

Die erhöhte katalytische Wirksamkeit der Ferromagnetika am magnetischen Umwandlungspunkt untersuchten *G.-M. Schwab* und *H. Götzeler* an den Reaktionen der N_2O -Reduktion, der Äthylenhydrierung und der Knallgasreaktion. Als Katalysatoren dienten Nickel und verschiedene Nickel-Chrom-Legierungen. Wie bei der Dehydrierung von Amelsensäure konnte auch bei diesen Reaktionen eine erhöhte katalytische Wirksamkeit der Ferromagnetika an ihrem magnetischen Umwandlungspunkt gefunden werden (magnetokatalytischer Effekt 1. Art). Diese Tatsache wird durch die anomale Wärmeausdehnung und die damit auftretenden inneren Spannungen im Curie-Gebiet erklärt. Eine Verschiedenheit der Aktivierungsenergie im Ferro- und paramagnetischen Gebiet (magnetokatalytischer Effekt 2. Art) läßt sich nicht feststellen. Das deutet darauf hin, daß der magnetische Zustand keinen Einfluß auf die Katalyse hat. Der Befund ist insofern verständlich, als die Molekeln des Substratgases im allgemeinen mit nur einem Atom des Katalysators in Wechselwirkung treten, so daß die Orientierung der Nachbaratome keine Rolle spielt. Aber auch die Äthylen-Reaktion, bei der mehrere Adsorptionszentren an einer Molekel zusammenwirken, zeigt keinen meßbaren Einfluß. (Z. physik. Chem. N. F. 4, 148 [1955]). —Wi. (Rd 86)

Zur Anzeige der Oberflächentemperatur ausgedehnter Objekte dient der „Evaporograph“. Dieses Gerät basiert auf dem Prinzip, daß alle Körper mit Temperaturen über $0^\circ K$ Strahlung emittieren, die im Evaporographen in den sichtbaren Bereich umgewandelt wird: zwei Spiegel reflektieren das Strahlenbild des Objektes in eine evakuierte Zelle, die durch eine 10^{-4} mm-dicke Membran aus Nitrocellulose unterteilt ist. Eine Seite der Membran ist mit einer Gold-Aufdampfschicht zur Absorption der Strahlung versehen. Die zweite Zellenhälfte enthält Öl von etwas höherer Temperatur als die der Membrane, wodurch sich Öl auf dieser kondensiert, und zwar in der der Intensität der Strahlung an einem bestimmten Punkt entspr. Schichtdicke. Da der Öl-Film variierender Schichtdicke entspr. dem Temperaturdifferential des Körpers das Licht (bzw. die Strahlung) mit Gangunterschied reflektiert, entsteht so ein farbiges Bild, das direkt beobachtet oder auch photographisch festgehalten werden kann. Das Gerät spricht bei einer Einstellungszeit von 30 sec auf Temperaturdifferenzen von $0,2$ – $0,4^\circ C$ an. Im Bereich von 100 – $200^\circ C$ beträgt die Genauigkeit $\pm 2^\circ C$. Anwendungsmöglichkeiten: Beobachtung von Dampfkesseln, Destillieranlagen, Wärmeaustauschern, elektrischen Installationen ohne mühselige punktförmige Messung der Oberflächentemp. (Chem. Engng. News 34, 1022 [1956]). —Gä. (Rd112)

Eine neue UV-Röhre mit einem Fenster aus synthetischem, weißem Saphir (Al_2O_3) wurde von der Bell Telephone Corporation, USA, entwickelt. An Stelle des Fensters kann auch die ganze Hülle aus einem Stück Saphir gebohrt werden. Die Röhre wird dann mit Argon gefüllt und mit einem Wolfram-Faden ausgestattet. Der Stromkreis besteht aus einem $108 \mu F$ -Kondensator und einer 4 kV-Stromquelle in Parallelschaltung zu den Elektroden. Im Vakuumspektrographen liefert die Röhre in $0,03$ sec die gleiche Filmschwärzung wie eine der gewöhnlichen Vakuum-UV-Röhren in 6 h. Die Saphir-Röhre zeigt hervorragenden Widerstand gegen elektrische Entladungen und Zerstörung des Materials durch die UV-Strahlung, die Ausbeute an UV-Licht ist gegenüber allen bekannten UV-Röhren erhöht. Anwendungsmöglichkeiten: in Film-Projektoren, für photochemische Forschungszwecke, für Untersuchungen in der höheren Atmosphäre, in Xenon und Quecksilber-Bogenlampen, die mit höheren Drucken und Temperaturen belastet werden können. (Chem. Engng. News 34, 808 [1956]). —Gä. (Rd 114)

Die Einwirkung von Alkalihydroxyd-Schmelzen auf Gold, Silber und Platin wurde von *R. Lux* und *T. Niedermaier* bis $410^\circ C$ bei definierten O_2 - und H_2O -Partialdrucken untersucht. In Sauerstoff-freiem, trockenem oder wasserdampfhaltigem Stickstoff werden die genannten Metalle von KOH- und NaOH-Schmelzen praktisch nicht angegriffen. Mit steigendem Sauerstoff-Gehalt nimmt die Menge der aufgelösten Edelmetalle rasch zu, um bei einem O_2 -Gehalt oberhalb etwa 20 Vol % praktisch konstant zu bleiben. Bei steigendem Wassergehalt der Gasphase nimmt die Stärke des Angriffs bei Au und Ag bis zu Gehalten von etwa 25 Vol % Wasserdampf zu, um dann geringer zu werden. Die Metalle bleiben hier blank. Beim Pt, das sich in Berührung mit der Schmelze mit einer braunen Oxydschicht bedeckt, ist das Ausmaß der Korrosion fast unabhängig vom Wasserdampfgehalt der Atmosphäre. Der Angriff von KOH-Schmelzen ist durchweg beträchtlich stärker als der von NaOH-Schmelzen. Die Gewichtsverluste der Metalle betragen bei KOH-Schmelzen ($410^\circ C$ in Luft

