

läßt sich berechnen, mit welcher Geschwindigkeit die einzelnen Komponenten der Farbstoffmischung A, B auf die Faser aufziehen.

Die egalisierende Wirkung von kationaktiven Retardern kann unter diesem Gesichtspunkt verstanden werden, indem man sie als farblose Farbstoffe auffaßt, die durch Erhöhung der Gesamtkonzentration die Aufziehgeschwindigkeit der farbigen Komponente verringern.

A. SCHAEFFER, Marxheim: *Neuere Erkenntnisse über den Aufbau der Azo-Farbstoffe*.

Bei o-Hydroxy- und o-Amino-azo-Farbstoffen ist die Hydroxy- bzw. Amino-Gruppe nicht reaktionsfähig. An o,o'-Dioxyazo-Farbstoffen wurde festgestellt, daß nur die an der Diazotierungs-komponente befindliche Hydroxy-Gruppe ihre Reaktionsfähigkeit behalten hat. Auf Grund von Infrarotspektren muß man annehmen, daß die Farbstoffe in der o-Chinon-hydrazon-Form vorliegen und nicht, wie gelegentlich angegeben wird, Wasserstoff-Brückenbildung der o-Hydroxy-Gruppe mit der Azo-Brücke eintritt.

Bei Azo-Farbstoffen aus Aryliden der 2,3-Oxynaphthoesäure (Naphthol AS) konnte jedoch Wasserstoff-Brückenbildung zwischen Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppe nachgewiesen werden.

TH. VICKERSTAFF, Manchester: *Die Grundlagen des Färbens mit Reaktiv-Farbstoffen*.

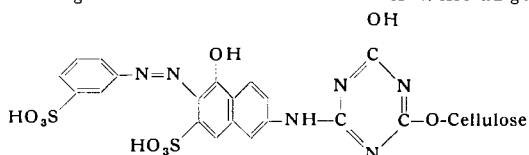
Reaktiv-Farbstoffe vom Typ der Procion®-Farbstoffe (Dichlor-triazin-Farbstoffe) reagieren mit den Hydroxyl-Gruppen der Cellulose nach neueren Untersuchungen ca. viermal schneller unter Veresterung als sie in der Färbeflotte mit dem Wasser verseifen. (Nach älteren Beobachtungen war ca. 100 mal schnellere Reaktion mit der Cellulose angenommen worden).

Die viermal schnellere Reaktion der aktiven Chlor-Atome des Farbstoffes innerhalb der Faser erklärt sich einerseits aus der Tatsache, daß der p_H -Wert im Inneren einer im alkalischen Bade befindlichen Cellulose-Faser um ca. eine Einheit höher liegt als im umgebenden Bade, andererseits aus der Tatsache, daß die Reaktionsfähigkeit der Chlor-Atome mit steigendem p_H -Wert pro Einheit um den Faktor 4 zunimmt.

	p_H des Bades ohne Faser	p_H des Bades mit Faser	Inneres Faser-volumen	p_H im Inneren der Faser berechnet
Baumwolle	11,53	11,23	0,22	12,36
Viskose	11,5	10,84	0,45	12,35

I. WEGMANN, Basel: *Synthetische Färbungen und Drucke*.

Es wurde der direkte Beweis erbracht, daß die sog. Reaktivfarbstoffe vom Typ der Cibacron®- und Procion®-Farbstoffe echte chemische Bindung mit den Cellulose-Molekeln der Faser-substanz eingehen. Der Farbstoff wurde in der Weise aufgebaut,



daß man zunächst Hydroxy-dichlor-triazin mit der Cellulose einseitig veresterte und dann auf der Faser die Komponente Metanil-

säure gekuppelt auf I Säure an das verbliebene aktive Chlor kondensierte. Der entsprechende in Substanz hergestellte Hydroxy-chlor-triazin-Farbstoff läßt sich wegen Lactam-Lactim-Tautomerie nur in 6 % NaOH langsam in der Kälte mit der Faser verestern, er verhält sich dann mit dem auf umgekehrtem Wege aufgebauten Farbstoff-Faserkondensat identisch.

Es gelang, grüne Farbstoffe auf der Faser dadurch zu erzeugen, daß man eine Blaukomponente auf einen mit der Faser einseitig veresterten, aber noch ein aktives Chlor enthaltenden, gelben Triazin-Farbstoff kondensierte.

