

erbare Eigenschaftsänderung bewirken! Vortr.: Zu 1.): Es waren reine Stämme, wie sich aus Wuchs- und Hemmversuchen ergab. Zu 2.) Auch nach zahlreichen Passagen in hemmstoff-freiem Medium blieb die Resistenz erhalten. — A. v. Wacek, Graz: Daß Bakterien bei zwangswiseiger Zufuhr von Stoffen, die der Chemiker bewußt gegenüber Naturstoffen etwas verändert hat, schließlich resistent gegen diese wurden, erscheint mir noch eher verständlich. Wieso sind die Bakterien aber nicht schon gegen alle Antibiotica resistent, mit denen sie doch im Laufe von Jahrhunderten in Berührung gekommen sein müssen? Vortr.: Die Umweltbedingungen erlauben nicht die gleichzeitige Anwesenheit aller Arten von Mikroorganismen, wie z. B. schon allein der p_{H} -Wert selektiv wirken kann. — W. Gräsmann, Regensburg: Wenn Bakterien, wie Vortr. ausgeführt hat, dadurch resistent werden können, daß sie den Antagonisten genau wie den natürlichen Wuchsstoff einbauen und verwerten können, dann ist zu erwarten, daß der Antagonist u. U. selbst zum Wuchsstoff wird, d. h. das Bakterienwachstum aktiviert, — eine auch medizinisch interessante und etwas unheimliche Konsequenz. Es würde interessieren, ob dahingehende Beobachtungen vorliegen. Vortr.: Neben den bereits mitgeteilten Beobachtungen, daß die PAS-Folsäureverbindung und 5-Bromuracil-desoxyribosid als Wuchsstoffe für Mikroorganismen dienen können, ist bekannt, daß kleinste Konzentrationen von Antibiotika das Wachstum von Mikroorganismen anregen; weiterhin kennt man Streptomycin-bedürftige Stämme und es wurde auch eine Mutante beschrieben, die Sulfanilamid zum Wachstum benötigt.

K. WALLENFELS, Freiburg: Neue Modellsubstanzen für DPN und DPNH.

Bei 1-substituierten Nicotinamid-Derivaten führt die Reduktion mit Dithionit, die Reaktion mit Cyanid, mit Hydroxylamin und mit Aceton zur Addition in p-Stellung. Die Reaktion mit Naborhydrid ergibt α -substituierte Dihydro-Stufen³²⁾. Auch entsprechende Isonicotinamid-Derivate ergeben mit Dithionit und Borhydrid isomere Dihydro-Formen, ebenso wie verschiedene weitere Pyridin-Verbindungen, die durch Variation der Substituenten in 1-, 3- oder 4-Stellung erhalten werden. Der Einfluß von Art und Stellung der Substituenten auf die charakteristische Veränderung der UV-Absorption beim Übergang von den oxydierten zur reduzierten Stufe wird untersucht. Bei der Rückoxydation der Dihydro-Stufe mit geeigneten H-Acceptoren ergeben sich große Unterschiede in der Geschwindigkeit des H-Transfers, die offenbar in weit höherem Maße durch sterische Faktoren als durch unterschiedliche Redoxpotentiale bedingt sind. Durch Transglykosidierung mit DPNase lassen sich DPN-Analoga synthetisieren, de-

³²⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 517 [1955].

ren Aktivität in der enzymatischen und nichtenzymatischen Redox-Reaktion verglichen wird.

L. WETTERNIK, Kapfenberg: Kritik der Prüfverfahren auf interkristalline Korrosion.

Vortr. gab einen Überblick über die Erscheinungsform der interkristallinen Korrosion, die bisher bekannten Erklärungsversuche, die Verhütung der interkristallinen Korrosion, die bekannten Prüfverfahren: a) Kochversuche, b) elektrochemische Prüfung sowie die Klassifizierung der Verfahren und ihre Bedeutung für die Praxis.

TH. WIELAND, B. HEINKE, ELFRIEDE NIEDERHOLD und G. PFEIDERER, Frankfurt/M.: Amino-acyl-phosphorsäure-Verbindungen bei Peptid-Synthesen.

Es wurde gefunden, daß POCl_3 ein ausgezeichnetes Mittel zur Peptid-Verknüpfung darstellt (mit B. Heinke). Bei -15°C bilden Carbobenzoxy-aminoäuren in Tetrahydrofuran in Gegenwart einer tertiären Base gemischte Anhydride $\text{Cbo}-\text{NH}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOPOCl}_2$, die mit der Hydroxamsäure-Probe nachgewiesen werden können. Sie setzen sich mit Estern zweiter Aminosäuren in 70–90 % Ausbeute zu Carbobenzoxy-dipeptidestern um. Hierbei findet weder an der Acyl- noch an der Amino-Komponente Racemisierung statt. Hydroxyl-Gruppen stören bei der Synthese nicht, SH-Gruppen werden hingegen teilweise verändert. Unter ungünstigen Versuchsbedingungen erleidet Carbobenzoxyglycin eine Nebenreaktion, indem es sich mit seinesgleichen zu Cbo-Glycyl-Cbo-glycin verbindet, das in krist. Form isoliert wurde. Diese Diacylimino-Verbindung, die am Peptidstickstoff noch den Carbobenzoxy-Rest trägt, zeigt die für solche Körper typische Labilität und gibt z. B. mit NH_3 Carbobenzoxy-glycinamid + Carbobenzoxy-glycin. Mit HBr in Eisessig läßt sich nur der endständige Carbobenzoxy-Rest abspalten; man erhält krist. Glycyl-Carbobenzoxy-glycin, das durch Alkalisch-Carbonyl-bisglycin verwandelt wird.

