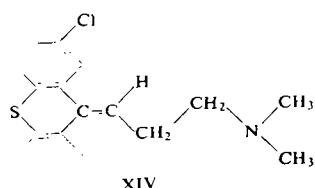
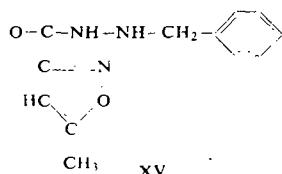


Die Substanz zeichnet sich durch eine sehr starke cytostatische Wirksamkeit aus und wurde in ausgedehnten Versuchen erfolgreich bei der Behandlung von chronischen Leukämien, Lymphogranulomatosen und Lymphosarkomen eingesetzt.

Das Gebiet der Psychopharmaka hat für die pharmazeutische Industrie seine Anziehungskraft nicht verloren, wie die stattliche Anzahl neuer Präparate zeigt. Taractan® der Hoffmann-La Roche AG. und Truxal® der Troponwerke enthalten als Wirkstoff das trans-Isomere des 2-Chlor-9-(3'-dimethylaminopropyliden)-thiaxanten (XIV)



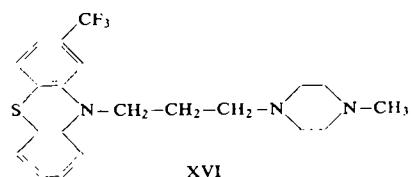
Ein weiteres Medikament der Hoffmann La Roche AG. auf diesem Gebiet ist Marplan®, 1-Benzyl-2-(5-methyl-3-isoxazolylcarbonyl)-hydrazin (XV)



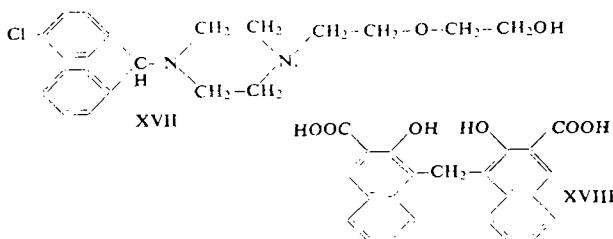
Es soll sich bei Depressionen jeder Art bewähren.

Tremaril® der Dr. A. Wander GmbH. besteht aus 9(1'-Methylpiperidin-3'-methyl)-thiaxanten-hydrochlorid und wird zur Bekämpfung des Parkinson-Syndroms empfohlen.

Röhm und Haas GmbH. brachte Jatroneural® heraus, das 10-[3-(1-Methyl-4-piperazinyl)-propyl]-2-trifluormethylphenoxythiazindihydrochlorid (XVI) enthält



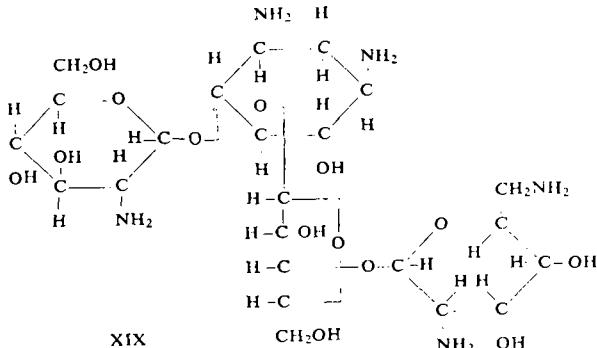
Bei Masmoran® der Roerig Pharmazeutika (Abt. der Pfizer GmbH.) handelt es sich um das 1-(p-Chlorbenzhydryl-4-[2-(2-hydroxyäthoxy)-äthyl]-diäthylendiamin-Salz (XVII) der 1,1-Methylen-bis(2-hydroxy-3-naphthalen-carboxyl-Säure (XVIII)



Hierher gehört auch Captagon® von Chemiewerk Homburg, das aus 7-[2'-(1'-Methyl-2'-phenyläthylamino)-äthyl]-theophyllinhydrochlorid besteht.

Als Indikationen für alle diese Medikamente werden Angst-, Spannungs- und Erregungszustände, psychische und physische Erschöpfung, Wetterföhligkeit usw. angegeben, um nur einige Empfehlungen der Firmen zu nennen.