Des weiteren wurden Versuche beschrieben, nach denen auf Grund der Kuoxam-löslichkeit der gefärbten Fasern entschieden werden kann, ob die Reaktion bifunktioneller Chlortriazin-Farbstoffe zu Vernetzung der Cellulose geführt hat. Unter Vernetzung der Cellulose-Ketten gefärbte Fasern sind im Kuoxam unlöslich; erfolgte die Vernetzung durch Dichlortriazin-Farbstoffe, so kann eine der beiden Ester-Bindungen durch Kochen in Sodaauflösung verseift werden und die Faser wird wieder löslich.

Vernetzung durch Bis-monochlortriazin-Farbstoffe wird durch Kochen in Soda nicht gelöst.

M. WANDEL, Leverkusen: *Das Verhalten der Cellulose beim Auflösen in Kuoxam und bei der Nitrirung, neuere Anschauungen über den Verteilungszustand gelöster Cellulosen und ihren strukturellen Aufbau*.

Unterhalb von DP 4000 wird der Kurvenverlauf Viscositätszahl Z gegen DP durch neuere Exponentialfunktionen nicht besser wiedergegeben, als durch die alte Staudinger-Gleichung $Z = K_m \cdot DP$. Zweckmäßig wäre es jedoch, die alten osmotisch ermittelten K_m -Werte durch neue mit der Ultrazentrifuge ermittelten Werte zu ersetzen.

Golova und Iwanow fanden durch absoluten Ausschluß von Sauerstoff bei der Auflösung in Kuoxam DP Werte bei 10000. Diese hohen Werte konnten nicht bestätigt werden. Man fand nur ca. 10 % höhere DP als sie zwischen 3000-4000 nach der üblichen Methode gefunden werden. Würden vom Material festgehaltene Sauerstoff-Spuren einen wesentlichen Kettenabbau mit sich bringen, so müßte nach jedem Umfällen der Cellulose eine neuerliche Verkleinerung der Viscositätszahl eintreten, was jedoch nicht der Fall ist.

Die sog. Kettenlängendifferenz, die sich bei der Bestimmung in Kuoxam einerseits und nach dem Nitrat-Verfahren andererseits ergibt, wird darauf zurückgeführt, daß oxydierte Stellen in der Cellulose-Molekel bei einer alkalischen Behandlung, z. B. beim Lösen in Kuoxam, nicht jedoch in Schwefelsäure-Salpetersäure gespalten werden.

Eine latente oxydative Schädigung läßt sich daher aus der DP-Differenz erkennen, die sich mit Hilfe der Nitrat-Methode vor und nach alkalischer Abkochung der Faser ergibt.

Die Kettenlängendifferenz zweiter Art, die nicht durch oxydative Abbau bei der Kuoxam-Lösung entsteht, wird im Gegensatz zur älteren Auffassung nicht auf einen kondensierenden Einfluß der Nitrirsäure zurückgeführt, sondern auf unterschiedlichen hydrolytischen Abbau beim Nitrieren. Gequollenes Material soll stärker hydrolytisch abgebaut werden als weniger gequollenes.

Es wurde auf Versuche hingewiesen, die andeuten, daß in Kuoxam-Lösungen die Cellulose nicht, wie früher angenommen wurde, vollständig bis zu den einzelnen Kettenmolekeln aufgelöst ist, sondern daß sich größere Molekelpakete in der Kuoxam-Lösung befinden. [VB 51]

Rundschau

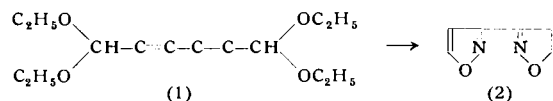
Der Radium-Gehalt selbstleuchtender Zifferblätter schwankt bei Armbanduhrn zwischen 0,01 und 2,2 microcurie. Mit 2,2 μ c erhält die Haut unterhalb der Uhr eine Bestrahlung von 0,9 roentgen/Woche, d. i. $\frac{1}{2}$ der augenblicklich als maximal zulässig angesehenen Dosis. (Nature [London] 181, 1422 [1958]). — Hg. (Rd 238)

