

L. MÜLLER, Freiberg/Sa.: Die Entzinkung des nach dem Parkes-Verfahren raffinierten Bleis im Vakuum.

Blei, das nach dem Parkes-Verfahren durch Einrühren von Zink entsilbert wurde, enthält 0,5–0,6% Zink gelöst. Gegenüber älteren Verfahren das Zink aus dem Blei zu entfernen, bietet die von W. T. Isbell entwickelte Vakuumentzinkung gewisse Vorteile, zumal 90% des im Blei gelösten Zinks wiedergewonnen werden, das zu einer erneuten Entsilberung verwendet werden kann.

Jedoch enthält das im Vakuum raffinierte Blei noch ca. 0,05% Zink, wodurch mit dem Ergebnis der Entzinkung keineswegs die in den Normschriften angegebenen, zulässigen Zinkgehalte für Hüttenweichblei und Elektrolytblei erreicht sind. Deshalb ist eine zusätzliche Nachraffination des Bleis nach den sonst üblichen Verfahren erforderlich. Ferner liegen in der Literatur noch keine genauen Angaben über die bei der Vakuumdestillation anfallenden Destillatmengen und deren Zusammensetzung vor.

Durch Aufnahmen von Erhitzungskurven wurden die Siedepunkte der bei der Entzinkung in Frage kommenden Pb-Zn-Legierungen (auch mit wesentlich niedrigeren Zn-Gehalten) unter Anwendung verschiedener Absolutdrucke (Vakuum 5–0,1 mm Hg) bestimmt. Die erhaltenen Versuchswerte bildeten die Grundlage zur Berechnung der Aktivitäten des Bleis und des im Blei gelösten Zinks in Abhängigkeit von der Temperatur. Unter Berücksichtigung dieser Aktivitätswerte wurde das Siedediagramm für Vakua des Zweistoffsystems Pb-Zn berechnet und aufgestellt. Es enthält die Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Praktische Destillationsversuche im kleinen Maßstab zeigten gute Übereinstimmung mit den erhaltenen Ergebnissen.

H. SCHLEGEL und A. SCHÜLLER, Freiberg/Sa.: Die Schmelz- und Kristallisationsgleichgewichte im System Kupfer-Eisen-Schwefel und ihre Bedeutung für die Gewinnung des Kupfers (vorgetr. von H. Schlegel).

Zwischen  $\text{Cu}_2\text{S}$  und dem kongruent schmelzenden FeS-Mischkristall  $\text{FeS}_{1,08}$  (Magnetkies) besteht ein bei höheren Temperaturen quasibinärer Schnitt. Die genannten Sulfide bilden eine zu den Berniten gehörige Verbindung  $2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$  oder  $\text{Cu}_4\text{FeS}_3$  (wegen Schwefel-Überschuß  $\text{Cu}_4\text{FeS}_{3,08}$ ), die bei 1090° schmilzt, im festen Zustand mit  $\text{Cu}_2\text{S}$  vollkommen, mit  $\text{FeS}_{1,08}$  weitgehend mischbar ist und mit letzterem ein Eutektikum bei 940° bildet. Die Mischkristalle mit  $\text{Cu}_2\text{S}$  zerfallen unterhalb etwa 700° in die Komponenten („lamellarer Bernit“).

Das Teilsystem  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}_{1,08}-\text{Fe}$  weist eine ausgedehnte, vom System  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}$  ausgehende Mischungslücke auf, die sich erst dicht vor dem System  $\text{Fe}-\text{FeS}$  in einem unteren kritischen Punkt (1355°) schließt. Infolge der Affinität zwischen  $\text{Cu}_2\text{S}$  und FeS werden die Konoden auf der Sulfid-Seite im Bereich von 50–60% Kupfer zusammengedrängt, so daß sich eine Anreicherung von Kupfer im Fe/FeS-reichen Gebiet in der Sulfid-Schicht, in  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}$ -reicheren im Metall ergibt. Die Gleichgewichte wurden gegenüber den von Reuleaux angegebenen teilweise erheblich abweichend gefunden.

