

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 Querschnittsphotographien wurde die Abhängigkeit der Eindringzonen verschiedener Farbstoffe von Temperatur, Zeit, p_{H} -Wert des Färbebades und dem Verstreckungsgrad der Perlonfaser demonstriert.

O T T O M E C H E E L S, Hohenstein/Württ.: *Der Einfluß textilchemischer Einwirkungen auf die physiologischen Eigenschaften des Textilgutes.*

Mit einer Spezialapparatur konnte das Feuchtigkeitsabführungsvermögen 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.

R U D O L F W A L T E R, Frankfurt/M.-Fechenheim: *Bedrucken von Textilien aus Polyacrylnitril unter besonderer Berücksichtigung der Kupenfarbstoffe.*

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-

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

A L B R E C H T W Ü R Z, Ludwigshafen/Rh.: *Veränderungen und evtl. Schädigungen der Wolle bei verschiedenen Färbeverfahren.*

Wolle wurde in verschiedenen Verarbeitungsstadien in blinden Färbebädern 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 stundenlanger 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 μm 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 zusammen genommen soll 8 ppm ($8 \cdot 10^{-4}\%$) 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 ($0,1 \cdot 10^{-4}\%$). (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. Barlett. Das Verfahren beruht auf der Umsetzung von NaCN mit S zu NaSCN, die Endpunktserkennung darauf, daß NaSCN in wässrigen Lösungen in wesentlich geringerem Maße hydrolysiert ist als NaCN, weshalb 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 Isopropanol 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 Endpunktssanzeige 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)

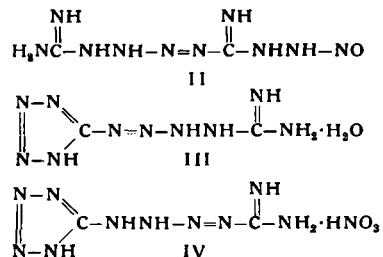
Milligramm-Mengen Polonium-Metall. Durch elektrolytische Abscheidung auf Ni, Pt oder Ag und anschließendes Absublimieren konnten K. W. Bagnall und R. W. M. D'Eye sowie A. W. Martin metallglänzende Spiegel erhalten, die aus praktisch reinem Po bestanden. Infolge seiner hohen Radioaktivität (1 mg entspricht etwa 4,5 Curie) oxydiert sich Po an der Luft und in O_2 zum gelben Dioxyd; in einer zugeschmolzenen, luftgefüllten Ampulle treten infolge strahlenchemischer Reaktionen bald braune NO_2 -Dämpfe auf. In 2 n HCl löst sich Po zu rosaarhenem PoCl_2 , das durch Oxydation leicht in gelbes PoCl_3 übergeht. Die gelben Lösungen lassen sich mit SO_2 , As_2O_3 oder Hydrazin leicht zu PoCl_2 reduzieren. Das bei der Oxydation des Metalls entstehende Dioxyd tritt in 2 Modifikationen auf, einer gelben bis orangegelben, kubischen und einer ziegelroten, tetragonalen. In O_2 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 PoO_2 ; beim Eindampfen der Lösungen hinterbleibt gelbes PoCl_2 , karmirotes PoBr_4 und schwarzes, leichtflüchtiges PoJ_4 (?). 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 ^{210}Po . (J. chem. Soc. [London] 1954, 4295–99; J. physic. Chem. 58, 911 [1954]). —Wg. (Rd 526)