Mit einem neuen peroral wirksamen Antibioticum erweitert Parke-Davis die therapeutischen Möglichkeiten. Humatin enthält Paromomycin (XIX), das aus Kulturfiltraten des *Streptomyces rimosus forma paromomycinus* gewonnen wird. Dieser Wirkstoff besteht aus D-Glucosamin, Desoxystreptamin, D-Ribose und einer Diaminohexose, die nach den bisherigen Kenntnissen folgendermaßen miteinander verknüpft sind:



Das Antibioticum wird nicht aus dem Darm resorbiert und besitzt eine ausgeprägte bactericide und amoebicide Wirkung.

[VB 535]

Herbsttagung der Electrochemical Society 1961

Detroit (USA), 1. bis 5. Oktober 1961

Die Tagung wurde von 1100 Tagungsteilnehmern besucht. Das Programm umfaßte über 200 Vorträge, die in sechs parallel tagenden Sektionen gehalten wurden:

- Batterien
- Korrosion
- Elektrolytische Metallabscheidung
- Halbleiter
- Organische Elektrochemie
- Pulvermetallurgie.

Aus den Vorträgen:

Brennstoffelemente

Nach wie vor hat die Entwicklung von Brennstoffzellen erhebliches Interesse. Sie werden daher in den USA mit einem großen staatlichen und privaten Investitionsaufwand bearbeitet. Außer zwei Vorträgen über Hochtemperaturzellen wurden vor allem Brennstoffzellen für Arbeitstemperaturen unterhalb 200 °C behandelt.

Durch voltametrische Methoden – Strommessungen in Halbzellen bei periodisch, zwischen H₂- und O₂-Abscheidung durchlaufenem Potential – haben R. P. Buck und L. R. Griffith (San Francisco) ein reichhaltiges experimentelles Material über das Verhalten von Methanol, Formaldehyd und Amiensäure an glatten Platin-Elektroden im gesamten pH-Bereich erhalten, das über die Reaktionsschritte bei der technisch aussichtsreichen Umsetzung von Methanol Aufschluß gibt. Die mit allen Vorbehalten vorgeschlagenen Reaktionsmodelle können noch nicht als gesichert gelten. D. E. Icenhower und A. P. Bond (Washington) untersuchten ebenfalls das Verhalten von Methanol und dessen Oxydationsprodukten an Elektroden aus Platinmetallen in sauren Elektrolyten. Es wurden Stromspannungskurven gemessen und die Ansammlung von Reaktionsprodukten durch chemische Analyse des Elektrolyten bestimmt. Die Oxydationsgeschwindigkeit der Alkohole nimmt in folgender Reihenfolge ab:

Isopropanol > Äthanol > n-Propanol > t-Butanol

H. Krupp und Mitarbeiter (Frankfurt am Main) berichteten über Messungen an Brennstoffzellen und Halbzellen. An

Raney-Elektroden aus Platinmetallen wurden mit Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure sowohl in sauren als auch in alkalischen Elektrolyten unterhalb 100 °C Stromdichten von mehreren 100 mA/cm² bei einigen 100 mV Polarisation erzielt. Die Umsetzung der Brennstoffe ist vollständig, d. h. es bildet sich CO₂ in sauren und Carbonat in alkalischen Elektrolyten.

In fünf Vorträgen wurden die Vorgänge an Sauerstoff-Elektroden behandelt. *H. C. Weber* und Mitarbeiter (Cambridge, Mass., USA) untersuchten die Kinetik der O₂-Reduktion an Kupfer-Elektroden und konnten ermitteln, daß unter den Versuchsbedingungen die Diffusion des Sauerstoffs durch den wäßrigen Elektrolyten zur Elektrode den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