mit 25 Vol % Wasserdampf) in g/m^2 -Tag bei Au 18 , Ag 635 , Pt 1200 . Vergleichsversuche mit Ni unter denselben Bedingungen ergaben Gewichtsverluste von 612 g/m^2 -Tag, solche mit im elektrischen Lichtbogen geschmolzenem Al_2O_3 bzw. gesintertem MgO von etwa 6000 g/m^2 -Tag. (Z. anorg. allg. Chemie 282, 196 [1955]). —Bd. (Rd 92)

Die Synthese von Uranylselenit, SeO_3UO_2 , Uranylhydrogenselenit, $(SeO_3H)_2UO_2$, und Uranylpyroselenit, $Se_2O_5UO_2$, gelang R. Claude. Ersteres wurde durch Erhitzen einer gepulverten Mischung von Uranoxyd und SeO_2 (Molverhältnis $1:3$) auf $350^\circ C$ im Einschlußrohr (6 h) und anschließend an der Luft auf $450^\circ C$ bis zur Gewichtskonstanz erhalten. Die Verbindung ist bis $550^\circ C$ beständig und zersetzt sich bei höheren Temperaturen nach: $3 SeO_3UO_2 \rightarrow 3 SeO_2 + \frac{1}{2} O_2 + U_3O_8$. Sie ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, in starken Säuren und konz. Na_2CO_3 -Lösungen löslich. Saures Uranylselenit entsteht beim Lösen von UO_3 in wäßriger SeO_2 -Lösung sowie bei der Umsetzung von Uranylнитrat oder besser von Uranylacetat mit seleniger Säure: $(CH_3COO)_2UO_2 + SeO_3H_2 \rightarrow SeO_3UO_2 + CH_3COOH$. Die Verbindung löst sich in starken Säuren und konz. Na_2CO_3 -Lösung, hydrolysiert in der Kälte zu Uranylselenit und wird durch Lauge in Na_2SeO_3 und Nauranat übergeführt. Ab $160^\circ C$ entsteht aus saurem Uranylselenit Uranylpyroselenit, das sich zwischen 290° und $350^\circ C$ in Uranylselenit umwandelt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 242, 643 [1956]). —Ma. (Rd 88)

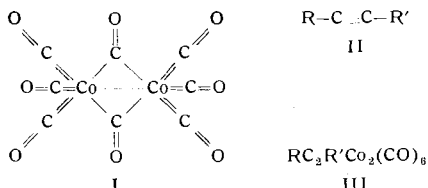
Ein jodometrisches Verfahren zur Bestimmung von Kobalt beschreibt *R. G. Yalman*. Zu 25 ml der neutralen Probelösung gibt man 25 g Ammoniumnitrat und 25 ml einer J-KJ-Lösung, deren Konzentration so gewählt ist, daß ein Jod-Überschuß von 10 bis 50% gegenüber der zur Oxydation des Kobalts erforderlichen Menge vorhanden ist. Nach Lösen des Ammoniumnitrats werden 5 ml konz. Ammoniak zugegeben. Das p_H der Lösung beträgt nun etwa 9 . Es fällt grünes, schwerlösliches Monojodo-pentamminkobalt(III)-nitrat aus. Die Umsetzung ist nach 5 min quantitativ. Der Jod-Überschuß wird dann mit As(III)-Lösung mit potentiometrischer Indizierung des Endpunktes oder gegen Stärke zurücktitriert. Der Niederschlag kann dabei in der Lösung verbleiben, wenn nicht große Mengen Kobalt zu bestimmen sind, andernfalls wird filtriert. Das Verfahren wird nicht gestört durch As(V), Sb(V), V(V), Cr(VI), Mo(VI), W(VI). Bei Anwesenheit größerer Mengen an Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) muß wegen der bei diesen Elementen stattfindenden Ammin-Komplexbildung der Ammoniak-Zusatz etwas erhöht werden, damit das p_H in der Reaktionsflüssigkeit nicht unter 9 sinkt, dann stören sie auch in beträchtlichem Überschuß nicht. Ag(I), Hg(I + II), Pb(II) fallen entweder als Jodide aus oder bilden lösliche Jodokomplexe. Bei ihrer Anwesenheit werden zu niedrige Werte für Co gefunden; gibt man vor dem Zusatz der Jod-Lösung jedoch eine ausreichende Menge KJ zur Probe, so stört ihre Anwesenheit nicht mehr. Elemente, wie Al(III), Bi(III), Cr(III), Fe(III), Sn(IV), die bei $p_H 9$ als Hydroxyde fallen, lassen sich durch Weinsäure in Lösung halten und stören dann nicht mehr. Mn stört und muß vor der Bestimmung des Co abgetrennt werden. (Analyt. Chemistry 28, 91–93 [1956]). —Bd. (Rd 93)