Nach der beschriebenen Methode sind 12 Dipeptide und 3 Tripeptide synthetisiert worden. Im weiteren Teil des Vortrags wurde die Synthese des Valin-adenylysäureanhydrids, einer biochemisch wichtigen Verbindung, besprochen, über die vor kurzem eine Mitteilung in dieser Zeitschrift (68, 305 [1956]) erschienen ist.

[VB 777]

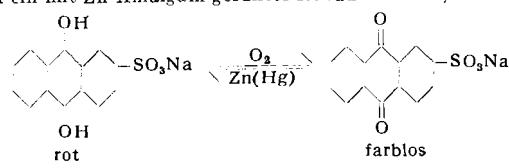
Rundschau

Die Isolierung von K, Rb, Sr, Ba und Selteneu Erden aus Steinmeteoriten untersuchte E. Schumacher mit dem Ziel, aus dem Vergleich der relativen Häufigkeit der Zerfallsprodukte von radioaktiven Isotopen dieser Elemente mit terrestrischem Material Aussagen über einen evtl. gleichen Ursprung beider Gesteine machen zu können. Zur massenspektrometrischen Bestimmung von ^{40}K ist eine Anreicherung von 1:10⁷ gegenüber ^{40}Ca erforderlich. Die Meteoritensubstanz wird mit HF-HClO₄ aufgeschlossen und der Kationenaustauschchromatographie an Dowex 50 unterworfen. Als Eluierungsmittel dient 2,5-n HCl. Glasgefäße werden vermieden und durch Isotopenverdünnung sichergestellt, daß die Verunreinigungen der verwendeten Reagentien innerhalb der Meßfehlerbreite des Massenspektrometers liegen. (Helv. chim. Acta 39, 541 [1956]). —Kö. (Rd 181)

Die Trennung des Zinks und Cadmiums von anderen Elementen und voneinander erreichen S. Kallmann, C. G. Steele und N. Y. Chu mit Hilfe stark basischer Anionenaustauscher, z. B. Dowex 1. Der Austauscher wird mit 0,12 n Salzsäure, die 100 g Na/l (Reag. I) enthält, vorbehandelt. Die salz- oder schwefelsaure Probelösung wird zur Trockne gebracht, mit einer möglichst kleinen Menge von Reag. I aufgenommen und durch die Austauscherkolonne gegeben. Dabei werden Zn und Cd als anionische Chloro-Komplexe adsorbiert, außerdem noch Bi und Pb und z. T. As, Sb, Sn. Andere Elemente, wie Fe(III), Mn, Be, Ni, Co, Cr, Cu, Ti, Seltene Erden und Erdalkalimetalle gehen beim Nachwaschen mit Reag. I quantitativ in das Eluat. Jetzt wird 2 n NaOH-Lösung, die 20 g NaCl/l enthält, durch die Kolonne gegeben, wodurch Zn quantitativ eluiert wird, während Cd auf dem Austauscher verbleibt. Ebenso wie Zn wird Pb quantitativ eluiert, Bi nur teilweise. Das in der Säule verbliebene Cd wird schließlich mit 1 n Salpetersäure heruntergelöst. Das Verfahren ist, wie Beleganalysen zeigen, sowohl bei Anwesenheit etwa gleicher Mengen an Cd und Zn anwendbar als auch dann, wenn etwa 1 mg Zn oder Cd neben bis zu 3 g Cd oder Zn vorliegen. (Analytic. Chem. 28, 230–233 [1956]). —Bd. (Rd 178)

Ein Reagens zur Bestimmung von Phosphat oder Arsenat beschreiben F. L. Hahn und R. Luckhaus. Es handelt sich im Prinzip um das früher von Zindzadze angegebene Reagens zur kolorimetrischen P-Bestimmung, doch ist es in der hier beschriebenen Form leicht herzustellen, gut zu handhaben und wenigstens drei Wochen haltbar. 6,85 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 400 mg Hydraxinsulfat werden in 100 ml Wasser gelöst. Man gibt 100 ml konz. Schwefelsäure zu und kühlte die entstehende tief dunkelblaue Lösung ab. Nach Zugeben von 500 ml Wasser wird erneut abgekühl und schließlich zum Liter aufgefüllt. Die Lösung ist jetzt hellbraun. Zur P-Bestimmung werden 4 Vol. Teile der Probelösung, die 0,15–7,5 $\mu\text{g P}_2\text{O}_5$ je ml enthalten soll, mit 1 Vol. Teil Reagens versetzt. Diese Mischung ist bei Zimmertemperatur farblos oder schwach bräunlich. Durch $1/2$ stündiges Erhitzen im siedenden Wasserbad entwickelt man die blaue Farbe. Verschiedene Zubereitungen des Reagens sollen bei gleichen P-Mengen die gleichen Extinktionen ergeben. (Z. analyt. Chem. 149, 172–177 [1956]). —Bd. (Rd 177)