M. Barak und Mitarbeiter (Manchester) führten Vergleichsmessungen zwischen O₂-Verbrauch und gewonnener elektrischer Energie aus. Es wird auf den von *Berl* angenommenen Peroxyd-Bildungsmechanismus mit anschließender vollständiger Peroxyd-Zersetzung geschlossen. Untersuchungen über die Reduktion von O₂ an imprägnierten Kohle-Elektroden haben *E. Yeager* und Mitarbeiter (Cleveland) angestellt. Auch sie finden den *Berlschen* Peroxyd-Mechanismus bestätigt. Ein guter Peroxyd-Zersetzungskatalysator ist Silber; jedoch reicht die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht aus, um die durch die Peroxyd-Bildung verursachte Anfangspolarisation von 150 bis 250 mV zu beseitigen. Durch Polarisationsmessungen an porenenfreien Elektroden wurde die O₂-Diffusion als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt ermittelt. *Yeager* nimmt sowohl für die kathodische als auch die anodische Reaktion von Sauerstoff an Kohle-Elektroden Chemisorptionsvorgänge unter Bildung von OH- und O₂H-Gruppen an der Kohle an. Dies kann jedoch trotz der reichhaltigen Meßergebnisse nicht als experimentell bestätigt gelten. *Yeager* hat weitere Arbeiten auf diesem Gebiet angekündigt.

In drei Vorträgen von *E. A. Oster* (Lynn, Mass., USA), *A. Draynieks* (Chicago) und *R. M. Lurie* (Cambridge, Mass., USA) wurden die Vorgänge in H₂/O₂-Brennstoffzellen mit Ionen austauschermembranen behandelt. Es zeigte sich, daß der hohe Membranwiderstand die Hauptursache dafür ist, daß die Stromdichte nicht über 50 mA/cm² hinausgeht und im Dauerbetrieb nur etwa 10 mA/cm² beträgt. Der Betrieb von Zellen mit Ionen austauschermembranen hängt sehr kritisch vom Wasserhaushalt der Membran ab. Eine merkliche Steigerung der Leistung solcher Zellen, etwa um eine Zehnerpotenz oder mehr, wird nicht erwartet. Es wurde Betrieb bei erhöhten Temperaturen (100 bis 200 °C) unter Benutzung von anorganischen Elektrolyten auf Zirkonphosphat-Basis vorgeschlagen.

C. Berger (Cambridge, Mass.) sprach über die inzwischen weiterentwickelte FUELOX-Zelle, eine wiederaufladbare HBr-Zelle. Nach Verbesserung der Ionen austauschermembran in bezug auf H₂-Undurchlässigkeit und Brom-Beständigkeit sind in Dauerversuchen mit zahlreichen Ent- und Wiederaufladungen mit einstündigen Lade- und Entladecyclen hohe Wirkungsgrade erzielt worden. Wegen des großen H₂-Transportvolumens kommen voraussichtlich nur sehr spezielle Anwendungen in Frage.

E. A. Schumacher und *R. J. Bennet* (Cleveland, Ohio, USA) berichteten über technologische Details ihrer – wie es scheint – produktionsreifen Knallgaszelle mit imprägnierten Kohle-Elektroden, mit der man wohl vor allem in stationärem Betrieb H₂-Überschüsse der chemischen Industrie nutzen will.

Hinsichtlich des technischen Standes der Brennstoffzelle ergab sich der Eindruck, daß in nächster Zukunft kaum technisch brauchbare, mit herkömmlichen Einrichtungen konkurrenzfähige Hochleistungsanlagen (oberhalb 100 kW) zu erwarten sind. Vielleicht könnten aber vor allem Methanol-Brennstoffzellen in absehbarer Zeit eine interessante Ergänzung des Batteremarktes bedeuten. Die weitere Entwicklung hängt in erster Linie davon ab, ob ein genügend aktiver

Katalysator für die Oxydation der Kohlenwasserstoffe bei niedrigen Temperaturen gefunden wird, worüber z. Zt. nichts ausgesagt werden kann.