Die Quecksilberbestimmung in Erzen und Hüttenprodukten gelingt *F. Ensslin*, *H. Dreyer* und *O. Lessmann* wie folgt: Die mit HCl und HNO_3 gelöste Probe wird mit Schwefelsäure im Destillationskolben bis zum Rauchen der Schwefelsäure erhitzt. Nun läßt man Salzsäure ($1 + 1$) in die erhitzte Schwefelsäure eintropfen und destilliert das Quecksilber mit der übergelassenen Salzsäure ab. Je nach der erwarteten Menge wird das Quecksilber entweder nach *J. Volhard* gravimetrisch als Sulfid oder maßanalytisch mit Dithizon nach *H. Fischer* und *G. Leopoldi* bestimmt. (Z. analyt. Chem. 149, 25 [1956]). —Bd. (Rd 90)

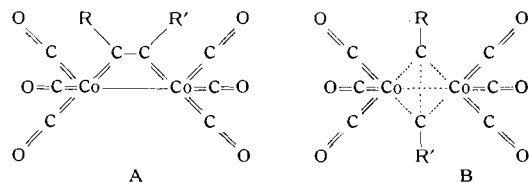
Die Ursache des Farbumschlages bei der Titration des Zinks nach Urbach ist von *E. Eberius* studiert worden. Versuche machen es wahrscheinlich, daß bei der Titration des Zinks mit Hexacyanoferrat(II) (A) das als Indikator zugesetzte Fe^{3+} zunächst in Form eines anionischen Komplexes mit A an dem durch überschüssige Zn^{2+} -Ionen aufgeladenen Zn-A-Niederschlag adsorbiert wird, und daß dann ein Ladungsaustausch zwischen den Fe^{3+} -Ionen und dem $Fe(CN)_6^{4-}$ stattfindet. Das so entstandene Fe^{2+} besitzt praktisch den gleichen Ionenradius wie Zn^{2+} , so daß sein Einbau in das Gitter des Niederschlages wahrscheinlich ist. Das durch den Ladungsaustausch entstandene $Fe(CN)_6^{3-}$ sollte mit diesem Fe^{2+} $Fe(II)$ -Hexacyanoferrat (III) bilden, wodurch die blaue Färbung des Niederschlages vor dem Äquivalenzpunkt erklärt wird. Beim Umschlag wird der Zn-A-Niederschlag durch nun vorhandene

überschüssige A-Ionen negativ aufgeladen und die vorher am Fe^{2+} des Gitters gebunden gewesenen $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Ionen werden durch A verdrängt, wodurch die Farbe des Niederschlages von blau nach rahmfarben umschlägt. Bei der Rücktitration mit Zink-Lösung tritt im Äquivalenzpunkt das $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ wieder an den Niederschlag und bewirkt dessen erneute Blaufärbung. (Z. analyt. Chem. 149, 16 [1956]). —Bd. (Rd 91)

Über Alkin-Derivate des Dikobalt-octacarbonyls, I, berichten H. Greenfield, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, J. H. Wotiz, R. Markby und I. Wender. Läßt man Acetylen oder substituierte Acetylene (II) bei Zimmertemperatur auf I einwirken, so werden in glatter und quantitativer Reaktion die beiden Brücken-carbonyl, die als CO entweichen, durch II ersetzt und es entstehen „Acetylen-dikobalt-hexacarbonyl“ III. Bei III handelt es sich um stark

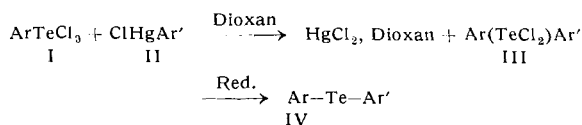


(meist tiefrot) gefärbte Kristalle oder Öle, die sehr leicht flüchtig und in organischen Solventien sehr gut löslich sind. Ihre Struktur ist noch nicht geklärt, jedoch werden 3 Möglichkeiten diskutiert.



Die C—C-Achse ist parallel zur Co—Co-Achse (A). Steht die C—C-Achse senkrecht zur Co—Co-Achse, so liegt sie entweder in der gleichen (B) oder in einer verschiedenen Ebene (C). Auf Grund von Dipolmessungen wird B ausgeschlossen. (J. Amer. chem. Soc. 78, 120 [1956]). —Bm. (Rd 96)

Aromatische Telluride stellen H. Rheinboldt und G. Vincentini durch Umsetzung von Aryl-quecksilberchloriden (II) in siedendem Dioxan mit Aryl-tellurtrichloriden (I) dar. Das gebildete Quecksilber(II)-chlorid scheidet sich als schwerlösliche Molekularverbindung mit Dioxan ab, das Diaryl-tellur-dichlorid (III) wird mit



verd. Salzsäure ausgefällt und mit geschmolzenem Natriumsulfid-9-hydrat zu dem Diaryl-tellurid (IV) reduziert. So werden nicht nur gute Ausbeuten an symmetrischen (z. B. 92 Proz. Di-β-Naphthyl-tellurid), sondern auch an unsymmetrischen Telluriden (70—90 %) erhalten. (Chem. Ber. 89, 624 [1956]). —Bm. (Rd 122)

Erbium zeigt drei Maxima der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen (19,9 °K, 53,5 °K, 84 °K) wie R. E. Shochdopole, M. Griffel und F. H. Spedding feststellten. Das Maximum bei 84 °K ist gut reproduzierbar und zeigt keinerlei Hysterese. Es hängt offenbar mit der Temperatur von 80 °K zusammen, bei der sich der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ändert, ein kleines Maximum der paramagnetischen Suszeptibilität vorhanden ist und Neutronenbeugung eine magnetische Umwandlung zeigt. Das zweite Maximum bei 53,5 °K zeigt eine Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung der Probe und ist theoretisch nicht zu deuten. Die Anomalie der spezifischen Wärme bei 19,9 °K hängt offensichtlich mit dem Einsetzen des Ferromagnetismus zusammen. Die thermodynamischen Funktionen der Entropie, Enthalpie und freien Energie sind von 15 °K—300 °K angegeben. (J. chem. Physics 23, 2258 [1955]). —Wi. (Rd 105)