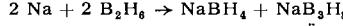
Die kontinuierliche Bestimmung von Sauerstoff-Spuren in Äthylen, Butadien oder Stickstoff ist nach F. W. Karasek und Mitarb. photometrisch möglich. Als Reagens verwenden sie eine Lösung von 0,125 g des Na-Salzes der Anthracchinon-2-sulfosäure und 1,25 g NaOH in 2 l Wasser. Durch Zn-Amalgam wird diese Lösung reduziert, wobei sie sich intensiv rot färbt. Durch Sauerstoff-Einwirkung auf die reduzierte Substanz entsteht wieder die farblose Ausgangsverbindung. Die Reagenslösung wird in der Analysenapparatur im Kreislauf umgepumpt, wobei sie einmal durch ein mit Zn-Amalgam gefülltes Reduktionsrohr, zum anderen



durch eine Absorptionsvorrichtung geführt wird, in der sie mit dem zu analysierenden Sauerstoff-haltigen Gasstrom in Kontakt gebracht wird. Jeweils vor und hinter dem Absorptionsgefäß durchfließt die Reagenslösung eine Küvette. Durch Photozellen wird der Unterschied der Färbung vor und nach der Reaktion mit dem zu untersuchenden Gase gemessen. Die Abnahme der Rotfärbung ist dem Sauerstoff-Gehalt des Gases proportional. Saure Gase, wie CO_2 , H_2S müssen vorher aus dem Gase beseitigt werden, ebenso CS_2 . Es lassen sich, je nach eingestellter Gasströmungsgeschwindigkeit 0–50 oder 0–500 Teile O_2 je 1000000 Teile Gas erfassen. Je nach Menge und Art der im Gasstrom anwesenden Verunreinigungen ist die Reagenslösung 2 Wochen bis 6 Monate brauchbar. (Analytic. Chem. 28, 233–236 [1956]). —Bd. (Rd 179)

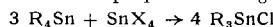
C-, H- und N-Bestimmung mit einer Einwage gestattet das von W. Schöniger angegebene Verfahren. Dabei wird die organische Substanz in einem auf 10^{-2} Torr evakuerten System so verbrannt, daß ausschließlich CO_2 , H_2O und N_2 entstehen. Nachdem CO_2 und H_2O ausgefroren sind, wird der N_2 -Druck und anschließend nacheinander CO_2 - und H_2O -Druck bestimmt. Aus diesen Werten können dann die Prozentzahlen für C, H und N berechnet werden. Eine Analyse dauert ca. $\frac{1}{2}$ Stunde. Da die drei manometrischen Werte an ein und derselben Substanzmenge bestimmt werden, läßt sich somit auch das Verhältnis C:H:N ohne Kenntnis der tatsächlichen Einwage ermitteln. (Helv. chim. Acta 39, 650 [1956]). —Bm. (Rd 160)

Eine neue Natrium-borhydrid-Verbindung, NaBH_3H_8 , fanden W. V. Hough, L. J. Edwards und A. D. McElroy bei der Reaktion von Natrium mit Diboran in Diäthyläther bei Zimmertemperatur:



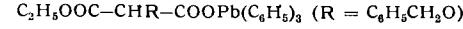
Die weiße kristalline Ammoniak-, Wasser- und Äther-lösliche Verbindung wurde chemisch, IR- und röntgenometrisch charakterisiert. Natrium-triborhydrid ist weniger hydrolyse-empfindlich als NaBH_4 , thermisch stabil noch bei 200°C . Solvatisierung in Äther bei 0°C unter Bildung eines Halb- und Mono-ätherats. (Abstr. 129th Meeting Amer. chem. Soc. 1956, 5 Q, 13). —Gä. (Rd 158)

Zinn-organische Verbindungen. Darstellung und fungizide Eigenschaften neuer symmetrischer (I) und unsymmetrischer (II) Tri-alkyl- und -aryl-zinn-salze beschreiben G. J. M. van der Kerk und J. G. A. Luijten. I: SnCl_4 wurde mit RMgX umgesetzt zu Tetraalkyl(aryl)-zinn (Variante: Wurtz-Reaktion mit RX und Na), das entweder durch Disproportionierung mit SnCl_4 :



oder durch Brom in das Halogenid verwandelt wurde. Diese werden durch Schütteln der ätherischen Lösung mit KOH in die Oxyde bzw. Hydroxyde überführt, die schließlich durch Umsatz mit Eisessig, Phenol, Benzoesäure, p-Toluol-sulfonamid oder Natrium-methansulfonamid die entspr. Salze liefern. II: Der Typ $\text{R}_2\text{R}'\text{SnX}$ ($X = \text{CH}_3\text{COO}$) wird dargestellt durch Umsatz von R_3SnCl und $\text{R}'\text{MgX}$ zu $\text{R}_3\text{R}'\text{Sn}$, das mit Jod unter Eliminierung von Äthyljodid das unsymmetrische Jodsalz liefert, dessen Äther-Lösung mit 20 % wässriger KOH das Oxyd ergibt. Das Oxyd reagiert mit Eisessig zu den betr. Acetaten. Die unsymmetrischen Zinn-tetraalkyle und Trialkyl-zinn-jodide bilden schwer flüchtige Öle, die Acetate kristallisierte Verbindungen. Es erwies sich, daß nicht etwa die Natur der Zinn-Substituenten die fungitoxische Aktivität beeinflußt, sondern die Anzahl der C-Atome der Verbindungen, und zwar ist die Toxizität am größten bei insgesamt 9–12 C-Atomen. In der symmetrischen Reihe sind dies Tri-n-propyl- und Tri-n-butyl-zinn-acetat, in der unsymmetrischen Di-äthyl-n-hexyl- (A) und Diäthyl-n-octyl-zinn-acetat (B). Die biochemischen Untersuchungen einiger Schimmelpilzkulturen wie *Aspergillus niger* zeigten, daß deren Wachstum bereits in Konzentrationen von 0,1 mg/l der Derivate A und B vollständig gehemmt wird. (J. appl. Chem. 6, 49, 56 [1956]). —Gä. (Rd 156)