Über Hochtemperaturzellen, die sich an die grundlegenden Arbeiten von *Broers* in Holland anschließen, sprachen *M. L. Kronenberg* (Parma, Ohio) und *Y. L. Sandler* (Pittsburgh). *Kronenberg* benutzte als Elektrolyten Carbonatschmelzen in einer 4 mm starken MgO-Matrix; die aus Silber bestehenden Elektroden waren als Pulver auf beiden Seiten des Elektrolyten aufgebracht. Mehrere der scheibenförmigen Elemente wurden fächerartig zu größeren Einheiten zusammengesetzt. Als Brennstoff wurde H₂, CO, CH₄, C₃H₈ und CH₃OH benutzt. Bei mindestens 500 °C Arbeitstemperatur und täglicher Abkühlung und Aufheizung wurde eine maximale Lebensdauer von 10 Wochen beobachtet. Dabei war laufender Carbonatzusatz zum Elektrolyten erforderlich. Hauptstörungen entstanden durch Bruch in der Magnesiumoxyd-Matrix. Wegen des sehr hohen Widerstandes von etwa 4 Ω/cm² betrug die Kurzschlußstromstärke mit CH₄ etwa 45 mA/cm² und mit H₂ etwas über 100 mA/cm². Geringere Widerstands polarisation ergab sich bei Verwendung von Metallnetzen als Elektroden in matrix-freier Schmelze von 900 °C. Bei 200 mA/cm² wurde mit H₂ noch eine Klemmspannung von 0,4 V gemessen. Einzelheiten über die auftretenden Korrosionsprobleme wurden nicht angegeben. *Sandler* hat die möglichen Reaktionsabläufe bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffen in Hochtemperatur-Brennstoffzellen untersucht und mit Messungen bei 580 °C in einer nach dem Vorbild von *Broers* konstruierten Zelle verglichen. Er postuliert als Reaktionsmechanismus eine nichtelektrochemische Dehydrierung und Konvertierung des Brennstoffs und eine elektrochemische Reaktion des gebildeten Wasserstoffs. Daher wurden Dehydrierungskatalysatoren in die Zellen eingebaut, wodurch die Stromdichten mit Erdgas deutlich anstiegen. Es wurde mit niedrigen Stromdichten entladen.

M. E. Indig und *R. N. Snyder* (Anderson, Ind., USA) berichteten über Messungen an LiH-Elektroden in einem LiCl-KCl-Eutektikum. Bei 380 °C wurden kurzzeitige Stromdichten von einigen A/cm² erreicht. Die Ruhespannung betrug 2,15 V.

Elektrolytische Metallabscheidung

In zusammenfassenden Vorträgen wurde von *E. Bertorelle* (Mailand), *Henry Brown* (Warren, Michigan) und *H. J. Read* (University Park, Pa., USA) ein Überblick über die gegenwärtigen Anschauungen über die Wirkungsweise von organischen Zusätzen zu elektrolytischen Metallabscheidungsbädern zur Beeinflussung der erhaltenen Metallschichten gegeben. Die beobachtete Verkleinerung der Metallkristallite, die Verringerung der inneren Spannungen und die Glättung der aufgebrachten Schichten sowie die Änderung von Härte, Zugfestigkeit, Fließverhalten, elektrischem Widerstand und magnetischen Eigenschaften werden auf eine Reihe chemischer Umsetzungen und selektiver Sorptionsvorgänge zurückgeführt. Man ist jedoch von einem Verständnis der Elementarvorgänge noch wie vor weit entfernt.

G. W. Busch (Weirton, Virginia) und *H. J. Read* (University Park, Pa., USA) beschrieben ein verbessertes Röntgenbeugungsverfahren zur Messung der inneren Spannungen in Plattierungsschichten mit einer Meßgenauigkeit von ± 400 kp/cm². Einzeluntersuchungen beschäftigten sich mit elektronenmikroskopischen Kristallwachstum- und Strukturuntersuchungen, Isotopenmessungen über den Einschluß von Schwefel, elektrochemischen Messungen und anderen Verfahren zur Ermittlung von Einzelseitigkeiten der elektrolytischen Metallabscheidung mit und ohne organische Zusätze. In einem besonderen Symposium wurden die magnetischen Eigenschaften von elektrolytisch abgeschiedenen ferromagnetischen Metallschichten behandelt, die vor allem als Magnetspeicher für Rechenanlagen verwendet werden. Außerdem durch Abscheidung im Magnetfeld kann auch durch mechanische Vorbehandlung der Unterlage die magnetische Anisotropie über eine Art Epitaxieeffekt verstärkt werden.