Physikalisch-mechanische Eigenschaften von Glasfaserfiltrierpapieren untersuchen V. A. Wente und R. T. Lucas. Es wurde festgestellt, daß die Filtrierwirksamkeit von Glasfiltern z. B. für Aerosole direkt proportional der Oberfläche der Glasfasern ist. Daher ist der Faserdurchmesser möglichst klein zu halten: Grö-

ßenordnung 1 μ; unter 0,6 μ verliert jedoch das Filter stark an mechanischer Festigkeit, verbunden mit starkem Anstieg des Filtrierwiderstandes. Auch die Herstellungsart beeinflusst die Eigenschaften: in Wasser vom pH 7 flocken die Fasern aus und bilden ein relativ dreidimensionales Gewebe, während sie bei pH < 3,5 im Wasser dispergiert bleiben und im Papier in zweidimensionalem Gewebe verbleiben (Papierebene). Als Dispergiermittel wirken oberflächenaktive Stoffe kationischen Charakters, z. B. Natriummetaphosphat oder quartäre Ammoniumsalze. Die Festigkeit kann durch Zusätze von Stabilisatoren wie etwa Polyvinylchlorid, mit dem die Masse imprägniert wird, erhöht werden. Bei der Herstellung von Glasfiltrierpapier muß hoher Druck vermieden werden, da sonst die Fasern zerbrechen. (Ind. Engng. Chem. 48, 219 [1956]). —Gä. (Rd 117)

Eine Ultramikro-Bestimmung von Stickstoff und Kohlenstoff durch Isotopen-Verdünnungsanalyse mit Probemengen unter 1 mg beschreiben S. L. Jones, N. R. Trenner und R. N. Boos. Stickstoff: die Probe wird mit der Tracer-Substanz zusammen in einer evakuierten Quarzampulle mit CuO bei 800 °C verbrannt. Die Ampulle wird dann in einem vorher evakuierten Ampullenöffner zerbrochen, CO₂ und H₂O werden absorbiert und die Restgase durch ein Massenspektrometer geleitet, wo der relative Gehalt an Radio-Stickstoff ermittelt wird. Das verwendete CuO wurde auf einen N₂-Gehalt von 0,0003 % gebracht. Genauigkeit der Methode etwa 1 %. Kohlenstoff: die Probe wird mit einer definierten Menge ¹³C-Tracer-Substanz gemischt, der Inhalt in einer evakuierten Quarzampulle mit CuO bei 775—800 °C verbrannt, anschließend wird die Ampulle am Einlaß-Ventil des Massenspektrometers geöffnet und das Verhältnis von ¹³CO₂/¹²CO₂ ermittelt. Genauigkeit mit Probemengen bis herab zu 200 γ 1 %. (Analytic. Chem. 28, 387, 390 [1956]). —Gä. (Rd 116)

Silicium-Bestimmung in Textilien, die mit Siliconölen (es werden i. a. 0,75 bis 1,25 % verwendet) wasserdicht imprägniert werden, gelingt nach G. M. Petty durch Zersetzen der Textil-Probe mit einem Gemisch konz. H₂SO₄, HNO₃ und evtl. HClO₄, und gravimetrischer Bestimmung des gebildeten SiO₂. Die Extraktion der durch Wärmeeinwirkung polymerisierten Silicone im Soxhlet-apparat mit Petroläther, i-Propanol oder Benzol gelingt nur unvollständig. (Analytic. Chem. 28, 250 [1956]). —Gä. (Rd 107)

Die Identifizierung radioaktiver Abfälle im Boden ist unter entspr. Variation der Bedingungen durch Auslaugen des Bodens mit sied. HNO₃, H₂SO₄ oder Oxalsäure möglich. Um hierfür die besten Bedingungen zu finden, wurden Kontrollböden mit radioaktiven Isotopen behandelt und durch Kochen mit verschiedenen Säuren und Salzlösungen deren optimale Konzentrationen und Volumina ermittelt. Die Entfernung störender Fremdionen geschieht einfach durch Waschen mit verd. Säuren. 99 % der Radioisotope konnten so aus Böden entfernt und radiochemisch bestimmt werden, darunter ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁹⁰Yt, ¹⁴⁴Ce, ¹⁰⁶Ru, ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb. (B. Kahn, Analytic. Chem. 28, 216 [1956]). —Gä. (Rd 111)

Die Umsetzung von Trichlorgerman mit Olefinen wie Penten-1, Hexen-1, Difluor- und Chlorhexen-1, Methylhepten-1 usw. führt nach R. Rienschneider, K. Menge und P. Klang zu Organo-chlorgermanen. Zur Darstellung wurde Trichlorgerman (Kp 75 °C) mit dem Olefin im Verhältnis 1:3 unter Zusatz von 0,5 % Peroxyd (bezogen auf GeHCl₃) im verschlossenen Gefäß 24—30 h auf 70—85 °C erhitzt. Ausbeute etwa 10—20 %. Die Verbindungen sind wasserklare, destillierbare Flüssigkeiten. (Z. Naturforsch. 11b, 115 [1956]). —Gä. (Rd 110)