Die Synthese von Triphenyl-blei-benzylessigsäure (I) beschreiben H. Zimmer und Edith Endrulat. Aus Benzylmalonester wurde mit KOH das Monokaliumsalz dargestellt, das mit Triphenyl-bleichlorid unter Bildung von Benzyl-malonhalbester-triphenyl-blei-salz,



reagierte; Decarboxylieren und Verseifen lieferte (I) $\text{HOOC}-\text{CHR}-\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. I bildet farblose Kristalle, Fp 165 bis 167°C , löslich in Alkohol, Äther, Benzol, HCCl_3 , unlöslich in Petroläther. Spaltung in optisch aktive Isomere mit (+)-Bornylamin gelang wegen der geringen Basizität der Substanz nicht. OH-Ionen spalten in Hydrozimtsäure und Triphenyl-bleihydroxyd. (Abstr. 129th Meeting Amer. chem. Soc. 1956, 61 N, 102). —Gä. (Rd 153)

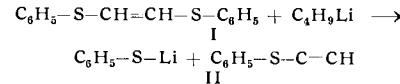
Die Chemie aliphatischer, partiell fluorierter Ester und Äther untersuchen P. D. Faurote, C. M. Henderson, C. M. Murphy, J. G. O'Rear und H. Ravner. Die Ester werden in rd. 90 % Ausbeute durch direkte Veresterung fluorierter Carbonsäuren mit Alkoholen oder fluorierter Alkohole vom Typ $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (I) oder $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (II) mit Carbonsäuren gewonnen (Katalysator: p-Toluolsulfinsäure). Die Ester mit fluorierter Alkohol-Komponente zeichnen sich durch Hydrolysebeständigkeit, hohen Flammpunkt (800 – 1000°C), oxydative und thermische Stabilität (weniger als 1 % Zersetzung nach 72 h bei 200°C) aus. Die Alkohole I sind dem Typ II durch höhere Kp, tieferen Fp und höhere Viscositätsindex überlegen. Fluorierte Ester eignen sich als Schmiermittel für z. B. Gasturbinen und als Grundlagen für Schmierfette. (Ind. and Engng. Chem. 48, 445 [1956]). —Gä. (Rd 154)

2-Trifluormethyl-pyridin, I, entsteht nach J. M. S. Jarvie, W. E. Fitzgerald und G. J. Janz in einer Ausbeute von 88 Molproz. bei der Reaktion von Trifluor-acetonitril mit Butadien in der homogenen Gasphase bei 474°C . I ist eine farblose Flüssigkeit ($K_{p,55}: 143^\circ\text{C}$), die kein Pikrat gibt und somit wie 2-Cyanpyridin keine basischen Eigenschaften mehr zeigt. (J. Amer. chem. Soc. 78, 978 [1956]). —Bm. (Rd 162)

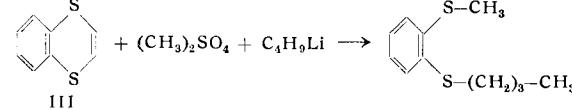
Schwerzugängliche Fluor-substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe lassen sich nach G. C. Finger und C. W. Kruse in einem einstufigen Verfahren aus Aromaten mit labilen Chlor- oder Nitro-Gruppen bequem darstellen. Dazu wird in wasserfreiem Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid mit wasserfreiem Kaliumfluorid gekocht: 2,4-Dinitro-chlorbenzol \rightarrow 2,4-Dinitro-fluorbenzol (140°C , 0,5 h, 80 %); o-Chlor-nitrobenzol \rightarrow o-Fluor-nitrobenzol (~ 10 h, 185°C , 50 %); 2,3,5,6-Tetrachlor-nitrobenzol \rightarrow 2,3,5,6-Tetrachlor-fluorbenzol (145°C , 4 h, Fp 72°C). (Abstr. 129th Meeting Amer. chem. Soc. 1956, 44 N, 71). —Gä. (Rd 155)

Cäsium ist ein Katalysator für die Äthylen-Polymerisation bei erhöhten Temperaturen und Drücken. Nach K. Clusius und H. Mollet vermag 1 Mol Cs mehr als 50 Mole Äthylen ohne Nachlassen der Katalysatorwirkung zu polymerisieren. Es entstehen in 95-proz. Ausbeute flüssige Kohlenwasserstoffe (vornhmlich Isooctene) mit gerader C-Zahl. Bei Zimmertemperatur und Normaldruck bildet sich neben Äthan sowie gesättigten und ungesättigten Polymeren ein brauner Bodenkörper der ungefähren Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cs}_2$, der mit CO_2 nicht reagiert. Dagegen entsteht mit CH_3J Propylen und ein Stoff, der bei Hydrolyse erhebliche Mengen Acetylen entwickelt. Aus Cs und CO_2 entsteht neben Cs-Oxyden Cs-Carbonyl (CsCO_2), das mit Wasser durch Cannizzaro-Reaktion des intermedien Glyoxals Glykolsäure liefert. Cs und CO_2 in flüssigem NH_3 ergeben ein Gemisch von Cs-Carbaninat und Cs-Formiat. (Helv. chim. Acta 39, 363 [1956]). —Kö. (Rd 180)

Arylmercapto-acetylene lassen sich nach W. E. Parham und P. L. Straight nach folgendem Schema in Ausbeuten von rd. 60 % darstellen:



Diese Reaktion eröffnet Zugang zu den bis jetzt wenig bekannten, endständigen Mercapto-acetylenen. Der heterocyclische Vinyläther Benzo-1,4-dithia-dien (III), ein cyclisches Analoges von cis-I reagiert in Petroläther mit n-Butyl-Li und Dimethylsulfat jedoch nach:

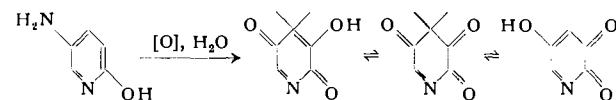


unter Ringöffnung, wobei 1-(n-Butylthio)-2-methylthio-benzol gebildet wird. (Abstr. 129th Meeting Amer. chem. Soc. 1956, 3 N, 5). —Gä. (Rd 150)

Chromatographie auf mit Kiesel säure imprägnierten Glasfaserfilterpapieren. 1.) Zur Trennung von Zuckern benutzten J. W. Dieckert und N. J. Morris die aufsteigende Methode mit einem Gemisch von 100 g Phenol, 200 ml Diäthyläther, 125 ml Aceton und 25 ml H_2O als Lösungsmittel. Durchlaufzeit für ein 30 cm-Chromatogramm 2 h. R_f -Werte: Raffinose 0,02; Rohrzucker 0,19; D-Glucose 0,44; Fructose 0,52; D-Xylose 0,65; L-Rhamnose 0,75. 2.) Für Phospholipid-Gemische und deren Hydrolyseprodukte wurde das gleiche Lösungsmittel benutzt. Als Sprühreagens wurde Ninhydrin (freie Amino-Gruppen), Phosphormolybdänsäure oder Dragendorffs-Reagens (für Cholin-haltige Gruppen) verwendet, während verkohlende Substanzen mit konz. H_2SO_4 besprüht und erhitzt wurden. R_f -Werte: Cholin-chlorid 0,41; Lysolecithin

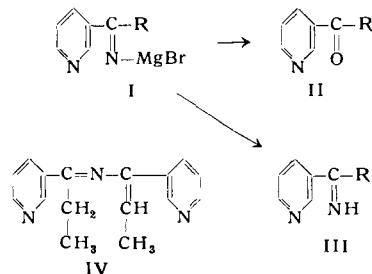
0,41; Spingomyelin 0,57; höhere Fettsäuren 0,95 (*M. Brown, D. A. Yeadon, L. A. Goldblatt und J. W. Dieckert*). 3.) Die Trennung von Steroiden gelang *J. G. Hamilton, J. L. Liverman, S. H. Wilkes und J. W. Dieckert* mit Lösungsmittel-Gemischen von 2% oder 47,5% Diäthyläther in 2,2,4-Trimethyl-pentan. R_f-Werte: Cholesterin-acetat 0,95; Cholesterin 0,5; Cortison 0,25; Pregnan-21-acetoxy-17α-ol-3,20-dion < 0,25. (Abstr. 129th Meeting Amer. chem. Soc. 1956, 7A, 17 (I), 16C, 38 (II), 16C, 39 (III)). —Gä. (Rd 157)

Azabenzoquinone (Pyridochinone) synthetisierten *J. H. Boyer und S. Kruger* aus 2,3-Dihydroxy-, 2-Hydroxy-3-amino- und 2-Hydroxy-5-aminopyridin durch Oxydation in wäßrigem Medium:



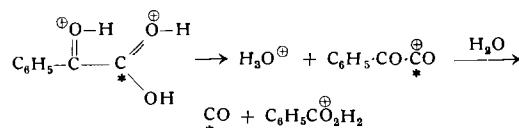
Reduzierende Acetylierung führte zu 2,3,5-Triacetoxy-pyridin. Aus 3-Amino-4-hydroxy-pyridin ließ sich kein Chinon herstellen, es entstanden nur rote Oxydationsprodukte. (Abstr. 129th Meeting Amer. chem. Soc. 1956, 16N, 21). —Gä. (Rd 152)

Die ersten Ketimine in der Pyridin-Reihe stellten *G. Mignonac und P. Bourbon* dar. Läßt man Grignard-Reagentien (I, R = Phenyl, Äthyl oder n-Butyl) in die siedende, ätherische Lösung von 3-Cyan-pyridin zufüßen, so fällt der gelb gefärbte Grignard-Komplex I aus, der bei der Zersetzung mit Säuren die entspr.



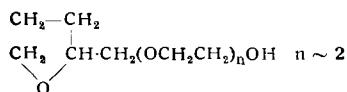
Ketone II liefert. Zersetzt man jedoch mit Eis, Ammoniumchlorid und Ammoniak oder mit ätherischer Oxalsäure-Lösung (das entstehende Oxalat muß dann in der Kälte mit Ammoniak umgesetzt werden), so erhält man die Ketimine (III) als ölige Verbindungen. Bei der Reaktion des Äthyl-magnesiumbromids entsteht noch ein zweites Produkt, das Äthyl-äthyliden-dipyridyl-keto-isoketimin IV. (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 242, 1624 [1956]). —Bm. (Rd 161)

Die säurekatalysierte Decarbonylierung von Benzoylameisensäure zu CO und Benzoesäure verläuft nach K. Banholzer und Hans Schmid gemäß der Gleichung:



Zum Beweis wurde aus Cu(I)-cyanid mit ¹⁴C-Isotop und Benzoylchlorid, sowie anschließende Verseifung des entstandenen Nitrils Benzoylameisensäure mit markiertem Carboxylkohlenstoff dargestellt. Die Zersetzung bei 30 °C mit überschüssiger 97–98 proz. H₂SO₄ ergab aktives CO (nach Oxydation zu CO₂ als BaCO₃ gemessen) und inaktive Benzoesäure. Daher mußte das CO aus der Carboxyl-Gruppe stammen. (Helv. chim. Acta 39, 548 [1956]). —Kö. (Rd 182)

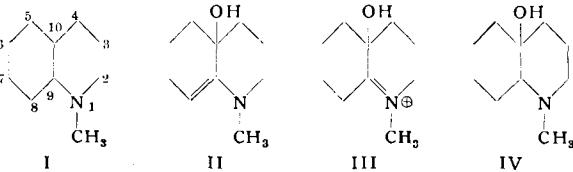
Stabile, wasserfreie Injektionslösungen mit Tetrahydro-furfurylalkohol-polyäthylen-glykoläther sollen nach *H. Spiegelberg, R. Schläpfer, G. Zbinden und A. Studer* für Pharmaceutica geeignet sein (Handelsname „Glycofurol“). Das Präparat enthält durchschnittlich zwei Äthenglykol-Reste:



Es ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und in Äther, Äthylalkohol, n-Propylalkohol und Glycerin löslich. D₄²⁵ 1,078–1,080; Siedebereich bei 0,01 mm 80–155 °C. — Während 1,2-Propylenglykol, das schon länger zur Herstellung von Injektions-

lösungen verwendet wird, für eine Kombination von Acetylcholinchlorid und 3-Pyridylcarbinol (Ronicol) nicht geeignet ist, da dann Alkoholyse (Übertragung des Acetyl-Restes auf das Propylenglykol) eintritt, löst 1 cm³ „Glycofurol“ bei Zimmertemperatur 100 mg Ronicol und 50 mg Acetylcholin zu einer Lösung, die nach achtmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur eine Abnahme des Acetylcholin-Gehaltes von nur ca. 1% zeigt. Die akute Toxizität von Glycofurol ist sehr gering, jedoch etwas höher als diejenige des Propylenglykols. Die lokale Verträglichkeit ist bei beiden Lösungsmitteln etwa gleich. Bei intramuskulärer und besonders bei subcutaner Injektion ist eine gewisse Vorsicht geboten. (Arzneimittelforsch. 6, 75/77 [1956]). —Schm. (Rd 164)

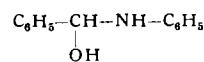
Dehydrierung und Hydroxylierung des tertären Amins 1-Methyl-decahydrochinolin (I) gelingt nach *N. J. Leonard, L. A. Miller und P. D. Thomas* durch Behandeln von trans-I mit 4 Mol-Äquivalenten Hg-acetat in 5 proz. wäßriger Essigsäure, wobei 10-Hydroxy-1-methyl-Δ⁸-octahydrochinolin (II) entsteht. Salzbildung von II



mit HClO₄ verschiebt die Doppelbindung nach 1,9 (III). Reduktion von III mit LiAlH₄ führt zu 10-Hydroxy-1-methyl-decahydrochinolin (IV). Die Konstitution von II, III und IV wurde IR-spektrometrisch und durch Direktsynthese aus Δ¹⁽⁹⁾-Octahydrochinolin-methyljodid (→ II, III) mit Hg-Acetat und Methylierung von 10-Hydroxy-decahydrochinolin (→ IV) bewiesen. (Abstr. 129th Meeting Amer. chem. Soc. 1956, 5N, 7). —Gä. (Rd 151)

Die Polymerisation von 2-Vinylpyridin (I), untersuchten *R. L. Dannley, J. A. Schufle, I. Cohen und J. R. Chambers*. Um Aussagen über den Kettenstart-Mechanismus und die Übertragungsreaktionen machen zu können, wurden Verbindungen mit aromatischem Kern bei der Polymerisation zugesetzt, die beim Eingreifen in die Reaktion zur Bildung von Stoffen des Benzylpyridin-Typs führen müßten. Durch Vergleich der durch Permanganat-Oxydation aus den Polymeren erhaltenen Säuren und deren Ausbeuten mit denen aus der Oxydation von Modellsubstanzen werden Schlüsse auf die erwähnten Mechanismen gezogen. Danach greift p-Chlor-toluol mit der Seitenkette in die Polymerisation von (I) ein; die Chlorphenyl- und Pyridyl-Gruppen sind durch zwei oder mehrere C-Atome voneinander getrennt. Durch Einleiten der Polymerisation mit N-Nitroso-p-bromacetanilid ließ sich zeigen, daß das Bromophenyl-Radikal sich an das β-C-Atom des Monomeren (I) anlagert. Aus der Polymerisation von (I) in Brombenzol wird vermutet, daß eine Kettenübertragung stattfindet, wobei eine Substitution im Benzolkern eintritt. (J. Polymer Sci. 19, 285–96 [1956]). —Se. (Rd 184)

Über die Kinetik der Bildung und des Zerfalls von Benzyliden-anilin (I), berichten *B. Kastening, L. Hollek und G. A. Melkonian*. Die Hydrolyse von (I) wurde im Bereich von pH = 6–13,3 bei T = 20, 30 und 41 °C polarographisch untersucht. Unterhalb pH = 6 verläuft sie sehr schnell. Die Reaktion geht sowohl unkatalysiert als „Neutralreaktion“, wie auch durch H- und OH-Ionen katalysiert vor sich, jedoch dürfte eine allgemeine Säure-Basen-Katalyse unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht vorliegen. Als Zwischenstufe der Reaktion I. Ordnung tritt ein



