

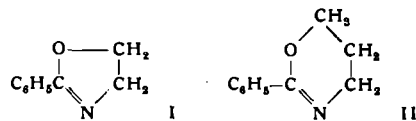


Hofmann, der die gleiche Reaktion, aber in saurer Lösung durchführte, erhielt ein von I verschiedenes Produkt und sprach sich daher gegen die Struktur III aus. Wie nun gezeigt wurde, führt die Reaktion in saurer Lösung zum Nitrat des 1-Guanyl-4-(5'-tetrazolyl)-tetrazens IV. (J. Amer. chem. Soc. 77, 562 [1955]). —Bm. (Rd 530)

Ein neues bicyclisches Ringsystem synthetisierten W. F. Cockburn und A. F. McKay. 4-Azabicyclo(2,2,2)-octan-1-thioniumhalogenid besitzt ein dem Chinuclidin verwandtes Gerüst, bei welchem das eine Brückenatom durch Stickstoff, das andere durch Schwefel im Sulfonium-Zustand gebildet wird. Die Verbindung läßt sich aus 4-(2-Bromäthyl)-thiomorpholinhydrobromid durch Erhitzen mit konz. HBr im Bombenrohr auf 100° während 7 Tagen und Überführung in die freie N-Base mit der halben molaren

Menge Silberoxyd in 78proz. Ausbeute darstellen; sie zeigt schwach basische Eigenschaften und zersetzt sich bei 250 °C. Auch das N-Methylbromid läßt sich aus dem entspr. N-Methylmorpholiniumbromid gewinnen. (J. Amer. chem. Soc. 77, 397 [1955]). —Vi. (Rd 515)

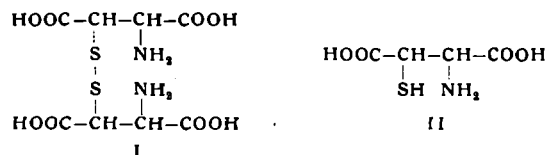
Eine Erweiterung der Schmidt-Reaktion nennen J. H. Boyer und J. Hamer die von ihnen untersuchte Umsetzung von aromatischen Aldehyden mit (nicht tert.) Alkylaziden. Die Reaktion führt unter N₂-Abgabe zu N-substituierten aromatischen Säureamiden und wird — wie die Umsetzung von Stickstoffwasserstoffsäure mit aromatischen Ketonen — durch starke Säuren katalysiert. Durch Anwendung höherer Temperatur bei der Reaktion von β- und γ-Azidohydrinen wird Ringschluß zu 2-arylsubstituierten Oxazolinen



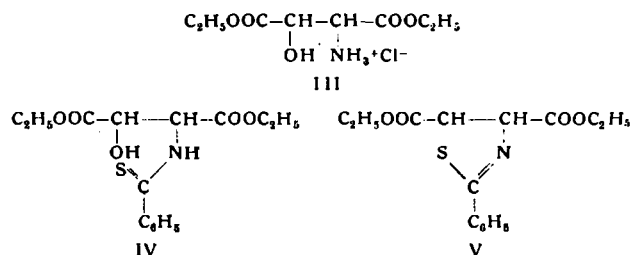
(I) bzw. Dihydrooxazinen (II) verursacht. Die Ausbeuten schwanken zwischen 10 und 80 %, je nach Substituenten im aromatischen Kern. (J. Amer. chem. Soc. 77, 951 [1955]). —Vi. (Rd 522)

Die Reduktion von Phenolen zu den betreffenden Kohlenwasserstoffen untersuchten G. W. Kenner und N. R. Williams. Danach kann man einfache Phenole mit Diäthyl-phosphorsäurechlorid oder Tetraäthyl-pyrophosphat leicht in Diäthyl-arylphosphate überführen. Behandelt man diese mit Natrium oder Lithium in flüssigem Ammoniak, so erhält man als Hauptprodukt die den Phenolen entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Die Ausbeuten betragen 60–90 %. (J. chem. Soc. [London] 1955, 523). —Vi. (Rd 517)

Cystin-β,β'-dicarbonsäure (I) haben Heinrich Hauptmann und H. Berl erhalten, als sie versuchten Cystein-β-carbonsäure (Mercapto-asparaginsäure; II) als erste der bisher unbekannten Mercapto-aminodicarbonsäuren zu synthetisieren. Durch Umsetzung