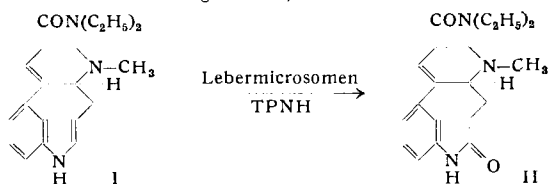
Einwertig positives Beryllium entsteht nach B. D. Laughlin, J. Kleinberg und A. W. Davidson als Zwischenprodukt bei der Elektrolyse wäßriger NaCl-Lösungen zwischen Beryllium-Elektroden. Anodisch wird während der Elektrolyse Wasserstoff entwickelt, dessen Bildung auf Reaktion des Be⁺ mit H₂O nach:



zurückgeführt wird. In der Anodenzone fällt außer Be(OH)₂ auch metallisches Beryllium aus, das durch eine Disproportionsreaktion des einwertigen Berylliums entsteht. Außerdem vermag die Anodenflüssigkeit Permanganat und ammoniakalische AgNO₃-Lösung zu reduzieren. (J. Amer. chem. Soc. 78, 559 [1956]). —Gä. (Rd 109)

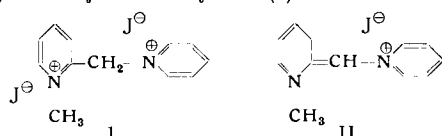
Eine bisher unbekannte Reaktion der Nitrile beschreiben Ch. R. Hauser und W. R. Brasen. Diphenyl-acetonitril läßt sich in 88 bis 96proz. Ausbeute mit Benzyl-, α-Phenyl-äthyl- und Benzhydrid-chlorid durch Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zu den

und E. V. Evarts, National Institutes of Health (USA), haben jetzt gefunden, daß Microsomen von Meerschweinchenleber in Gegenwart von Sauerstoff und reduziertem Triphosphopyridinnucleotid (TPNH) Lysergsäurediäthylamid in ein Produkt verwandeln, das in gewissen Testen physiologisch nicht mehr aktiv ist und die charakteristischen Indol-Reaktionen nicht mehr gibt. Durch kurzes Erhitzen des Stoffwechselproduktes mit Alkali ließ sich der vermutete Oxindol-Ring öffnen, die entstandene aromatische



Amino-Gruppe diazotieren und in alkalischer Lösung mit β -Naphthol zum leuchtend roten Farbstoff kuppeln. Auf Grund dieser Befunde wird die Oxindol-Struktur II für das neue Stoffwechselprodukt von Lysergsäurediäthylamid erwogen. Das oxydierende Enzymsystem wird von Megaphen (Konz. $1 \cdot 10^{-4}$ molar) zu 60 %, von Serotonin (Konz. $1 \cdot 10^{-4}$ molar) zu 25 % und von Reserpin (Konz. $1 \cdot 10^{-3}$ molar) nicht gehemmt. (Nature, im Druck. Vorgetr. auf der Konferenz „The Pharmacology of Psychotomimetie and Psychotherapeutic Drugs“, 12. 4. 1956, New York). —Wk. (Rd 120)

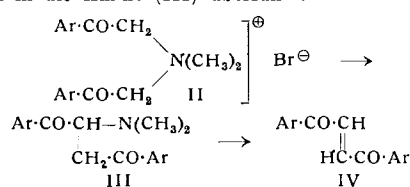
Über eine Synthese von 2-Pyridonen berichten J. A. Berson und Th. Cohen. Durch Erhitzen äquimolarer Mengen N-Methyl- α -picoliniumjodid und Jod in Pyridin-Lösung wurde N-[ω -(α' -Picolyl)]-pyridiniumjodid-methojodid (I) in schönen Kristallen



erhalten. Behandlung mit verd. wäßrigen Alkali führte zum 1-Methyl-2-pyridon in guter Ausbeute. Die Reaktion verläuft vermutlich über die intermediär gebildete Anhydrobase (II). (J. Amer. chem. Soc. 78, 416 [1956]). —Vi. (Rd 135)

Zur Darstellung von Aldehyden aus Säurechloriden ist Lithiumtri-*t*-butyl-aluminiumhydrid besonders geeignet. H. C. Brown und R. F. McFarlin stellten dieses Reduktionsreagens aus *t*-Butylalkohol und LiAlH_4 dar und verwendeten es zur Gewinnung von *p*-Nitro-benzaldehyd, Benzaldehyd und Terephthalaldehyd aus den entsprechenden Säurechloriden. Sie erhielten Ausbeuten zwischen 75 und 85 Prozent. (J. Amer. chem. Soc. 78, 252 [1956]). —Vi. (Rd 138)

Eine neue Synthese symmetrischer und unsymmetrischer Diaroyläthylene beschreiben W. Heffe und F. Kröhnke. Hierzu werden Phenacyl-dialkylamine (I) mit Phenacylhalogenid in die quartären Ammoniumsalze (II) verwandelt und diese durch Stevens-Umlagerung mit 33 % wäßrigem Dimethylamin oder 2n NaOH-Chloroform in die Amine (III) überführt:

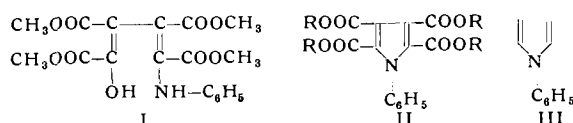


Aus den Salzen von III werden durch Erwärmen in neutraler bis schwach saurer wäßriger Lösung quantitativ die Diaroyläthylene (IV) in trans-Form (gelb) gewonnen. Ausbeute 50—90 % d.Th. Die empfindliche Phase des Verfahrens liegt in der Stevens-Umlagerung, die von den Autoren vorteilhaft mit 2n NaOH-Chloroform (Schütteln) vorgenommen wird, wobei das Fortschreiten der Umlagerung durch die Pikrylchlorid-Reaktion¹⁾ verfolgt wird. Umwandlung der trans- in die cis-Form gelingt in Methanol durch Einwirkung von Sonnenlicht. Je nach Substitution am Aryl-Kern bilden die Chinon-artigen Diaroyläthylene z. B. mit H_2SO_4 als „Hydrochinon“ dunkelgelbe bis rote Molekelverbindungen („Chinhydrone“). Die Diaroyläthylene besitzen fungistatische und tuberkulostatische Wirkung. (Chem. Ber. 89, 822 [1956]). —Gä. (Rd 118)

Einen neuen Weg zu den N-Aryl-pyrrolen fanden E. H. Huntress, Th. E. Lesslie und W. M. Hearon. Kocht man N-Phenyl-hydroxylamin und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester im Molverhältnis

¹⁾ F. Kröhnke, diese Ztschr. 65, 606 [1953].

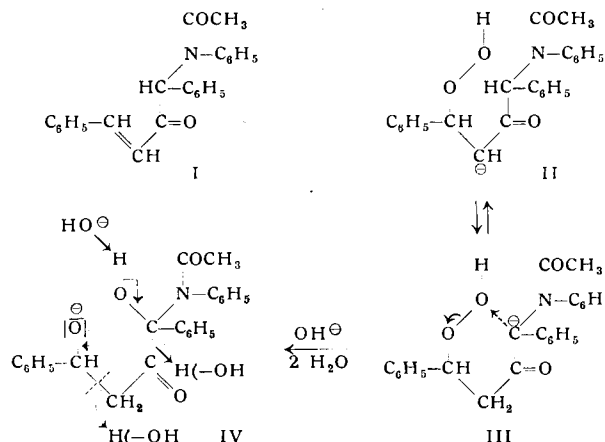
1:2 in benzolischer Lösung, so wird ein Addukt gebildet, das wahrscheinlich Struktur I besitzt. Dieses Addukt läßt sich mit konz. H_2SO_4 , methanolischem NH_3 oder methanolischer HCl zu N-Phenyl-pyrrol-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (II, R = CH_3) cyclisieren, der, nach Verseifung zur freien Tetracarbonsäure



(II, R = H), zu N-Phenyl-pyrrol (III) decarboxyliert werden kann. Die Anwendung dieser Reaktion auf andere Aryl-hydroxylamine führt zu den entspr. N-Aryl-pyrrolen. (J. Amer. chem. Soc. 78, 419 [1956]). —Bm. (Rd 131)

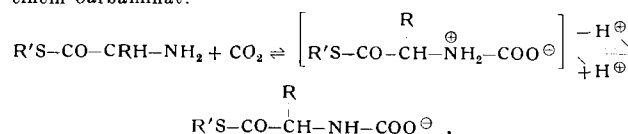
N-Trifluoracetylierung von Aminosäuren in wasserfreier Trifluoressigsäure als Lösungsmittel führt nach F. Weygand und R. Geiger zu höheren Ausbeuten an N-Trifluoracetyl-aminosäuren bei der Acylierung mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ als bei der Verwendung des acylierenden Agens als Lösungsmittel allein. Die Aminosäuren lösen sich gut in wasserfreier CF_3COOH ; Racemisierung während der Reaktion tritt nicht ein. Die Acylierung der Aminosäuren, gelöst in der 7- bis 15fachen Gewichtsmenge CF_3COOH gelingt sehr leicht bei -10 bis $+10^\circ\text{C}$. Zur Aufarbeitung wird i.V. eingedampft, der Rückstand mit Äther ausgezogen und nach Verdampfen des Äthers die zurückbleibende N-Trifluoracetyl-aminosäure aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert. Ausbeuten 70—95 % d.Th. Bei Tyrosin und Tryptophan wurde zur N-Trifluoracetylierung ein Gemisch von Trifluoressigsäure und Diäthyläther (Molverh. 3:2) gewählt, was die zunächst geringen Ausbeuten an diesen Aminosäuren beträchtlich erhöhte. Ornithin und Lysin werden an der α -Amino-Gruppe acyliert (N^ω liegt wahrscheinlich in Ammoniumsalz-Form vor). (Chem. Ber. 89, 647 [1956]). —Gä. (Rd 119)

α,β -ungesättigte Ketone und alkalisches Peroxyd ergeben nach P. L. Southwick, H. L. Dimond, M. S. Moores und D. J. Sapper bei beweglichem Wasserstoff in α' -Stellung Kettenspaltung. So entsteht aus N-Acetyl-1-anilino-1,4-diphenyl-3-butenon-2 (I) je

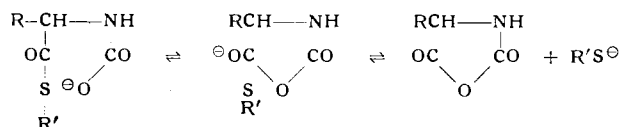


ein Mol Benzaldehyd, Acetaldehyd, N-Benzoylanilin und Essigsäure. Mutmaßlicher Chemismus: Wesentlicher Unterschied zur Epoxyd-Reaktion ist die tautomere Form III, aus der die weitere Umsetzung (IV) erklärt wird. Die Lösung der α' -Bindung in IV steht in Analogie zur Haloform-Reaktion. (J. Amer. chem. Soc. 78, 101 [1956]). —Kö. (Rd 137)