Amino-alkohol auf, dessen Zerfall wohl geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Kondensation verläuft im Prinzip gleichartig, jedoch etwas schneller. (ΔG = -1,0 kcal·mol⁻¹, ΔH = -6,8 kcal·mol⁻¹ für 25 °C). (Z. Elektrochemie 60, 130–35 [1956]). —Se. (Rd 185)

Chamaecin (I), ein neues, natürliches Tropolon-Derivat isolierten *Y.-T. Lin, K.-T. Wang und C.-L. Chen* aus der Phenol-Fraktion der ätherischen Öle von *Chamaecyparis taiwanensis*. I bildet einen bis 248 °C beständigen, grünen Cu-Komplex, aus dem I mit 10% H₂SO₄ zurückgewonnen wird. KOH-Schmelze bei 300 °C liefert 2-Hydroxy-4-isopropyl-benzoesäure. Vergleiche mit 3-Hydroxy-5-isopropyl-tropolon (II) zeigen, daß I wahrscheinlich ein Derivat von II ist. Die Synthese über β-Thujaplicin wird versucht. (J. Chinese chem. Soc. 2, 126 [1956]). —Gä. (Rd 148)

Ligninsulfonate als neue Klasse von Tumor-Antagonisten untersuchten *J. L. Hartwell, A. Perrault und M. J. Shear*. Die Ligninsulfonate, aus Sulfat-Abläugungen gewonnen, bewirken bei Sarkomen 37 in Mäusen Haemorrhagie und Nekrose. Die Aktivität dieser Substanzen ist unabhängig von Herkunft und Holzart, vom Holzabbauprozess und — innerhalb gewisser Grenzen — vom Grad der Sulfonierung. Die höher polymerisierten Ligninsulfonate besitzen größere Aktivität als die niedrigeren Glieder. Die freien Säuren sind nur wenig aktiv. (Abstr. 129th Meeting Amer. chem. Soc. 1956, 16M, 28). —Gä.

(Rd 149)

γ-Globulin enthält Fucose (I). I ist ein im Tierreich selten beobachteter Zucker. Bisher wurde er in der Blutgruppensubstanz A, im Mucoprotein aus menschlichem Plasma, in reticulären Fasern und verschiedenem Schleimstoffen nachgewiesen. Auch Oligosaccharide der Frauenmilch enthalten I. *F. Michael und F. Suthaus* haben nun γ-Globulin (II) aus Rinderserum hydrolysiert und fanden chromatographisch (nach Entfernung der Aminosäuren und Peptide), daß das Polysaccharid von II außer Mannose, Galactose, Glucosamin und evtl. Galactosamin auch I enthält. (Naturwissenschaften 43, 108 [1956]). —Bm. (Rd 159)

Literatur

Zeitschriften

Clinica Chimica Acta. International Journal of Clinical Chemistry. Elsevier Publishing Co. Amsterdam, London, Houston, New York. Erscheint zweimonatlich, je Band rund 600 S. Jahresbezugspreis \$ 12.50.

Die neue Zeitschrift soll die bisher verstreuten Arbeiten aus dem Gebiet der klinischen Chemie sammeln und dergestalt dem Forcher die Übersicht über die Entwicklungstendenzen erleichtern, seien sie auf dem Gebiet der Diagnose oder der Therapie. Es ist vorgesehen, Arbeiten in Englisch, Französisch oder Deutsch aufzunehmen. Man will sich nicht auf Originalmitteilungen beschränken, sondern auch zusammenfassende Übersichten bringen, und beabsichtigt schließlich auch englische Übersetzungen wichtiger Arbeiten aus der russischen Fachliteratur aufzunehmen. Als deutsche Vertreter sind im Herausgeber-Gremium *K. Hinsberg*, Düsseldorf und *Hj. Staudinger*, Mannheim.

Das erste Heft der neuen Zeitschrift enthält folgende Aufsätze: *D. V. Andreani und C. H. Gray* (London) „Serum polysaccharides in diabetes mellitus“. — *J. Awapara und Y. Sato* (Houston) „Paper chromatography of urinary amino acids“. — *G. Biserte et B. Dassonville* (Lille) „Les acides cétoniques du sang et de l'urine“. — *G. Biserte, F. Tayeau, J. Montreuil, J. Hollerman et M. Dautrevaux* (Lille et Bordeaux) „Etude chimique de la mucoprotéine responsable du phénomène d'obstacle de Donaggio“. — *F. H. Bruns, W. Jacob und F. Weverinck* (Düsseldorf) „Phosphohexoisomerase, Phosphoriboisomerase und Milchsäuredihydrogenase im Liquor cerebrospinalis“. — *J. Frey* (Freiburg i. Br.) „Direct actions of k-strophantidin in cellular metabolism of the kidney and their consequences for the formation of urine“. — *A. E. Gourvitch* (Moscow) „Correlation between the formation of specific and non-specific serum γ-globulins“. — *B. Jirgensons and J. A. Cooper* (Houston) „Abnormal globulins in some neoplastic diseases“. — *H. Leach, E. G. Evans und W. R. C. Crimmin* (Bangor) „The estimation of mercury in urine using di-β-naphthylthiocarbazone“. — *R. Merten* (Mainz) „Ferment- und Säurebildung des menschlichen Magens unter kontinuierlicher Histamininfusion“. — *G. Middleton und R. E. Stuckey* (London) „The Absorptiometric determination of traces of cobalt with 1-nitroso-2-naphthol“. — *E. Odeblad* (Stockholm) „Photodisintegration of the deuteron for deuterium analysis“. — *T. S. Pashkina* (Moscow) „Homologous serum proteins and their role in phenomena of increased capillary permeability in inflammation“. — *N. Ressler und S. D. Jacobson* (Eloise/Mich.) „The cation-induced flocculation of serum proteins“. — *R. L. Smith* (Enfield) „The estimation of dye in stained paper electrophoresis strips using the EEL scanner“. — *J. C. M. Verschure* (Utrecht) „Electro-chromograms of human bile“. — *H. Wachsmuth* (Antwerp) „Les mélano-gènes dans un cas de mélancolie“. — *H. A. Zondag und E. J. van Kampen* (Groningen) „Spectral absorption of coproporphyrin in relation with the estimation in urine“. [NB 125]