Ein registrierendes Anzeigegerät für den H_2S -Gehalt der Luft wurde von E. B. Offutt und L. V. Sorg entwickelt. Die Luft wird mit definierter Strömungsgeschwindigkeit, gegebenenfalls unter Verdünnen mit H_2S -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 H_2S -Gehalt der auftreffenden 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 H_2S 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 H_2S -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 S. K. Yasuda durch eine Ionenaustauschreaktion. Zur Füllung 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 AgJO_3 . 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 $615 \text{ m}\mu$ gegen eine unter Verwendung von destilliertem Wasser in gleicher Weise hergestellten Blindlösung gemessen. Die Größe des Blindwertes ist durch die Löslichkeit des AgJO_3 gegeben. In der beschriebenen Form ist das Verfahren besonders zur Bestimmung von Chlorid-Gehalten 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, 444–448 [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 $\sim 0,1 \text{ mg PaF}_4$ mit Ba-Dampf erhaltenes Metall ist silberweiß und duktil, kristallisiert tetragonal. Das Hydroxyd entsteht als weiße gelatinöse Fällung beim Versetzen von Pa-Salzlösungen mit NH_3 . Durch Erhitzen in Luft auf 500° geht es in das weiße Pentoxyd Pa_2O_5 über, das in 2 Modifikationen, einer kubischen und in einer orthorhomischen existiert. Reduktion im H_2 -Strom bei 1500° führt zum schwarzen PaO_3 , das kubisch kristallisiert. Thermische Zersetzung von Pa_2O_5 im Vakuum bei 1000° führt zu einer Phase der Zusammensetzung $\text{PaO}_{2.5}$ mit tetragonalem Gitter. Kubischer PaO tritt als Überzug des Metalls auf. BrF_3 wirkt auf Pa_2O_5 ein unter Bildung von weißem, flüchtigen PaF_5 oder Pa-Oxyfluorid . PaO_2 reagiert bei 600° im H_2 + HF -Strom zu rotbraunem, luftbeständigen PaF_4 . Mit CCl_4 -Dampf entsteht aus Pa_2O_5 bei 300° weißes, flüchtiges PaCl_4 oder ein Pa(V)-Oxychlorid . Durch Reduktion mit H_2 geht dieses Chlorid in grüngelbes, bei 400° im Vakuum sublimierendes PaCl_4 über. Das Pa-Metall reagiert mit H_2 bei 250° zum schwarzen Hydrid PaH_3 , das kubisch kristallisiert und isomorph mit UH_3 ist. Das hellgelbe Nitrid entsteht aus einem der Chloride und NH_3 bei 800° , das Carbid PaC durch Reduktion von PaF_4 mit Ba im Graphittiegel. Der sich aus der Struktur des Metalls ergebende Atomradius von $1,63 \text{ \AA}$ 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 NaNO_2 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.

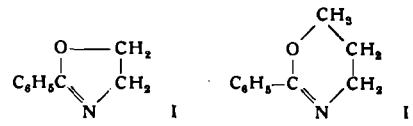


Hofmann, der die gleiche Reaktion, aber in saurer Lösung durchführte, erhielt ein von I verschiedenes Produkt und sprach sich daher gegen die Struktur III aus. Wie nun gezeigt wurde, führt die Reaktion in saurer Lösung zum Nitrat des 1-Guanyl-4-(5'-tetrazolyl)-tetrazens IV. (J. Amer. chem. Soc. 77, 562 [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 Brückenkatom 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-Methylmorpholoniumbromid gewinnen. (J. Amer. chem. Soc. 77, 397 [1955]). —Vi. (Rd 515)

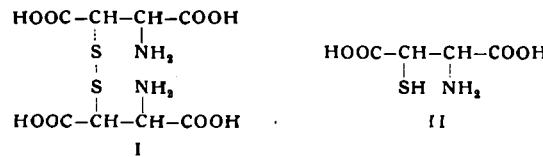
Eine Erweiterung der Schmidt-Reaktion nennen J. H. Boyer und J. Hamer die von ihnen untersuchte Umsetzung von aromatischen Aldehyden mit (nicht tert.) Alkylaziden. Die Reaktion führt unter Na^- -Abgabe zu N-substituierten aromatischen Säureamiden und wird — wie die Umsetzung von Stickstoffwasserstoffsaure 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



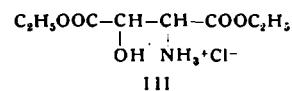
(I) bzw. Dihydrooxazinen (II) verursacht. Die Ausbeuten schwanken zwischen 10 und 80 %, je nach Substituenten im aromatischen Kern. (J. Amer. chem. Soc. 77, 951 [1955]). —Vi. (Rd 522)

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)

Cystein- 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



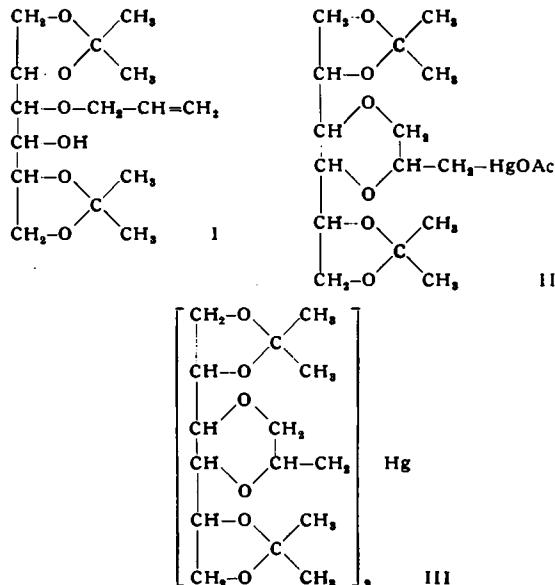
des Oxyasparaginsäure-diäthylester-hydrochlorids (III) mit S-Thiobenzoyl-thioglycolsäure wurde N-Thiobenzoyl-oxyasparaginsäure-diäthylester (IV) erhalten, der beim Behandeln mit PCl_5 in 90proz. Ausbeute in 2-Phenyl-4,5-dicarboxy- Δ^2 -thiazolin (V) überging. Da die direkte Säurehydrolyse von V schwierig ist, wurden zunächst die Estergruppen mit KOH verschift, 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 ($\text{Fp } 163\text{--}165^\circ \text{C}$) *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 $110\text{--}235^\circ \text{C}$ auszeichnen. Die Umsetzung der Amine verläuft glatt durch $1/2$ stündiges 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 Merkuriierungsreaktion 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 Acetoxymercurimethyl-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