Konstitution, Raman-Spektrum und elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem Ga-dibromid untersuchten L. A. Woodward, N. N. Greenwood, J. R. Hall und I. J. Worrall. Ga-dibromid wurde durch Erhitzen von Ga-tribromid mit fast der theoretischen Menge Ga-Metall im Vakuum auf 180 °C, Sublimation überschüssigen Tribromids und fraktionierte Kristallisation aus der Schmelze erhalten (Fp 166,7 °C). Auf Grund der Übereinstimmung seines Raman-Spektrums bei 180 °C mit dem vom GaBr₂-Ion in wäßriger Lösung hat das Dibromid im geschmolzenen Zustand die Konstitution Ga⁺(GaBr₄)⁻. Hiermit stehen die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze und der Diamagnetismus der festen Verbindung in Einklang. Die Änderung von Leitfähigkeit und Viscosität der Schmelze

mit der Temperatur ist für Verbindungen charakteristisch, deren Kation beträchtlich kleiner als das Anion ist. (J. chem. Soc. [London] 1958, 1505, 1680). — Ma. (Rd 207)

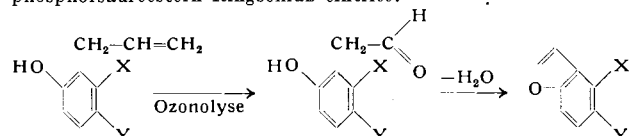
Ruthenium-tetroxyd als Oxydationsmittel für organische Verbindungen untersuchten L. M. Berkowitz und P. N. Rylander. RuO₄ ist ein äußerst wirksames Oxydationsmittel, das mit den für OsO₄-Oxydationen verwendeten Lösungsmitteln, wie Benzol, Pyridin, Äther, kräftig reagiert. Bei 0 °C oxydiert RuO₄ sek. Alkohole rasch zu Ketonen, prim. Alkohole zu Aldehyden oder Säuren. Während OsO₄ Doppelbindungen hydroxyliert, spaltet RuO₄ diese auf. Z. B. gibt Cyclohexen Adipinaldehyd, Octen-(1) Heptylaldehyd. Äther werden in Ester übergeführt. Tetrahydrofuran geht glatt in γ -Butyrolacton über, das dann nicht weiter angegriffen wird. Äthylenoxyd und RuO₄ geben Polyglykolid, wobei die Kondensation anscheinend über ein α -Lacton verläuft. Amide werden zu Imiden oxydiert. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Ma. (Rd 202)

Die Synthese von 5,5'-Diisooxazol (2) gelang A. Quilico, G. Gaudiano und L. Merlini. Diacetylen wurde in Hexadiindial-tetraäthylacetal (I) überführt, indem Diacetylen-magnesiumbromid mit Orthoameisensäure-äthylester in 40–65proz. Ausbeute kondensiert wurde. (I) reagiert mit Hydroxylamin-hydrochlorid in wäßrigem Äthylalkohol bei Rückflußtemperatur. Nach Abziehen des Alkohols im Vakuum wird der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Zum wäßrigen Destillat wurde bis zur Sättigung Ammonsulfat gegeben und ausgeäthert. Ausbeute: 88 %.



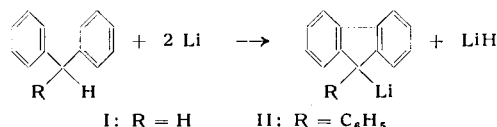
Die Verbindung bildet Nadeln vom Fp 116 bis 117,5° C, besitzt einen charakteristischen Geruch und ist in warmem Alkohol, Benzol und Chloroform löslich und kann aus Wasser umkristallisiert werden. (Tetrahedron 2, 359 [1958]). – Ost. (Rd 239)

Eine neue Darstellungsmethode für Benzofuran-Derivate fanden R. Aneja, S. K. Mukerjee und T. R. Seshadri. Als Ausgangsmaterial dienen substituierte o-Allylphenole, die bei Ozonolyse die entspr. o-Hydroxy-acetaldehyde geben, bei denen mit Orthophosphorsäureestern Ringschluß eintritt:



Nach dieser Methode gelang die Darstellung von Pongapin, Karanjin und Karanj-keton. (Tetrahedron 2, 203 [1958]). – Ost. (Rd 240)

Die Reaktionen von Lithium mit einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Tetrahydrofuran untersuchten H. Gilman und R. D. Gorisch. Die Metallierung C–H-acider Verbindungen mit lithiumorganischen Reagenzien besitzt Bedeutung für die Darstellung metallorganischer Zwischenprodukte. Nach H. Gilman und R. D. Gorisch lassen sich bestimmte aromatische Kohlenwasserstoffe, etwa Fluoren (I) oder 9-Phenyl-fluoren (II) bequemer durch Umsetzung mit Lithium in Tetrahydrofuran metallieren:



Entsprechend läßt sich auch Cyclopentadienyl-lithium darstellen, während Triphenyl-methan, das offenkettige Analogon zu II, wider Erwarten nicht mit Lithium reagiert. Vermutlich lassen sich weitere Kohlenwasserstoffe in den Kreis dieser Reaktion einbeziehen, die zu salzfreien lithiumorganischen Derivaten führt. (J. org. Chemistry 23, 550 [1958]). – Sk. (Rd 241)

Diäthylcadmium als Katalysator für Vinyl-Polymerisationen fanden J. Furukawa und Mitarb. Man arbeitete bei Raumtemperatur unter Stickstoff. Nach der Reaktionsfähigkeit verschiedener Monomere wie u. a. Acrylnitril, Styrol und Butadien scheint es sich um eine anionische Polymerisation zu handeln, die bisher für Vinylchlorid und Vinylacetat nicht bekannt war. Mit unpolaren Vinyl-Verbindungen wie Styrol und Butadien entstehen teilweise nur Polymere geringen Mol-Gewichts. (J. Polymer Sci. 28, 234 [1958]). – Se. (Rd 246)

Das Wachstum schnell wachsender Tumoren beschleunigt Thioetssäure (α-Lipo(n)säure)¹ fanden H. Lettré und Mitarb. So führen 2 mg α-L-Thioetssäure/Tag/Tier (intraperitoneal) zu einer ungewöhnlich starken Entwicklung des hyperdiploiden Ehrlichschen Mäuse-Ascites-Tumors, erkenntlich an der gewaltigen täglichen Gewichtszunahme der behandelten Mäuse von durchschnittlich 2,3 g (gegenüber 0,6 g bei den Kontrolltieren) – ein Wert, der bisher von Lettré noch nicht beobachtet worden ist, – des weiteren an der drastischen Lebensverkürzung der Mäuse von 14,8 (Kontrollen) auf 7 Tage und schließlich an der Erhöhung der Mitoserate in den Tumor-Zellen, die im Extremfall eine Steigerung von 700% ausmachte. – Die Ergebnisse lassen vermuten, daß unter Thioetssäure-Analogen vielleicht Hemmstoffe des Tumorstadiums gefunden werden könnten. (Naturwissenschaften 45, 217 [1958]). – Mō. (Rd 245)

¹) Zusammenfassender Bericht siehe z. B. H. Grisebach, diese Ztschr. 68, 554 [1956].

Die Toleranzgrenze für Radium im Menschen. W. B. Looney diskutiert kritisch die Unterlagen für die Festlegung der maximal zulässigen Konzentration von Radium im menschlichen Körper mit 0,1 µg, auf der indirekt auch die entsprechenden Konzentrationen für andere radioaktive Stoffe beruhen. Die bisherigen Erfahrungen erstrecken sich nur über einen Zeitraum von 40 Jahren. Das Hauptmaterial stammt von medizinisch mit Ra behandelten Patienten. Die niedrigste Ra-Menge, bei der bisher Tumorbildung beobachtet wurde, war 0,8 µg, die niedrigste, bei der größere Knochenschädigungen anderer Art gefunden wurden (in diesem Fall aseptische Nekrose), 0,7 µg. Im Röntgenbild erkennbare Knochenveränderungen wurden bis 0,4 µg herunter festgestellt. Sicher ist aber, daß mikroskopische Veränderungen auf diese Weise nicht erfaßt werden. Nach der Extrapolation der Ergebnisse an einzelnen Patienten auf eine Lebensdauer von 60–70 Jahren kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß schon Mengen unter 0,1 µg zu Schäden führen können. Es wird daher vorgeschlagen, eine Herabsetzung der maximal zulässigen Konzentration in Erwägung zu ziehen, bis Unterlagen über die Einwirkung des Ra während einer normalen menschlichen Lebensdauer vorliegen. (Science [Washington] 127, 630 [1958]). – Sa. (Rd 242)

Eine D-Aminosäure-Acylase fanden Y. Kameda, E. Toyoura und Y. Kimura in einem Eytrakt aus *Pseudomonas KT 83*. Das teilweise gereinigte Enzympräparat spaltet z. B. Benzoyl-phenylalanin etwa 1000 mal schneller als das L-Isomere. (Nature [London] 181, 1225 [1958]). – Hg. (Rd 231)