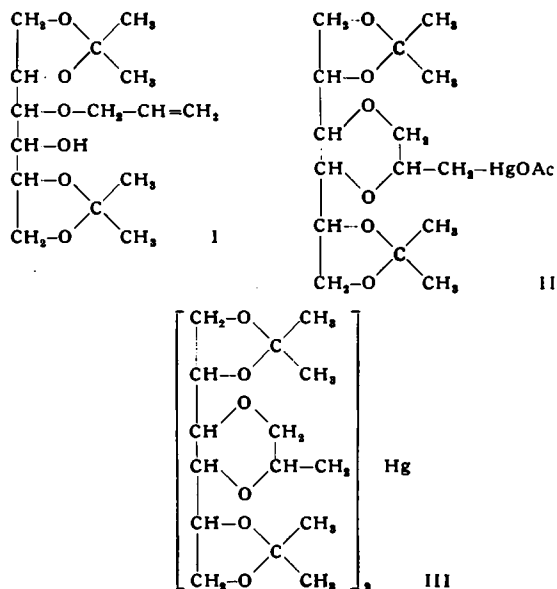
des Oxyasparaginsäure-diäthylester-hydrochlorids (III) mit S-Thiobenzoyl-thioglycolsäure wurde N-Thiobenzoyl-oxyasparaginsäure-diäthylester (IV) erhalten, der beim Behandeln mit PCl₅ in 90proz. Ausbeute in 2-Phenyl-4,5-dicarboxy-Δ²-thiazolin (V) überging. Da die direkte Säurehydrolyse von V schwierig ist, wurden zunächst die Estergruppen mit KOH verseift, dann die V entspr. freie Säure hydrolysiert und anschließend mit alkohol.



Jod-Lösung zu I oxydiert, weil II infolge besonders labiler SH-Gruppen nicht isolierbar ist. Von I sind verschiedene Stereoisomere zu erwarten. Auf Grund der Synthese wird dem erhaltenen Produkt (Fp 163–165 °C) *threo*-Konfiguration zugeschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 77, 704 [1955]). —Bm. (Rd 528)

Zur Charakterisierung aromatischer Amine setzt man diese nach M. B. Winstead und H. W. Heine mit Phthalimid und Formaldehyd um. Man erhält N-(Arylaminomethyl)-phthalimide, die sich durch scharfe Schmelzpunkte im Bereich von 110–235 °C auszeichnen. Die Umsetzung der Amine verläuft glatt durch 1/2stündiges Kochen in alkoholischer Lösung. Die Reaktionsprodukte fallen in reiner Form an, können jedoch gegebenenfalls aus 80proz. Alkohol oder aus Dioxan/Petroläther umkristallisiert werden. (J. Amer. chem. Soc. 77, 1913 [1955]). —Hsl. (Rd 546)

Über einen neuen Typ einer Merkurierungsreaktion berichten W. E. Rosen, J. B. Ziegler und A. C. Shabica. Bei der Behandlung von 3-Allyl-1,2;5,6-diisopropyliden-(D)-mannit (I) mit Quecksilberacetat bildet sich neben Acetoxy-mercurimethyl-5,6-bis-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-p-dioxan (II) die Dialkyl-quecksilber-Verbindung Bis-(5,6-[2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-2-p-dioxanyl-methyl)-quecksilber (III), welche durch Reaktion von II mit weiterem I an der Allyl-Gruppe entsteht, wobei die treibende Kraft

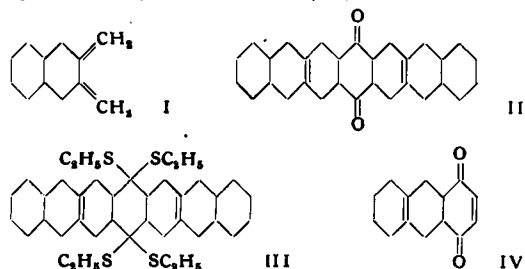


die Bildung des stabilen Dioxan-Ringes ist. Die allgemeine Gültigkeit der Additionsreaktion eines merkuriierten Olefins an ein weiteres Olefin wurde noch nicht untersucht. (J. Amer. chem. Soc. 77, 762 [1955]). —Vi. (Rd 518)