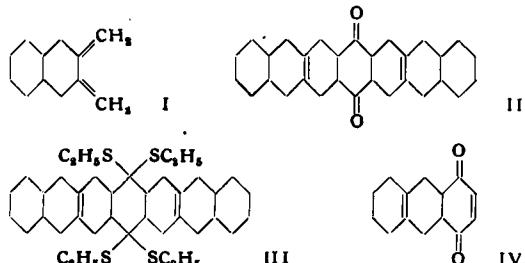


die Bildung des stabilen Dioxan-Ringes ist. Die allgemeine Gültigkeit der Additionsreaktion eines merkurierten Olefins an ein weiteres Olefin wurde noch nicht untersucht. (J. Amer. chem. Soc. 77, 762 [1955]). —Vi. (Rd 518)

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 -Amino-alkohol in die entsprechende 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)

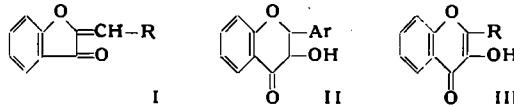
Rutin ist ein Wuchsstoff für thermophile Cellulose-Vergärer, fanden *Y. Ishimaru und Y. Kume* bei Untersuchungen an Buchweizen (*Fagopyrum vulgare*). Damit ist zum ersten Mal eine Verbindung der Vitamin-P-Gruppe als Wuchsstoff von Mikroorganismen erkannt. Rutin ist in der Verdünnung 1:10¹⁰ wirksam; Hesperidin kann Rutin ersetzen und erwies sich sogar als 100 mal aktiver. Als weiterer Wachstumsfaktor verstärkt Vitamin B₂ den Wuchsstoff-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 entsprechende Tetraäthyl-tetrathio-ketal (III) durch Schütteln mit



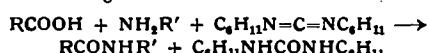
Äthylmercaptan und Zink überführt, die Äthylmercaptyl-Gruppen mit Raney-Nickel hydrogenolytisch abgespalten und der entstandene Kohlenwasserstoff mit Palladiumkohle zum Heptacen (14 % Gesamtausbeute) dehydriert. Zum Hexacen gelangt man in einer Gesamtausbeute von 15 % analog, indem man von dem Monoaddukt (IV) von 1,2-Dimethylen-cyclohexan an Benzochinon und 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-oxyacetonphenon 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 führt 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'-Dieyclohexylcarbo-diimid bereits bei Zimmertemperatur zur Säureamid-Verbindung zusammen, ohne daß eine optisch aktive Komponente razemisiert wird. Die Reaktion ist sogar im wässrigen Medium ausführbar. Der bei der Kupplung entstandene N,N'-Dieyclohexylharnstoff 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-phenylalanyl-glycin-äthylester (in Methylenechlorid 92 %); Phthaloyl-L-alanyl-L-prolin-benzylester (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, *a*, 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 Lösungsmittelextraktion 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: $100 a/(x-y)/b y$. 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 1 stündige 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 oxydative Abbau der Lignin-Fraktion mit Nitrobenzol erhaltenen Abbauprodukte Vanillin und Syringaldehyd ebenfalls als radio-

aktiv. Nicht nur Shikimisäure, sondern auch Phenylalanin dürfte somit Vorstufe des Lignins sein. Dies konnte auf demselben Wege für Benzoesäure, p-Oxybenzoesäure, Anissäure und Protocatechusäure ausgeschlossen werden. Es kann also angenommen werden, daß die Bildung des Benzol-Rings in höheren Pflanzen ähnlich wie in *B. coli*¹⁾ verläuft, vor allem daß bei der Synthese des Phenylalanins die C₈-Seitenkette schon bei den hydroaromatischen Vorstufen aufgebaut wird, und daß erst dann Aromatisierung eintritt, möglicherweise ebenfalls durch den Schritt:

Prephensäure → Phenyl-brenztraubensäure²⁾.