Die Erstarrung wird durch drei Vierphasen-Gleichgewichte gekennzeichnet: das Eutektikum Bernit + Magnetkies +  $\gamma$ -Eisen (910°), das Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen und zwei festen Phasen Sulfidschmelze = Metallschmelze + Bernit +  $\gamma$ -Eisen (1077°) und das Peritektikum Metallschmelze +  $\gamma$ -Eisen = Bernit +  $\varepsilon$ -Kupfer (1070°). Die Phasengrenzen zwischen den Dreiphasengebieten Kupfer-Bernit- $\gamma$ -Eisen und Bernit-Magnetkies- $\gamma$ -Eisen wird durch das nahe am Bernit gelegene eutektische Gleichgewicht Bernit- $\gamma$ -Eisen (1085°) gebildet.

Das schwefel-reichere, die ternären Kupfer-Eisen-Sulfide enthaltende Gebiet  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuFeS}_2-\text{FeS}_{1,08}$  wurde durch Schmelzen unter erhöhtem Druck erstmalig thermoanalytisch untersucht. Aus dem Schmelzfluß scheiden sich nur zwei ternäre Phasen aus: Bernit und Kupferkies. Bernit bildet eine Reihe kontinuierlicher Mischkristalle zwischen  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$  (Bernit „a“) und  $\text{Cu}_4\text{FeS}_3$  (Bernit „b“), Kupferkies eine solche mit den Endgliedern  $\text{CuFeS}_2$  (Kupferkies „a“) und  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$  („intermediäre“ Verbindung nach Merwin-Lombard, Kupferkies „b“). Die Bernite sind im festen Zustand im  $\text{Cu}_2\text{S}$  unbeschränkt mischbar und zerfallen unterhalb 700° (lamellarer Bernit). Sie lösen bei höheren Temperaturen in erheblicher Menge Kupferkies bzw. Magnetkies, scheiden diese Phasen jedoch bei der Abkühlung weitgehend wieder aus. Die Kupferkiese der Reihe  $\text{CuFeS}_2-\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$  zerfallen unterhalb etwa 700° lamellar orientiert in die Endglieder. Die Löslichkeit der Kupferkiese für Bernit oder Magnetkies ist gering. Zwischen der Kupferkiesreihe und den Berniten bzw. Magnetkies bestehen eutektische Gleichgewichte, die nach höheren Schwefel-Gehalten in der Temperatur abfallen und einseitig auf der Kupferkiesseite liegen. Das Dreiphasengebiet Bernit „a“-Kupferkies „b“-Magnetkies ist außerordentlich schmal, so daß diese drei Komponenten nur selten gemeinsam beobachtet werden. Der schwefel-ärmere Kupferkies b ( $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$ ) läuft in der Luft rasch bräunlich oder rötlich an, so daß er im Schliffbild leicht mit Bernit verwechselt werden kann.

Von den übrigen ternären Verbindungen entstehen  $\text{CuFeS}_2\text{S}_3$  (Cubanit),  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7$  (bzw.  $\text{Cu}_2\text{Fe}_4\text{S}_7$ , Vallerit) und  $\text{CuFe}_2\text{S}_5$  (bzw.  $\text{CuFe}_2\text{S}_6$ , Chalcopyritin) durch Reaktionen im festen Zustande bei niedrigen Temperaturen.  $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$  und  $\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{S}_5$  sind keine selbständigen Phasen.

Die sich aus dem Zustandsbild des Systems Kupfer-Eisen-Schwefel ergebenden Erkenntnisse für die Kupfer-Erzeugung aus sulfidischen Erzen wurden sowohl für das Schmelzen wie das Verblasen von Kupferstein ausgewertet. F. E.-J. [VB 350]

