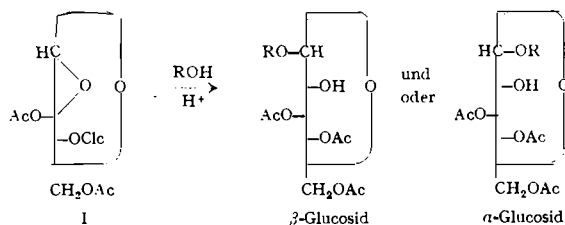


bezeichneten Verbindung. Daraus ergibt sich, daß die Konfigurations-zuteilung der 4-Oxy-cholestane bis heute auf einer falschen Grundlage beruhte.

Unter Standardbedingungen wurden auch die Verseifungsgeschwindigkeiten der epimeren 2-, 3- und 4-Acetoxy-cholestane bestimmt. Die Resultate dieser Untersuchungen stehen in bestem Einklang mit den Erwartungen, wie sie sich aus den Modellbetrachtungen ergeben und stützen daher die synthetischen Versuche in vorzüglicher Weise.

**E. HARDEGGER** und **H. LEEMANN**, Zürich: *Synthesen mit Triacetylglucosan-(1,2)(1,5)*. (Vorgetr. von E. Hardegger).

Die von starken Säuren ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , p-TsOH) katalysierte Anlagerung von ROH (Alkohole, Phenole, Säuren) an 3,4,6-Triacetylglucosan (I) ergibt die stereoisomeren Derivate der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Glucose.



Der Äthylenoxyd-Ring wird immer zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und dem Sauerstoff geöffnet. Der sterische Verlauf der Anlagerung zu  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Glucosiden läßt sich nach den vorläufigen Untersuchungen nicht beeinflussen. Die acetylierten Rohprodukte der Monosaccharide sind mindestens 90% optisch rein.

Bei der Umsetzung von 1 Mol. Phosphorsäure mit 1 Mol. 3,4,6-Triacetylglucosan und Verseifung der Acetyl-Gruppen konnte in 45% Ausbeute die physiologisch wichtige D-Glucose-1 $\alpha$ -phosphorsäure (Cori-Ester) gefaßt werden. Bei der Umsetzung des Glucosans mit Geraniol bzw. L-Menthol entstehen die  $\beta$ -Glucoside. Oleanolensäure-methylester ergibt bei der Reaktion das  $\alpha$ -Glucosid. Aus dem Reaktionsprodukt von  $\beta$ -1,2,3,6-Tetraacetylglucose mit I konnte nach Acetylieren in 10proz. Ausbeute Cellobiose- $\beta$ -octaacetat isoliert werden. Ein nicht kristallisiertes Tetraacetyl-glycosid ließ sich in 40proz. Ausbeute aus d,l- $\alpha$ -Tocopherol herstellen, während aus Vitamin A und aus Tribromäthanol in analoger Weise keine Glucoside aufgebaut werden konnten. In sehr geringer Ausbeute (3proz.) ließ sich aus Phenolphthalein und I ein kristallines, nicht näher untersuchtes Mono-glucosid-tetraacetat herstellen.

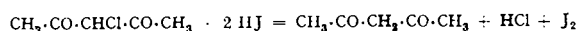
**W. FEITKNECHT** und **H. ZBINDEN**, Bern: *Protonenwanderung in Metallhydroxydkristallen*. (Vorgetr. von W. Feitknecht).

Frühere Untersuchungsergebnisse des Vortr. ließen erkennen, daß wahrscheinlich auch die Wasserstoffatome in gewissen Metallhydroxydkristallen in einer Wechselwirkung mit der Umgebung stehen. Der Beweis ließ sich an Magnesiumhydroxyd erbringen. Es zeigte sich nämlich, daß dieses in schwerem Wasser leicht bis 60proz. Wasserstoff gegen Deuterium austauscht. Der Austausch wurde durch die Änderung der Dichte des Wassers verfolgt, welche schon bei Zimmertemperatur mit relativ großer Geschwindigkeit erfolgt. H. [VB 273]