Neue Bücher

Potassium, Potasio, Kalium, Symposium 1954. Internationales Kalium-Institut, Bern 1954. 1. Aufl. 445 S., zahlr. Abb. Ln. strs. 15.—.

Das Buch enthält die Niederschriften von 21 Vorträgen, die 1954 auf einer Tagung des Internationalen Kaliuminstitutes in Zürich gehalten wurden. Im ersten Abschnitt werden in 6 Einzelbeiträgen die physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Geochemie und die Bindung des Kaliums im Boden und besonders eingehend das Verhalten gegen Ionenaustauscher besprochen. Die vier Vorträge des zweiten Abschnittes gehen auf physiologische Probleme ein (Bedeutung des Kaliums für Mikroorganismen, Pflanzen und Tiere); die sechs des dritten Teils behandeln bodenkundliche Fragen, Kalimangel-Erscheinungen und Wirtschaftliches über die Kalidüngung in der Schweiz, in Schweden, Dänemark und Bel-

gien. Den Schluß bilden fünf Arbeiten über die analytische Bestimmung des Kaliums, von denen eine sich mit der Untersuchung des Kaliumbedarfs von Pflanzen befaßt.

Das Werk gibt dem Leser einen lebendigen Eindruck von der Vielseitigkeit, mit der das Internationale Kaliuminstitut zahlreiche Forschungsrichtungen aufgreift und vermag dem interessierten Fachmann manche Anregung zu vermitteln. *R. Bock* [NB 119]

New Practical Formulary, von *F. Mitchell*. Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1955. 1. Aufl. 376 S., \$ 7.95.

Das vorliegende Rezeptbuch ist sowohl für den Laien als auch für den Praktiker ein sehr wertvolles Hilfsmittel. In fast 2500 Rezepturen sind etwa folgende Gebiete beschrieben: Legierungen, Bleichmittel, Zemente, Leime, Reinigungsmittel, Seifen, kosmetische Präparate, Desinfektionsmittel, Nahrungsmittel, Möbel- und Metallpolituren, Tinten, Insektizide, Lacke, Anstrichfarben, pharmazeutische Präparate, Fleckenentferner, Wasser- und Flammschutzmittel.

Ein einleitendes Kapitel, das vermutlich für Laien bestimmt ist, befaßt sich vor allem mit Vorgängen, wie z. B.: Lösen, Extrahieren, Malen, Pulverisieren, Sieben, Verdampfen, Destillieren, Filtrieren, Emulgieren, Klären, Kristallisieren, Trocknen.

In einem gesonderten Absatz werden einige im Zusammenhang interessierende Industrieprozesse gestreift; ferner sind einige qualitative und quantitative Prüfungen genannt. Im Anhang sind Gewichte, Maße, Tabellen, Literaturstellen und Lieferfirmen angegeben. Die Lieferfirmen sind speziell für USA genannt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das vorliegende Buch viele Anregungen gibt und trotz der Breite der behandelten Gebiete auf geprüfte und bewährte Rezepte schließen läßt.

H. Grahmann [NB 115]

Prospecting for Atomic Minerals, von *A. W. Knoerr und G. P. Lütjen*. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1955. 212 S., zahlr. Photos, Skizzen und Karten, 29 s. 6d.

Nicht nur berufsmäßige Prospektoren, sondern auch Schüler, Studenten, Ferienreisende usw. sind, speziell in USA, dem Uranucher-Fieber verfallen, verlockt durch bereits „berühmte“ Fälle, in denen über Nacht ungeheure Reichtümer an wertvollen Erzlagerstätten entdeckt wurden.

Dieses Buch soll auch dem völlig Laien die notwendigen Wissensgrundlagen und Erfahrungen vermitteln und faßt diese Aufgabe recht geschickt an. Welche wesentlichen Uran-Minerale gibt es, wie sehen sie aus, wie sind sie chemisch zu testen, wo sind sie zu erwarten, was muß man über die rechtlichen Grundlagen wissen, wie geht man systematisch vor, was ist zu tun, wenn man eine Lagerstätte entdeckt hat, welche Ausrüstung und wieviel Proviant braucht man! Alle diese Fragen werden von den Autoren — Redakteuren des Engineering and Mining Journal — angeschnitten. Neben Uran werden Mineralien des Thoriums, Berylliums und Lithiums berücksichtigt. Das Buch ist auf die Verhältnisse in USA zugeschnitten.

F. Boschke [NB 129]

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens mit „(W.Z.)“ gekennzeichnet sind.

Redaktion: (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975
Fernschreiber 0461855 Foerst Heidelbg.

© 1956 by Verlag Chemie, GmbH. Printed in Germany.
Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. — Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderer Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm or any other means, without written permission from the publishers.