## GDCh-Ortsverband Bielefeld

am 23. Januar 1952

W. RIED, Frankfurt-M.: Formacyl-Verbindungen und ihre Bedeutung als Vitalfarbstoffe.

Durch die Arbeiten von R. Kuhn und D. Jerchel<sup>1)</sup> sind die Tetrazoliumsalze und ihre farbigen Reduktionsstufen, die Formazane, als Reduktionsindikatoren biologischer Prozesse eingeführt worden. Es wurde die Synthese einiger neuer tiefgefärbter, vor allem blauer und blauschwarzer Formazane bekanntgegeben. Ihre Tetrazoliumsalze eignen sich vor allem zur Sichtbarmachung der Reduktionsvorgänge im Blut, da die bei der Reduktion gebildeten blauen Formazane sich gut von etwa gebildetem Hämolyserot unterscheiden. Mit den neuen Tetrazoliumsalzen wurden in Zusammenarbeit mit Siegert und Brückel Untersuchungen an biologischem Material vorgenommen. In Bakterien und anderen Mikroorganismen sowie in Tumorzellen wurden die Reduktionsorte sichtbar gemacht. Es konnte gezeigt werden, daß das Blut von Carcinom-Trägern und gewissen Blutkranken in der Regel höhere Reduktionswerte liefert als das Blut gesunder Personen. Durch systematische Untersuchungen wurde festgestellt, daß die weißen Blutzellen die Träger der Reduktionseigenschaften sind, während das zellfreie Blutplasma und die kernlosen Erythrozyten keine Reduktion der Tetrazoliumsalze zu den Formazanen zeigen.

[VB 351]

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 941; 949 [1941]; s. a. D. Jerchel, Fiat-Berichte über Biochemie Bd. 1, 59 [1947].

## Rundschau

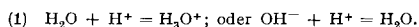
Die Isolierung neuer anorganischer Verbindungen von Antimon-pentafluorid mit S, Se und Te sowie mit Nichtmetalloxyden beschreiben E. E. Aynsley, R. D. Peacock und P. L. Robinson. S, Se und Te lösen sich in  $\text{SbF}_5$  mit blauer, gelber bzw. roter Farbe. Aus den Lösungen wurden kristallisierte Verbindungen erhalten, wobei überschüssiges  $\text{SbF}_5$  bei 150° im Vakuum entfernt wurde:  $(\text{SbF}_5)_2\text{S}$ , weiß,  $(\text{SbF}_5)_2\text{Se}$ , gelb,  $(\text{SbF}_5)_2\text{Te}$ . Die drei Verbindungen sind bis ca. 200° stabil. Wasser zersetzt sie unter Abspaltung des Elements und Hydrolyse von  $\text{SbF}_5$ . Beim Auflösen von  $\text{SbF}_5$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  und Erwärmen des Gemischs auf Raumtemperatur, wobei der  $\text{SO}_2$ -Überschuß abdestilliert, entstand eine weiße kristallisierte Verbindung  $\text{SbF}_5 \cdot \text{SO}_2$ , die bei 57° zu einer farblosen Flüssigkeit schmolz.  $\text{SbF}_5$  löste ferner  $\text{NO}_2$  unter Bildung einer weißen, pulverigen Substanz der Zusammensetzung ca.  $\text{SbF}_5 \cdot \text{NO}_2$ . Die Verbindung zersetzte sich beim Erhitzen auf

150°, ohne zu schmelzen, in die Komponenten. Ähnlich bildete  $\text{AsF}_5$  mit  $\text{NO}_2$  eine weiße Verbindung,  $\text{AsF}_5 \cdot \text{NO}_2$ . (Chem. a. Ind. 1951, 1117). —Ma. (359)

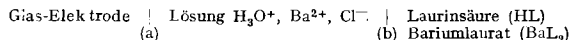
Die Korrosion von Cu und Pb durch Lösungen von Jod in Kohlenwasserstoffen untersuchten L. G. Gindin und M. W. Pawlowa. Lösungen von Jod in Benzol und Isooktan korrodierten Cu und Pb unter Bildung von  $\text{CuJ}$  und  $\text{PbJ}_2$ . Die Lösungen in Isooktan wirkten auf Pb stärker ein als benzolische, während gegenüber Cu annähernd gleiche Aggressivität bestand. (J. angew. Chem. [russ.] 24, 1026 [1951]). —Ma. (357)

Protochemische Zellen stellt Th. Shedlovsky den allgemein bekannten elektrochemischen zur Seite. In diesen entsteht die EMK aus Elektronen-Austausch-Reaktionen, aber nur, wenn Anode und Kathode getrennt werden, nicht jedoch beim Mischen der oxy-