Eine Methode zur selektiven Hydrierung der C—C-Doppelbindung α,β -ungesättigter Aldehyde fanden E. P. Goldberg und H. R. Nace. Überführt man den ungesättigten Aldehyd mit einem β -Aminoalkohol in die entspr. Schiff'sche Base, so läßt sich die C—C-Doppelbindung am Raney-Katalysator schnell und quantitativ hydrieren, während die C—N-Doppelbindung den Wasserstoff nur langsam und unvollständig aufnimmt. Die Sättigung der C—C-Doppelbindung zeigt sich am stark verlangsamten Wasserstoff-Verbrauch. Die Methode ist präparativ sehr einfach, da sich die Schiff'sche Base bereits durch Lösung der beiden Komponenten in Methanol bildet und in dieser Lösung hydriert wird. Ohne Isolierung der hydrierten Base führt saure Spaltung zum gesättigten Aldehyd. Bei Crotonaldehyd, 2-Äthyl-2-hexenal und Zimtaldehyd wurden mit 2-Amino-1-butanol Ausbeuten zwischen 50 und 60 % erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 77, 359 [1955]). —Vi. (Rd 516)

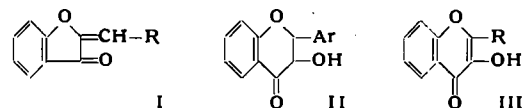
Rutin ist ein Wachstumsfaktor für thermophile Cellulose-Vergärer, fanden Y. Ishimaru und Y. Kume bei Untersuchungen an Buchweizen (*Fagopyrum vulgare*). Damit ist zum ersten Mal eine Verbindung der Vitamin-P-Gruppe als Wachstumsfaktor von Mikroorganismen erkannt. Rutin ist in der Verdünnung 1:10¹⁰ wirksam; Hesperidin kann Rutin ersetzen und erwies sich sogar als 100mal aktiver. Als weiterer Wachstumsfaktor verstärkt Vitamin B₂ den Wachstums-Effekt des Rutins. (J. Fermentation Technol. (Japan) 32, 185 [1954]; ref. Chem. Abstr. 49, 2669 [1955]). —Mö. (Rd 559)

Linear kondensierte, polynucleare aromatische Kohlenwasserstoffe stellten W. J. Bailey und Chien-Wei Liao dar. Das neuerdings zugängliche 2,3-Dimethylen-decalin (I) (J. Amer. chem. Soc. 77, 990 [1955]) wird mit der halben molaren Menge Benzochinon in Dioxan gekocht, das entstandene Diels-Alder-Addukt (II) in das entspr. Tetraäthyl-tetrathio-ketal (III) durch Schütteln mit



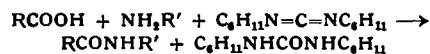
Äthylmercaptan und Zink überführt, die Äthylmercaptanyl-Gruppen mit Raney-Nickel hydrogenolytisch abgespalten und der entstandene Kohlenwasserstoff mit Palladiumkohle zum Heptacen (14 % Gesamtausbeute) dehydriert. Zum Hexacen gelangt man in einer Gesamtausbeute von 15 % analog, indem man von dem Monoaddukt (IV) von 1,2-Dimethylen-cyclohexan an Benzochinon und I in äquimolaren Mengen ausgeht. (J. Amer. chem. Soc. 77, 992 [1955]). —Vi. (Rd 524)

Eine neue Synthese von Flavonolen teilen J. E. Gowan, P. M. Hayden und T. S. Wheeler mit. Flavonole entstehen in Ausbeuten gegen 35 % durch die Kondensation von ω -Chlor-o-oxyacetophenon mit aromatischen Aldehyden in der Kälte bei Gegenwart von alkoholischem Alkali. Diese Kondensation wurde bereits 1897 von Friedländer ausgeführt und die Reaktionsprodukte als Flavone angesehen; Kostanecki zeigte 1903, daß in Wirklichkeit 2-Arylidencumaranon-3 (I) entstand. Die Verfasser erhielten nun durch Anwendung eines Überschusses an Alkali und Arbeiten in der Kälte die Flavonole (III), von denen 12 verschiedene in dieser Weise



dargestellt werden konnten. Erhöhung der Temperatur oder Verminderung der Alkalimenge führte wieder zu Verbindungen des Typs I, daneben aber auch zu 3-Oxy-flavanonen (II), die vielleicht als Zwischenprodukte zu den Flavonolen anzusehen sind. (J. chem. Soc. [London] 1955, 862). —Vi. (Rd 519)