Halbleiter

P. S. Flint (Mountain View, Calif.) sprach über die Untersuchung von Verunreinigungen in Silicium-Dioden mit Hilfe eines Gerätes, das die Röntgenrückstrahlung bei Elektronenbeschluß von Flächenstücken der Größenordnung 10^{-8} cm^2 analysiert. Die Nachweisempfindlichkeit in bezug auf Phosphor beträgt hierbei 5 bis 10 ppm. An fehlerhaften Durchlaß-Stellen wurden gegenüber dem Inneren des Materials 10^3 -fache Phosphormengen gefunden.

Zahlreiche Vorträge betrafen Methoden zur Herstellung aufgedampfter oder chemisch abgeschiedener Halbleiter-Materialien. Zur zerstörungsfreien Dickenmessung hat sich die von W. G. Spitzer vorgeschlagene Ultrarot-Interferenzmeßmethode bewährt. Durch Röntgenbeugungsmessungen an mikroskopisch kleinen Bereichen stellte G. H. Schuttke (Bayside, N. Y., USA) fest, daß sich Gitterstörungen auf der Oberfläche der Unterlage in die aufgedampfte Schicht hinein fortsetzen. Gegenüber den üblichen 4-Punkt-Abtastmethoden zur Widerstandsmessung haben sich nach G. L. Allerton und J. R. Seifert (Allentown, Pa., USA) Mikrowellen-Meßmethoden, die eine geringere Beschädigung des Meßgutes bedingen, als schneller und genauer erwiesen. Widerstandsmessungen im Bereich von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $40 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ sind möglich.

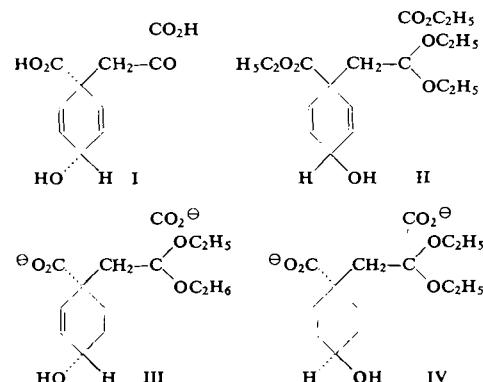
[VB 543]

Über Prephensäure

H. Plieninger, Heidelberg

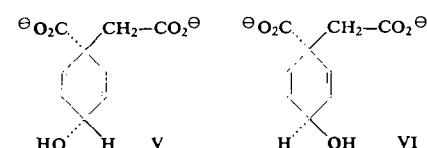
GDCh-Ortsverband Frankfurt/M. 16. November 1961

Nach einem Überblick über die Bedeutung der Prephensäure (I) als Vorstufe aromatischer Naturstoffe ging der Vortr. auf die sterische Zuordnung dieses Cyclohexadienol-Derivats [1] ein. Weiter wurde über den Stand der Synthese berichtet. Eingehend untersucht wurde die saure Hydrolyse des Stereoisomerengemisches III und IV, das aus dem Ketalester II [2] dargestellt wurde.



Bei $pH = 1,8$ in Wasser bei 20°C erfolgt eine konkurrierende Reaktion zwischen Ketalhydrolyse und Aromatisierung. Dabei entsteht aus III Prephensäure, aus IV epi-Prephensäure und durch Aromatisierung Phenylbrenztraubensäure. Das Gemisch der beiden Prephenate wurde über einen Austauscher von Phenylpyruvat getrennt, als Ba-Salz gefällt und spektroskopisch ein Gehalt von 10% an Prephenat und epi-Prephenat ermittelt. Der Nachweis des natürlichen Prephenats wurde durch enzymatische Aromatisierung mit einem Coli-Rohenzym erbracht.

Die beiden Teilschritte, die Ketalhydrolyse und die Aromatisierung wurden einzeln an Modellsubstanzen kinetisch un-



[1] H. Plieninger u. C. Keilich, Z. Naturforsch. 16, 81 (1961).