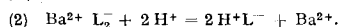
dieierenden und reduzierenden Substanzen. Redox-Vorgänge können auch nicht in der lebenden Zelle der Energiespender von Bio-Reaktionen sein, da Elektronentransport nur durch metallische Leiter möglich ist. Elektrische Arbeit kann aber auch entstehen durch Protonen-Austausch, also durch Säure-Base-Reaktionen. Protonen-Leiter existieren, da ja bekanntlich die Leitfähigkeit des Wassers hauptsächlich durch Protonensprünge bedingt ist, so wie die metallische Leitfähigkeit durch Elektronensprünge. Die Glas-„Elektrode“ ist ein bekanntes Beispiel für einen Protonen-Austausch, der das Potential der Zelle bestimmt. Die Protonen-Reaktion an der Grenzfläche Glas/Lösung läßt sich formulieren als



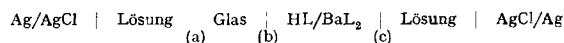
Eine Zelle, die auf Protonen-Übergang beruht, ist die folgende



an der Grenzflächen (a) findet die Protonen-Reaktion (1) statt,  
an der Grenze (b) die Reaktion



Das Potential der Zelle hängt also (a) von der Aktivität des Wassers und der Wasserstoff-Ionen, (b) von der der Barium-Ionen — die, da Bariumlaurat und Laurinsäure wegen ihrer Schwerlöslichkeit als Bodenkörper vorliegen, konstant ist — und (c) von der Stärke der Protonen-Abspaltung aus der Glasmembran und der Laurinsäure ab. Analog zu den Elektroden einer elektrochemischen Zelle kann man das Glas bei (a) und die Laurinsäure bei (b) als „Protonen“ bezeichnen und die ganze Zelle als „Protochemische Zelle“. Um das Potential zu messen, müssen metallische Ableitungen eingeführt werden. Dann besteht die Zelle aus einem Glasrohr, an dessen Ende eine dünne Glasmembran angeschmolzen ist und deren Innenfläche mit Laurinsäure und Bariumlaurat überzogen ist. Diese Barium-Protode taucht in gepufferte Lösungen von Bariumchlorid ein. In die Innen- und Außen-Lösung werden Silber-Silberchlorid-Elektroden eingeführt, so daß die ganze Zelle folgendermaßen aussieht:



Es wurden mit Barium-Lösungen in Konzentrationen zwischen 1 und 0.005 Molar und bei  $p_H$ -Werten von 1 bis 8 Messungen ausgeführt, deren Potential, wie zu erwarten, wenn der angegebene Mechanismus erfüllt wird, bei konstantem  $p_H$  linear mit dem Logarithmus der Barium-Aktivität,  $\log m_B$ , verläuft. Die Gerade hat die berechnete Steigung von  $0.0295 = \frac{2.3 RT}{2 F}$ . Gleiche Ergebnisse wurden mit der analogen Calcium-Zelle erhalten, die also ebenfalls Protoden-Verhalten zeigt. (Science [New York] 113, 562 [1951]). — J. (303)

**Verpuffungen beim Löschen von Natriumazid.** Beim Brand einer Natriumazid-Anlage versuchte man Blechtrömmeln, die umkristallisiertes, trockenes Natriumazid enthielten, mit Wasser zu löschen. Dabei verpuffte die Substanz teilweise mit starker Funken- und Rauchbildung, ähnlich metallischem Natrium, bei Zutritt von Wasser. Offensichtlich entsteht beim Erhitzen von Natriumazid auf über 340° metallisches Natrium; mitunter werden auch gelbgrüne Krusten aus Natriumnitrid beobachtet. Man sollte daher beim Löschen von Natriumazid-Bränden die gleichen Vorsichtsmaßregeln beachten wie bei Natriumbränden. (Vgl. Chem.-Ing.-Technik 24, 166 [1952]). — Bo. (365)

Die enantiomorphen Formen von Tris-2,2'-dipyridyl-osmium-(III)-Salzen stellten dar F. P. Dwyer und E. C. Gyarfas. Die D- und L-Form von Tris-2,2'-dipyridyl-osmium(II)-chlorid konnten in wäßriger Lösung bei 4° mittels Chlor in die rotgefärbten Os(III)-Verbindungen übergeführt und als kristallisierte Perchloratmonohydrate isoliert werden;  $\text{Os}(\text{dipy})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = \pm 250^\circ$ . Dies ist die erste Darstellung einer 3-wertigen hexacovalenten Osmium-Verbindung. Sie bietet die Möglichkeit, optisch aktive Ionen mit den Methoden der Redoxpotentiale zu untersuchen. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 2322 [1951]). — Ma. (374)