Die beschleunigende Wirkung der Kohlensäure auf die Spaltung von S- α -Aminoacyl-Verbindungen untersuchten Th. Wieland, R. Lambert, H. U. Lang und G. Schramm. Es wurde gefunden, daß außer HCO_3^- weder HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_3^- , HBO_3^{2-} noch HCOO^- die Hydrolysegeschwindigkeit der S-CO-Bindung beeinflussen. Auch die Natur der durch HCO_3^- abspaltbaren Acyl-Reste wurde festgelegt: an aliphatischen oder β -Aminoacyl-mercaptanen wurde die HCO_3^- -Beschleunigung der Spaltung nicht gefunden. Die Rolle des CO_2 besteht in der Reaktion mit dem Aminoacyl-Rest zu einem Carbaminat:



das unter Ringschluß zu einem Anhydrid (*Leuchsscher Körper*) die „aktive“ Form der Aminosäure bildet, die nun bei Peptidsynthesen den Aminoacyl-Rest auf eine weitere Amino-Gruppe



übertragen kann. (Liebigs Ann. Chem. 597, 181 [1956]). —Gä. (Rd 108)

Experimentelle Erzeugung von Leukämie durch zellfreie Geschwulstfiltrate gelang A. Graffi, F. Fey und H. Bielka. Die Filtrate von vier verschiedenen transplantablen Tumoren wurden neugeborenen Mäusen injiziert. Nach 4–7 Monaten wurden in 34–75 % Fällen Leukämien beobachtet, größtenteils Chloroleukämien. Mit Filtraten aus Normalgewebe und mit auf 65°C erhitzten Geschwulstfiltraten wurden keine Leukämien erzeugt. Als Ursache der Leukämiebildung nach Injektion zellfreier Tumorfiltrate kommen in Betracht entweder ein virusartiges Agens oder eine unspezifische Schädigung des Organismus durch bestimmte Bestandteile der Filtrate (Eiweiße, Nucleinsäuren, Lipide), die bezogen auf das Gewicht der Tiere in relativ hohen Dosen verabreicht wurden. (Klin. Wschr. 34, 16 [1956]). —Wi. (Rd 106)

Zusammenhänge zwischen β -Carotin-Synthese und Geschlecht beobachteten H. L. Barnett, V. G. Lilly und R. F. Krause bei dem Phycomyeten (Algenpilz) *Choanephora cucurbitarum*. Bereits visuell konnte festgestellt werden, daß bei getrennt wachsenden Kulturen des +- und ---Geschlechts nur schwach gefärbtes Öl im Mycel enthalten ist, während dasselbe bei kombinierten Kulturen schon frühzeitig eine intensiv orange-Färbung annimmt; in den weiteren Stadien des Wachstums der kombinierten Kulturen, in denen die geschlechtliche Entwicklung abläuft, wandert dann der Farbstoff vornehmlich in die Suspensor-Zellen, die die unreife Zygospore umschließen. Die quantitative β -Carotin-Bestimmung nach Garton und Mitarbeitern¹⁾ (Extraktion mit Petroläther, Chromatographie, Kristallisation und Spektrometrie bei 455 m μ) ergab in kombiniert gezüchteten Kulturen mit 920 γ β -Carotin/g Trockenmycel einen 15- bis 20fach höheren Gehalt als in solchen der getrennt gewachsenen Geschlechter. Auch wenn +- und ---Geschlecht in 2 Zellen gezüchtet werden, die durch eine „semipermeable“ Membran (für Mycel, nicht jedoch Nährmedium undurchlässig) miteinander verbunden sind, tritt starke β -Carotin-

¹⁾ G. A. Garton, T. W. Goodwin u. W. Lijinsky, Biochemical J. 48, 154 [1951].

Synthese ein, und zwar sogar bei beiden Geschlechtern. Beide müssen danach je eine oder mehrere Substanzen produzieren und in die Nährlösung ausscheiden, die für die Carotinoid-Synthese (als Vorstufen oder Katalysatoren) erforderlich sind, die aber vom anderen Geschlecht nicht synthetisiert werden können. Aus den Befunden wird geschlossen, daß β -Carotin in irgend einer (noch unbekannten) Weise für die geschlechtliche Vermehrung des Schimmelpilzes von wesentlicher Bedeutung ist. (Science [Washington] 123, 141 [1956]). —Mö. (Rd 142)

Ein Bakterium, das beträchtliche Mengen Fett synthetisiert, und zwar Fett mit langkettigen Fettsäuren, wurde von H. G. Sammons, D. J. Vaughan und A. C. Frazer aus den Faeces eines an Stearhoe (Fettstuhl) leidenden Patienten, der mit Folsäure behandelt worden war, isoliert. Der Stamm zeigt Ähnlichkeit mit *Streptococcus faecalis* und wächst in kurzen Ketten oder als Diplokokkus. Wachstum und Fettsäure-Bildung in Glucose-Peptone-Medium lassen sich durch Folsäure erheblich steigern. Das synthetisierte Fett wird durch die Bakterien fast quantitativ in die Nährlösung ausgeschieden und sammelt sich an der Oberfläche an. Es kann leicht in Äther überführt werden, ist neutral, farblos und schmilzt bereits unterhalb Körpertemperatur. Wichtigste Kennzahlen: Verseifungswert = 190, Säure-Äquivalent = 294, Jodzahl = 49,5. Unter optimalen Bedingungen erzeugt das Bakterium in 4 Tagen 20 mg Fett/cm³ flüssigen Nährmediums. Damit dürfte also ein erheblicher Teil des hohen Fettgehalts der Faeces bei Stearhoe — zumindest im vorliegenden Fall — bakteriellen Ursprungs sein. (Nature [London] 177, 237 [1956]). —Mö. (Rd 141)