[2] H. Plieninger, Vortragsreferat Südwestdeutsche Chemiedozenten-Tagung München 1961, Angew. Chem. 73, 543 (1961).

tersucht. α -Ketoglutarsäure-diäthylketal hat bei $pH = 1,8$ und 20°C eine Halbwertszeit von 60 min. Die Geschwindigkeit der Aromatisierung, unter CO_2 Abspaltung, wurde beim Gemisch der Dienole V und VI im Warburg-Apparat gemessen. Es läßt sich berechnen, daß die Reaktion bei V und VI sehr verschieden schnell abläuft. Bei $pH = 2,8$ und 20°C berechnet sich für die eine Verbindung (vermutlich V) eine Halbwertszeit von 1,7 min, bei der andern 38,4 min, was auf Grund des Reaktionsmechanismus verständlich ist.

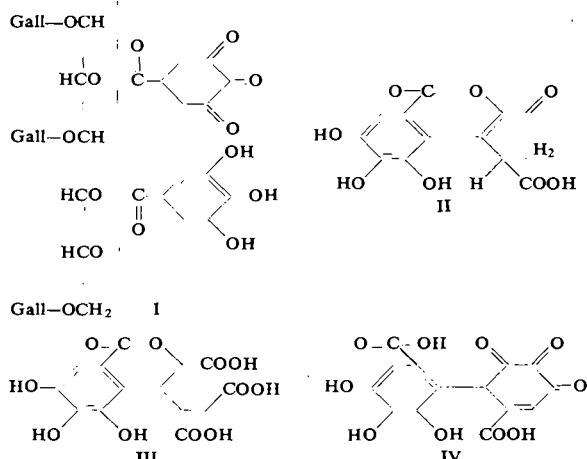
[VB 546]

Konstitution und Entstehung von Gallotanninen und Ellagengerbstoffen

O. Th. Schmidt, Heidelberg

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg, am 14. November 1961

Aus den Myrobalanen (*Terminalia chebula*) wurden neu isoliert: 1. 1,3,6-Trigalloyl- β -glucose; 2. Pentagalloyl- β -glucose; 3. Ein gelber, kristallisierter Gerbstoff, der „Terchebin“ genannt wurde. Das Terchebin (I) enthält 2 H-Atome weniger als die Pentagalloyl-glucose und 1 H_2O weniger als die Chebulinsäure. In I ist an die 1,3,6-Trigalloyl-glucose in 2- und 4-Stellung eine Dicarbonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ gebunden,



die mit Hexahydroxy-diphenesäure dadurch isomer ist, daß sie an Stelle eines Gallussäurerestes den Cyclohexantrion-carbonsäure-Rest enthält („Isohexahydroxy-diphenesäure“). Aus ihr entsteht beim Erhitzen mit Wasser durch „Redoxdisproportionierung“ [1] u. a. Brevifolin-carbonsäure (II). Durch aufeinander folgende Behandlung mit NaOH und Säure entstehen u. a. Brevifolin-carbonsäure (II) und Chebulinsäure (III).

Die Untersuchung der Gerbstoffe aus Algarobilla (*Caesalpinia brevifolia*) ergab [2], daß im Brevilagin 1 an Glucose zwei Moleküle der Dicarbonsäure IV („Dehydro-hexahydroxydiphenesäure“) gebunden sind. Im Brevilagin 2 sind an ein Molekül Glucose ein Molekül IV und ein Molekül (-)Hexahydroxy-diphenesäure gebunden.

Im Hinblick auf die Hypothese von der Entstehung der Gallotannine und Ellagengerbstoffe in der Pflanze [3,4] ist das Auffinden der Oligogalloyl-glucosen in den Myrobalanen, ferner die Entdeckung von Gerbstoffen, welche an Stelle von Hexahydroxy-diphenesäure, oder II, oder III die Isohexahydroxy-diphenesäure oder IV enthalten, sowie schließlich die in vitro nachgewiesene Umwandlung von Isohexahydroxydiphenesäure in II und III von hoher Bedeutung.

[VB 549]

[1] B. Eistert u. Mitarb., Chem. Ber. 93, 1451 (1960).

[2] Vgl. O. Th. Schmidt: Recent Developments in the Chemistry of Natural Phenolic Compounds, Pergamon Press 1961, S. 139 ff.

[3] Angew. Chem. 68, 103 (1956).

[4] L. Zechmeister: Fortschr. der Chemie organ. Naturstoffe, Springer-Verlag, Wien, Band XIII, S. 70ff.