**Drei neue Typen aromatischer Seleno- und Telluro-polythion-Verbindungen, Benzol- und p-Toluolsulfonyl-Derivate,  $\text{Se}(\text{SO}_2\text{R})_2$ ,  $\text{Se}(\text{S}_2\text{O}_2\text{R})_2$  und  $\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_2\text{R})_2$ , beschreibt O. Foss<sup>1)</sup>. Die Selen-disulfinate wurden aus feingepulvertem, trockenem Na-Benzol- oder -p-Toluolsulfonat, suspendiert in trockenem Benzol oder Äther und  $\text{SeCl}_4$  hergestellt:  $\text{SeCl}_4 + 3 \text{RSO}_2\text{Na} = \text{Se}(\text{SO}_2\text{R})_2 + 3 \text{RSO}_2\text{Cl} + 3 \text{NaCl}$ ; die Thiosulfonate von 2-wert. Se aus  $\text{SeCl}_2$  und trockenem, gepulvertem K-Benzol- oder -p-Toluol-thiosul-**

<sup>1)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 64, 61 [1952].

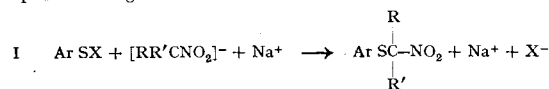
fonat, suspendiert in trockenem Äther, die Thiosulfonate von 2-wert. Te aus den gleichen Salzen, suspendiert in alkoholfreiem  $\text{CHCl}_3$ , und  $\text{TeCl}_4$  erhalten:  $\text{Se}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{RSO}_2\text{SK} = \text{Se}(\text{S}_2\text{O}_2\text{R})_2 + \text{Se} + 2 \text{KCl}$ ,  $\text{TeCl}_4 + 4 \text{RSO}_2\text{SK} = \text{Te}(\text{S}_2\text{O}_2\text{R})_2 + \text{S}_2(\text{SO}_2\text{R})_2 + 4 \text{KCl}$ . Die Thiosulfinate von  $\text{Se}^{\text{II}}$  bilden hellgrüne Kristalle, ebenso die Se-Disulfinate, die Thiosulfonate von  $\text{Te}^{\text{II}}$  gelbe, die in trockener, neutraler Atmosphäre und vor Licht geschützt monatelang haltbar sind. Fp. (Zers.):  $\text{SeBs}_2$  132–3°,  $\text{SeTs}_2$  121–2°,  $\text{Se}(\text{SBs})_2$  152–4°,  $\text{Se}(\text{STs})_2$  ca. 200°,  $\text{Te}(\text{SBs})_2$  ca. 170°,  $\text{Te}(\text{STs})_2$  ca. 215°, wobei Bs = Benzolsulfonyl, Ts = Toluolsulfonyl. (Acta Chem. Scand. 5, 967 [1951]). —Ma. (361)

Eine colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen der zweiwertigen Phenole Brenzkatechin, Resorein und Hydrochinon geben D. N. Wasskewitsch und Z. A. Goldina an. Wässrige Lösungen der Phenole bilden mit 0.01 n ammoniakalischer  $\text{CdSO}_4$ -Lösung Färbungen, die mit denen einer Standardreihe des jeweiligen Phenols verglichen werden. Hydrochinon gibt eine gelbrötlche Färbung, die nach 5 min in eine gelbbraune übergeht (Messung 10 min nach Zusatz des Reagenzes; Genauigkeit 0.01 mg; Nachweisgrenze 0.005 mg/4 cm<sup>3</sup>), Resorein eine sich langsam entwickelnde strohgelbe (30 min; 0.005 mg; 0.002 mg/4 cm<sup>3</sup>) und Brenzkatechin eine schwachgelbe (15 min; 0.01 mg; 0.005 mg/4 cm<sup>3</sup>). Die maximale Abweichung einer Einzelbestimmung vom Mittelwert betrug gewöhnlich nicht mehr als 10–15%. Geringe Mengen Verunreinigungen störten die Bestimmung nicht. (J. angew. Chem. [russ.] 24, 1214/6 [1951]. —Ma. (362)