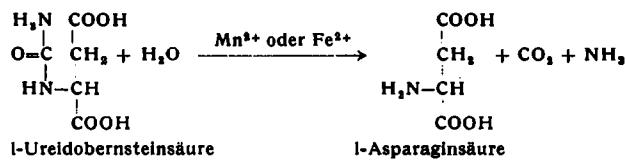
Nature [London] 175, 688 [1955]). —Mö. (Rd 560)

Comirin, ein neues fungistatisch wirkendes Antibioticum wurde von W. G. C. Forsyth aus einem *B. fluorescens* nahestehenden *Pseudomonas*-Stamm: *Pseudomonas antimycetica* nov. spec. isoliert und rein dargestellt. Comirin gehört zu den Antibiotica von Peptid-Natur, denn nach Hydrolyse ließen sich eine Reihe von Aminosäuren: Leucin, Tyrosin, Arginin, Alanin, Threonin, Glutaminsäure, Valin, α , γ -Diaminobuttersäure und in größerer Menge Glycin, Serin und Asparaginsäure nachweisen, außerdem aber eine Ninhydrin-positive Substanz, die keine Aminosäure ist, und eine Äther-lösliche Verbindung. Comirin ist im Alkalischen Hitze-instabil, erleidet aber durch Kochen bei $p_H \leq 4$ eine auffallende Aktivitätssteigerung, die von keiner nennenswerten Änderung seiner chemischen Eigenschaften begleitet ist. Vielleicht liegt Comirin in wässriger Lösung als Kolloid vor, das beim Erhitzen im Säuren desaggregiert wird. Dafür spricht die stark erhöhte Dialysierbarkeit von „aktiviertem“ Comirin. (Biochemie. J. 59, 500 [1955]). —Mö. (Rd 565)

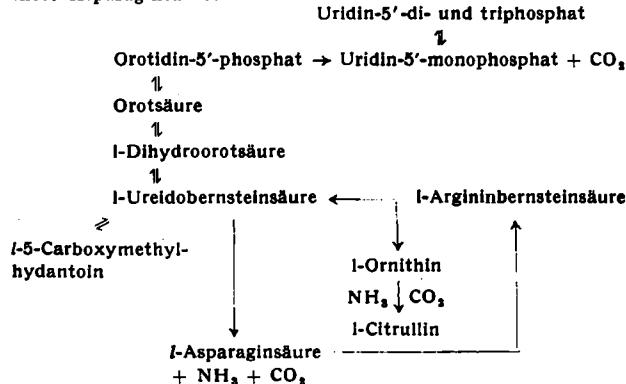
¹⁾ Siehe diese Ztschr. 64, 87 [1952].

²⁾ Ebenda 66, 576 [1954].

Das Enzym Ureidosuccinase wurde aus *Zymobacterium oroticum* in teilweise gereinigtem Zustand von I. Lieberman und A. Kornberg dargestellt. Das Enzym katalysiert die Reaktion:



Cystein steigert die Fermentaktivität. Aus 1-5-Carboxymethylhydantoin wird durch zellfreie Extrakte CO_2 freigesetzt, jedoch ist die Ureidosuccinase für *L*-Ureidobornsteinsäure spezifisch. Die Autoren diskutieren als Schema für die Pyrimidinnucleotid-Synthese Asparaginsäure:



(J. biol. Chemistry 212, 909-920 [1955]) -Sz. (Rd 480)

Literatur

Thermodynamik auf den Grundlagen der Quantentheorie, Quantenstatistik und Spektroskopie, von Heino Zeise. Bd. III: Ergebnisse in tabellarischer u. graphischer Form. 1. Hälfte (Tabellen). S. Hirzel, Leipzig. 1954. 1. Aufl. XI, 311 S., gebd. DM 20.—.

In Fortführung der ersten beiden Thermodynamik-Bände sind in diesem Teile des Gesamtwerkes Tabellen der thermodynamischen Funktionen (Molwärme, Entropie, Enthalpie, freie Enthalpie) und der Gleichgewichtskonstanten als Funktionen der Temperatur zusammengestellt. Für die meisten praktisch überhaupt interessierenden Stoffe findet der Leser bei allen in Betracht kommenden Temperaturen die fertigen Zahlwerte der Funktionen.