Das Gehirn-Hormon der Insekten. Aus biologischen Versuchen ist bekannt, daß bei Insekten in den neurosekretorischen Zellen des Gehirns ein Hormon produziert wird, das die Prothoraxdrüse zur Ausschüttung des Metamorphosehormons Ecdyson (isoliert von Bulenandt und Karlson 1954) veranlaßt. Das Gehirnshormon hat damit eine den adenotropen Hypophysenhormonen entsprechende Funktion. Versuche, das aktive Hormon auch biochemisch nachzuweisen, blieben lange erfolglos. Nun berichteten M. Kobayashi und J. Kirimura über die Gewinnung wirksamer Extrakte. Aus 8500 herauspräparierten Gehirnen wurde ein Methanol-Extrakt und daraus 2 mg ätherlösliches Öl gewonnen. Als biologisches Testobjekt dienen Puppen, denen das Gehirn operativ entfernt ist; nach Injektion von 0,1 mg des Öls (entsprechend 400 Gehirnen) entwickeln sie sich zu Faltern. Die Isolierung des Hormons in reiner Form dürfte recht schwierig werden, wenn kein günstigeres Ausgangsmaterial gefunden wird. (Nature [London] 181, 1217 [1958]). – Ka. (Rd 243)

5-Hydroxytryptamin-O-sulfat wurde als eins der noch unbekannten Stoffwechselprodukte des 5-Hydroxy-tryptamins (neben der bekannten 5-Hydroxy-indoleessigsäure) von B. T. Chadwick und J. H. Wilkinson bei der Einwirkung eines Rattenleber-Homogenats auf dieses Amin papierchromatographisch gefunden. (Biochem. J. 68, 1 P [1958]). – Mō. (Rd 235)

Die Erdbeer-Aromastoffe untersuchten C. F. Seidel, H. Schinz und M. Stoll. Ergänzend²) wurden als neue Bestandteile Phenyl-äthylalkohol, p-Hydroxyphenyl-äthylalkohol und eine nicht identifizierte Verbindung C₄H₈O₂ nachgewiesen. Daneben liegt ein weiterer vermutlich tert. Alkohol vor. Im Erdbeeröl finden sich ferner trans-Zimtsäure, Bernsteinsäure, Salicylsäure sowie die schon im Himbeersaft gefundene Säure C₁₆H₃₀O₂ (Fp 55–57 °C). (Helv. chim. Acta 41, 372 [1958]). – Ost. (Rd 225)

Bananen enthalten beträchtliche Mengen Serotonin (5-Hydroxytryptamin), fanden P. Th. Walkes, A. Sjoerdsma, C. R. Creveling, H. Weissbach und S. Udenfriend. Mit eindeutigen spektralphoto-fluorimetrischen und papierchromatographischen Methoden konnten 0,4 bis 5 mg Serotonin pro 100 g Fruchtfleisch und noch mehr (5 bis 10 mg%) in den Schalen nachgewiesen werden. Damit finden die Befunde³) über die stark erhöhte Ausscheidung von 5-Hydroxy-indoleessigsäure im Harn von Affen und Menschen – zumindest teilweise – eine einfache Erklärung. Serotonin, das bekanntlich bereits bei intravenöser Injektion von 1 mg ganz erhebliche physiologische Effekte beim Menschen auslöst, sollte deshalb peroral harmlos sein. In der Tat fanden die Autoren, daß selbst 20 mg auf diesem Wege verabreichtes Serotonin nicht die geringsten erkennbaren Erscheinungen hervorrufen. – Bemerkenswerterweise konnten z. T. noch größere Mengen weiterer hochaktiver, Hormon-artiger Substanzen in Bananen nachgewiesen werden, und zwar Norepinephrin (0,2 mg% im Fruchtfleisch, 12 mg% in den Schalen), „Dopamin“ = 3,4-Dihydroxyphenyläthylamin (0,8, bzw. 70 (!) mg%), „Dopa“ = 3,4-Dihydroxy-phenylalanin und ein weiteres noch nicht näher identifiziertes Brenzkatechinamin. (Science [Washington] 127, 648 [1958]). – Mō. (Rd 244)

²) Vgl. diese Ztschr. 69, 494 [1957].

³) Näheres siehe diese Ztschr. 70, 276 [1958].