Eine neue Methode zur Herstellung der Peptidbindung fanden J. C. Sheehan und G. P. Hess. Zwei Komponenten, von denen die eine eine freie Carboxyl-Funktion, die andere eine freie Amino-Gruppe trägt, treten bei Anwesenheit von N,N'-Dicyclohexylcarbo-diimid bereits bei Zimmertemperatur zur Säureamid-Verbindung zusammen, ohne daß eine optisch aktive Komponente racemisiert wird. Die Reaktion ist sogar im wässrigen Medium ausführbar. Der bei der Kupplung entstandene N,N'-Dicyclohexylharnstoff besitzt geringe Löslichkeit in wässrigem sowie vielen organischen Solventien und läßt sich daher leicht abtrennen. Die Ausbeuten liegen bei 60 bis 90 %. Die Umsetzung verläuft gemäß der Gleichung:



Es wurden so dargestellt: Carbobenzoxylglycyl-L-phenylalanyl-glycin-äthylester (87 %); Phthaloyl-L-phenylalanylglycin-äthylester (in Methylchlorid 92 %); Phthaloyl-L-alanyl-L-prolinbenzylester (74 %); Carbobenzoxyl-L-serylglycin-äthylester (59 %); Phthaloyl-L-phenylalanyl-L-leucin-äthylester (91 %). (J. Amer. chem. Soc. 77, 1067 [1955]). —Vi. (Rd 523)

Die Bestimmung des γ -Isomeren in rohem Hexachlorcyclohexan durch eine ¹⁴C-Isotopenverdünnungsmethode beschreibt D. E. Pakin. Eine gewogene Menge, α , von radioaktivem reinem γ -Isomeren bekannter spezifischer Aktivität, x , wird mit Rohprodukt, b , gemischt und hieraus eine Probe des reinen γ -Isomeren mit verd. Aktivität durch Lösungsmittel-extraktion und Verteilungschromatographie abgetrennt. Die spezifische Aktivität, y , dieser Probe wird mittels eines β -Teilchen-Zählers ermittelt. Der im Rohprodukt enthaltene Prozentgehalt der γ -Verbindung ist: 100 $\alpha(x-y)/by$. Das Verfahren dient vor allem zur Kontrolle der anderen Bestimmungsmethoden. (Analytic. Chem. 27, 159 [1955]). —Ma. (Rd 547)

Dieldrin eignet sich zum Schutz von Wolle gegen Mottenfraß, wie M. Lipson und R. J. Hope fanden. Wolle kann man heute temporär durch Silicofluoride, DDT und Gammexan, sowie permanent mit chlorierten aromatischen Sulfonsäuren („farblosen sauren Farbstoffen“) vom Typ des Eulan (Bayer) oder Mitin (Geigy) gegen den Angriff von Insekten schützen. Die Verfasser fanden nun, daß 0,05 % Dieldrin, bezogen auf das Wollgewicht, die Ware gegen Mottenfraß schützt, wobei der Effekt gegen 1,5 h lange Seifenwäsche bei 45 °C oder 1stündige chemische Reinigung beständig ist. Dieldrin schützt Wolle auch gegen Zerstörungen durch den Teppichkäfer. (Nature [London] 175, 599—600 [1955]). —Z. (Rd 541)

Shikimi-Säure als Vorstufe des Lignins nehmen St. A. Brown und A. C. Neish an. Läßt man radioaktive Shikimi-Säure, sowie auch radioaktives Phenylalanin auf abgeschnittene Weizenhalme oder Ahornzweige einwirken, so erweisen sich die durch oxydativen Abbau der Lignin-Fraktion mit Nitrobenzol erhaltenen Abbauprodukte Vanillin und Syringaldehyd ebenfalls als radio-