Insofern hat dieser Teilband für sich eine erhebliche Bedeutung, obwohl es von manchem Benutzer als störend empfunden werden wird, daß die abgekürzten Literaturhinweise ohne die zweite Hälfte dieses Bandes unverständlich bleiben werden, zumal das Erscheinen dieses zweiten Teiles durch den Tod des Verf. in Frage gestellt sein dürfte. Es ist aus dem gleichen Grunde für den Benutzer schwierig, festzustellen, ob den Zahlen des über 70 S. umfassenden Nachtrags oder den im Hauptteil stehenden Werten die größere Zuverlässigkeit zukommt, wenn beide Male der gleiche Stoff behandelt wird.

Es ist für einen einzelnen Bearbeiter fast unmöglich, ein solches Werk gänzlich fehlerfrei herauszubringen. Von den dem Ref. beim Arbeiten mit einzelnen Zahlen aufgefallenen Fehlern — abgesehen von gelegentlichen Vorzeichenfehlern — ist einer auf S. 41 am schwerwiegendsten, insofern dort die Enthalpiewerte des Formaldehyds oberhalb 1100°C in zunehmendem Maße (bis zu 50% ansteigend) zu klein angegeben werden.

In allem bleibt die Fertigstellung dieses Bandes eine hervorragende Leistung des Verf., und mancher Praktiker wird mit Nutzen bei der Lösung spezieller an ihn herantretender thermodynamischer Probleme auf das Zeisches Tabellenwerk zurückgreifen. Das Buch kann in gleicher Weise dem Chemiker und Ingenieur empfohlen werden. K. Schäfer [NBR 2021]

K. Schäfer [NB 997]

Lehrbuch der Organischen Chemie, von *W. Langenbeck*. Verlag Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig. 13./14. Aufl. (1953) u. 15. Aufl. (1955) XVI, 553 S., 5 Abb., Lw. DM 15.— bzw. DM 16.—.

Die außerordentlich rege Nachfrage nach dem „Langenbeck“ hat in sehr schneller Folge das Erscheinen weiterer Auflagen — der 13./14. und im Februar 1955, der 15. Auflage — erforderlich gemacht. Wiederum werden hauptsächlich auf dem Gebiete der

Naturstoffe, einige, dem neuen Stand der Forschung entsprechende Ergänzungen eingefügt. Im übrigen hat sich an dem Grundcharakter des bewährten Buches, das insbesondere dem biologisch interessierten jungen Studenten mit Haupt- oder Nebenfach Chemie als Einführung in die organische Chemie wärmstens empfohlen werden kann, nichts wesentliches geändert, so daß der Referent auf die früheren Besprechungen hinweisen kann^{1).}

K. Dimroth [NB 983]

Progress in Stereochemistry, von *W. Klyne*. Bd. 1. Butterworths Scientific Publications, London. 1954. 1. Aufl. X, 378 S., gebd. sh. 50/-.

Da seit dem Erscheinen der „*Stereochemie*“ von *K. Freudenberg* im Jahre 1933 kein zusammenfassendes Werk über *Stereochemie* erschienen ist und da sich seither eine Reihe von interessanten Entwicklungen auf diesem Gebiete ergeben haben, kann es keine Frage sein, daß Zusammenstellungen, in welchen die Fortschritte der *Stereochemie* beschrieben werden, einem Bedürfnis entsprechen. Das vorliegende Buch enthält 10 von verschiedenen Autoren verfaßte Beiträge. Sie behandeln u. a. die Gestalt einfacher Moleküle, die *Stereochemie* der 6-Ringe, stereochemische Einflüsse auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, Beziehungen zwischen *Stereochemie* und optischen Eigenschaften, Konfigurations-Beziehungen bei optisch aktiven Verbindungen, die Wasserstoffbindung, *Stereospezifität* von Enzymreaktionen, *Stereochemie* von Komplexverbindungen.

Alle Abschnitte sind in erster Linie für den organischen Chemiker geschrieben. Es beschränkt sich die Beschreibung und Begründung der Ergebnisse auf die Dinge, die mit Hilfe der chemischen Formelsprache dargestellt werden können. Das hat zur Folge, daß beispielsweise die Berechnung und Bestimmung der absoluten Konfiguration nur erwähnt, aber dem Verständnis des Lesers nicht nähergebracht wird. Ebenso beschränkt sich die Behandlung der Reaktionskinetik und der stereochemischen Spezifität der Enzyme weitgehend auf die qualitative Seite der Erscheinungen.

Das Buch kann daher in erster Linie dem organisch-stereochemisch orientierten Leser empfohlen werden. Es wird für diesen infolge seiner Reichhaltigkeit und der großen Zahl von Hinweisen auf die neuere Literatur sehr nützlich und wertvoll sein.

Werner Kuhn [NB 993]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 103, 541 [1951]; 65, 311 [1953].