Erhöhte Indolylessigsäure-Ausscheidung nach Muskeltätigkeit beobachteten J. A. Král, A. Ženišek und I. Stolz. Wie bekannt ist, hemmt normaler menschlicher Harn Keimung und Wachstum von Hafer. J. A. Král und L. Schmid (Medicina sportiva 2, 57 [1955]) fanden jedoch, daß der Harn von Sportsleuten, die gerade trainiert hatten, meist eine Förderung dieser Prozesse hervorruft. Der Befund kann durch zwei Annahmen erklärt werden: Entweder führt die sportliche Tätigkeit zu einer erniedrigten Ausscheidung von Hemmstoffen oder zu einer erhöhten an Wuchsstoffen, z. B. an Indolylessigsäure. Zur Nachprüfung der zweiten Annahme wurde jetzt bei 28 Durchschnittpersonen vor und nach Muskel-Tätigkeit Indolylessigsäure papierchromatographisch im Harn nachgewiesen (Methode von P. Decker, Z. Inn. Med. 9, 466 [1954]). In der Tat ergab sich in 23 Fällen eine erhebliche Vergrößerung des Indolylessigsäure-„Flecks“ nach Muskelbetätigung. Welcher Mechanismus dieser erhöhten Indolylessigsäure-Produktion zugrunde liegt, ist noch unklar. (Biochim. Biophys. Acta 19, 169 [1956]). —Mö. (Rd 143)

Literatur

Zeitschriften

Landwirtschaftliches Zentralblatt, im Auftrage der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin. Herausgeg. von Prof. Dr. M. Pflücke. Erscheinungsweise zweimonatlich. Akademie-Verlag GmbH, Berlin, 1955, Heft 1, 184 S. Einzelheft DM 12,—.

Die Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin hat den Herausgeber des „Chemischen Zentralblattes“ und des „Technischen Zentralblattes“, Prof. Dr. M. Pflücke, mit der Herausgabe des „Landwirtschaftlichen Zentralblattes“ betraut. Die Zeitschrift soll in vier Abteilungen erscheinen: I. Abt. Landtechnik, II. Abt. Pflanzliche Produktion, III. Abt. Tierzucht — Tierernährung, IV. Abt. Veterinärmedizin.

Mit dem Datum vom Dezember 1955 konnte das erste Heft der Abteilung „Tierzucht — Tierernährung“ mit 550 Referaten vorgelegt werden. Diese Abteilung gliedert sich im einzelnen auf in: Allgemeines — Allgemeine Tierzucht — Spezielle Großtierzucht — Spezielle Kleintierzucht — Fischerei — Tierernährung — Futtermittelkunde. Das Landwirtschaftliche Zentralblatt will die ab 1. Januar 1954 erschienene Literatur rückwirkend vollständig auswerten. Es wird nicht nur Originalarbeiten in der bekannten Art des „Zentralblattes“ referieren, sondern auch Buchliteratur (Bibliographien und Buchbesprechungen) mit einbeziehen. Das Periodikum soll besonders Tierzüchtern, Fischereifachleuten, Wissenschaftlern, Biologen und Tierphysiologen, aber auch Chemikern, Ernährungsphysiologen und Nahrungsmittelfachverständigen dienen.

—Bo [NB 114]

New Methods in Analytical Chemistry, von Ronald Belcher und Cecil L. Wilson. Verlag Chapman and Hall Ltd. London. 1955. 1. Aufl. XII, 287 S., gebd. 30.— s.

Das Buch behandelt die neuere Entwicklung der klassischen Verfahren der quantitativen Analyse, d. h. der Gewichts- und Maßanalyse, wobei bewußt auf die Behandlung physikalisch-chemischer Methoden verzichtet wird. In dem ersten Teil des Buches werden vorwiegend gravimetrische Verfahren beschrieben, welche sich neuartiger bzw. bisher ungebräuchlicher anorganischer und organischer Fällungsreagenzien bedienen, wie der Jod- und Überjodsäure, des Kalium-kobalt(III)-cyanides und anderer Kobalt(III) Komplexe, sowie vieler organischer Stoffe aus den verschiedensten Verbindungsklassen. (In jedem Fall wird für speziellere Fällungsreagenzien die Darstellungsvorschrift gegeben). Besonders berücksichtigt wird auch die Fällung von Sulfaten und Oxalaten aus homogenem System und die Maskierung von Fällungen mittels Komplexon. Ein eingeschobenes Kapitel ist der Trennung durch Extraktion anorganischer Salze und metallorganischer Komplexe gewidmet. Die maßanalytischen Kapitel behandeln Titrationsverfahren mit Calciumhypochlorit, Natriumchlorit, Kaliumjodat und -perjodat, Kalium-kupferperjodat, Zinn(II)-chlorid und Quecksilber(I)-nitrat, sowie eine Reihe spezieller Probleme (insbes. die maßanalytische Bestimmung des Calciums). Etwas zu kurz kommen die komplexometrischen Verfahren. In einem besonderen Kapitel werden schließlich neuartige Indikatoren für Fällungs-, Säure-Base-, Redox- und jodometrische Titrationsverfahren beschrieben. (Bemerkenswert sind einige rein anorganische Indikatoren für Säure-Base-Reaktionen). Besondere Vorschriften leiten zur Herstellung von Misch- und Universalindikatoren an.