## Rundschau

Die Halbwerts-Zeit von  $^{82}Br$  wurde von **F. P. W. Winteringham** zu  $35,1 \pm 0,13$  h bestimmt. Das Brom wurde durch Bestrahlung von reinstem Monobrombenzol im Harwell-pile erhalten; Verunreinigung mit  $^{32}P$  oder  $^{35}S$  (aus Cl) ist daher ausgeschlossen. Die früheren differierenden Werte (Snell:  $33,9 \pm 0,1$  h; Berne:  $36,0 \pm 0,1$  h) waren vermutlich durch Verunreinigung des Broms mit Chlor gefälscht. (Nature [London] 167, 154 [1951]). —J. (1207)

Zur Gehalts-Bestimmung des Braunersteins und generell des vierwertigen Mangans neben dreiwertigem benutzt **W. F. Fyfe** den Zerfall des aus Mangandioxyd und Salzsäure entstehenden Mangan(IV)-chlorides in Mangan(III)-chlorid und Chlor. Das dreiwertige Mangan gibt mit Acetylaceton einen stabilen Komplex, das abgespaltene Chlor substituiert das im Überschuß vorhandene Acetylaceton, das weitgehend in der Enolform vorliegt. Das 3-Chlor-acetylaceton wird mit Jodwasserstoffsäure wieder zum Acetylaceton reduziert, wobei nach der Gleichung



Jod frei wird. Dieses wird titriert und ist jeweils einem Mn(IV)-Ion äquivalent. Der Fehler der Analysen, die, da die Reduktion des chlorierten Acetylacetons eine Zeitreaktion ist, etwa 2 h benötigen, ist in Abwesenheit von Fe(III)-Ion maximal 0,2%. (Analyt. Chemistry 23, 174 [1951]). —J. (1211)

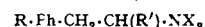
Gelöster Sauerstoff ist die Ursache für den Korrosionsschutz von Eisen durch verdünnte Laugen. Durch heterogene Reaktion der Oberflächen-Atome des Eisens mit dem Sauerstoff bildet sich, wie **M. J. Pryor** und Mitarb. fanden, ein feiner Oberflächenfilm von  $\gamma-Fe_2O_3$ . Die gleiche Rolle spielt der Sauerstoff auch beim Korrosionsschutz mit Phosphat.

## GDCh-Örterverband Kiel

28. Januar 1951: Festsitzung zu Ehren von Prof. Dr. Dr. h. c. Otto Diels anlässlich seines 75. Geburtstages.

**K. W. ROSENMUND**, Kiel: *Über Darstellung und pharmakologische Wirkung einiger Arylalkylamine*.

Bei einer Anzahl neu dargestellter  $\beta$ -Phenyläthylamine der allgem. Formel



(Ph = Phenylrest, der durch OH-Gruppen substituiert sein kann; R und R' = Alkylrest) zeigt die pharmakologische Prüfung, daß die normale blutdrucksteigernde Wirkung des  $\beta$ -Phenyläthylamins durch den Eintritt von Alkylgruppen, gleichgültig ob in den Kern oder in die Seitenkette, erheblich geschwächt wird. In extremen Fällen tritt an Stelle der Blutdrucksteigerung eine Senkung auf. In solchen Fällen, in denen eine Herabsetzung der Blutdruckwirkung bekannter Arzneimittel erwünscht ist, kann dies bei einigen von ihnen durch Einführung von Alkylresten tatsächlich erreicht werden.

**H. MARTIN**, Kiel: *Über eine neue Reaktion des Chlordioxyds*.

Während Phosphortrifluorid mit Chlordioxyd bei Zimmertemperatur nicht reagiert, findet beim Einleiten von Chlordioxyd in eine Phosphortrichlorid-Atmosphäre fast augenblickliche Umsetzung unter Emission von Chemilumineszenzlicht statt. Die Untersuchung der neben Phosphorpentachlorid überwiegend Phosphoroxychlorid liefernden Reaktion nach dem Prinzip der hochverdünnten Flamme macht es wahrscheinlich, daß der Vorgang  $PCl_3 + ClO_2 \rightarrow POCl_2 + OCl$

der mit hoher Stoßausbeute verlaufende Primärprozeß ist.

**W. KLEMM**, Kiel: *Dichtemessungen an geschmolzenem Germanium und Tellur*.

Nach Messungen von **H. Spitzer** ist die Dichte von geschmolzenem Germanium um 4% größer als die von festem Ge bei Zimmertemperatur. Die Ausdehnung beim Erstarren beträgt 6%. Flüssiges Tellur besitzt nach Messungen von **W. Lingenberg** und **H. J. Junker** ein Dichtemaximum, das dicht oberhalb der Erstarrungstemperatur liegt. An unterkühltem Te kann man den Dichteanstieg bei Temperaturerniedrigung deutlich verfolgen.

**R. GREWE**, Kiel: *Eine neue Methode zur präparativen Darstellung des Lumicolchicins*.

Bei der Bestrahlung wäßriger Colechiein-Lösungen läßt sich unter bestimmten Bedingungen das Bestrahlungsprodukt in sehr guter Ausbeute (95% d.Th.) gewinnen. Dieses Produkt besteht aus mindestens 3 konstitutionell verschiedenen Stoffen von der gleichen Zusammensetzung  $C_{25}H_{28}O_8N$ , die wir  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Lumicolchicin nennen, und die sich durch Schmelzpunkt, optische Drehung und UV-Absorptionsspektrum, sowie durch ihr chemisches Verhalten voneinander unterscheiden. Der Bestrahlungsvorgang ist also wesentlich komplizierter als ursprünglich angenommen worden war<sup>1)</sup>. Da die Bestrahlungsprodukte, noch stark ungesättigten Charakter zeigen, kann die ursprüngliche Annahme, daß es sich um einen Aromatisierungsvorgang handelt, nicht aufrecht erhalten werden. [VB 267]

<sup>1)</sup> Naturwiss. 33, 187 [1946].

Das Eisen wird bei pH-Werten über 7,25 passiv und ist folglich unangreifbar, während bei Sauerstoff-Ausschluß die Korrosion dauernd weitergeht, allerdings vom sauren zum alkalischen stetig abfallend. Das Korrosionsprodukt in Abwesenheit von Sauerstoff besteht aus farblosen Kristalltafeln. (Nature [London] 167, 156 [1951]). —J. (1208)

Eine jodometrische Chlorid-Titration beruht auf folgender Reaktion:  $NaCl + AgJO_3 = AgCl + NaJO_3$ . Lösliches Jodat macht aus saurer Kaliumjodid-Lösung Jod frei, das mit Thiosulfat titriert wird. 6 Atome Jod entsprechen einem Atom Chlorid. Zu dieser Methode von **E. J. King** werden gebraucht: 1) eine Lösung von 1,8%  $AgJO_3$  in n  $NH_3$ -Lösung. Vor Gebrauch werden 5 ml davon mit dem gleichen Volumen n  $H_2SO_4$  gefällt, das  $AgJO_3$  abzentrifugiert und wieder in 5 ml 0,3 n Ammoniak gelöst. Es ist dann frei von löslichem Jodat. 2) eine Lösung von 57 ml konz. Ammoniak in 1 l Wasser (n  $NH_3$ ). 3) Kaliumjodid, 2% in Wasser. 4) 0,005 n Natriumthiosulfat. Zur Entweißung biologischen Materials wird Phosphorwolframsäure verwendet (aus 4,2 g Natrium-wolframat in 1 l 0,15 n Phosphorsäure); sie erhält man durch Verdünnen von 10 ml der konzentrierten auf 1 l mit Wasser. Zu 0,2 ml Plasma werden 0,5 ml der ammoniakalischen Silberjodat-Lösung und 3,3 ml Phosphorwolframsäure-Lösung gegeben, die Mischung gut geschüttelt und filtriert. 1 ml des Filtrats wird mit 1,0 ml KJ-Lösung versetzt und gegen Stärke-Indikator mit Thiosulfat titriert. (Biochemie. J. 48, 51 [1951]). —J. (1212)

Die Flüssigkeits-Gas-Verteilungschromatographie haben **A. T. James** und **A. J. P. Martin** an verschiedenen Substanzen untersucht. Da im allgem. das Dampfdruck-Verhältnis zweier Homologer größer ist als die Verteilungskoeffizienten, sollten Gas-Flüssigkeits-Verteilungen besondere Trenneffekte haben. Dies konnte bei Mischungen der niederen