**Eine gravimetrische Bestimmung des COOH-Gruppen-Gehalts von Cellulose** geben *J. Farrar, S. M. Neale und G. R. Williamson* an. Da die elektrochemischen und Ionenaustauscheigenschaften von Cellulose und anderen unlöslichen Polysacchariden stark durch den Gehalt an COOH-Gruppen beeinflußt werden, ist deren exakte Bestimmung wichtig. Das Material wird über Nacht in eine wäßrige Lösung von Uranylacetat (0,01 mol., pH 6,5) gelegt, gut ausgewaschen, im Trockenschrank getrocknet, gewogen, bei 700° verascht und die Asche als  $U_2O_5$  gewogen. Handesellophan ergab einen mittleren COOH-Gehalt von 4,60 Milliäquivalent/100 g. Andere Methoden lieferten Werte von 4,76–5,02. (*Nature [London] 168, 566 [1951]*). —Ma. (376)

**Die Zunahme des aromatischen bzw. olefinischen Charakters** prägt sich im Absorptionsspektrum aus, wie *G. Milazzo* genauer untersucht. Für isostere Molekeln (z. B. CO und N<sub>2</sub>) ist die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren nicht überraschend. Im Absorptionsspektrum des Benzols (Gasphase, Zimmertemp.) tritt bei 2500 Å eine linienreiche, gut auflösbare Bande mit überlagerter Schwingungsstruktur auf. Ein sehr ähnliches Spektrum geben auch Pyridin, Thiophen, Methylpyrrol usw. Pyrrol selber besitzt nicht diese Bande bei 2500 Å; sie tritt aber nach Substitution mit CH<sub>3</sub>- am Stickstoff auf, während gleichzeitig der aromatische Charakter der Verbindung deutlich zunimmt. Gleiches gilt für viele Furan-Derivate. Im Borazol bewirkt Substitution durch drei Methyl-Gruppen an den N-Atomen eine Rotverschiebung bei gleichzeitigem stärkerem Hervortreten der Schwingungsstruktur, Substitution an den B-Atomen hingegen eine Violet-Verschiebung der Bande. Dementsprechend ist auch das N-substituierte Borazol wesentlich widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse als das B-substituierte. (Gazz. Chim. Ital. 81, 710 [1951]). —Sch. (363)

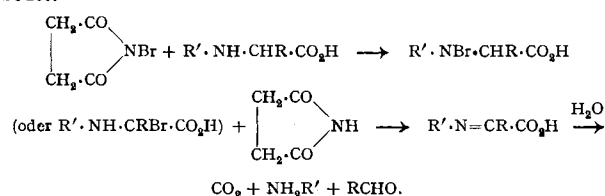
**Die Synthese von  $\alpha$ -Nitrosulfiden** beschreiben *N. Kharasch* und *J. L. Cameron*. Sie entstehen bei der Umsetzung von Sulfenylchloriden, -bromiden oder -thiocyanaten mit den Na-Salzen von Nitroalkanen in absolutem Äther nach I. Die Verbindungen sind in 10proz. wäßrigem Alkali löslich und werden durch verd. Essig-



säure wieder ausgefällt. Die Ausbeuten schwanken zwischen 25–56%. Beispiele: 2,4-Dinitrophenyl-nitromethylsulfid,  $C_7H_5O_6N_3S$ , Fp. 129–129,5°; 2,4-Dinitrophenyl- $\alpha$ -nitroäthylsulfid,  $C_8H_7O_6N_3S$ , Fp. 117–118°; o-Nitrophenyl- $\alpha$ -nitropropylsulfid,  $C_9H_9O_4N_2S$ , Fp. 72,5–73,0°, u. a. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 3864 [1951]). —Ma. (352)

**Die Einwirkung von N-Bromsuccinimid und N-Bromphthalimid auf  $\alpha$ -Aminosäuren** untersuchten A. Schönberg, R. Moubasher und M. Z. Barakat. N-Bromsuccinimid bildet mit  $\alpha$ -Aminosäuren, z. B. Alanin, Leucin,  $\alpha$ -Phenylglycin, bei Raumtemperatur in lebhafter Reaktion Aldehyde, die ein C-Atom weniger enthalten,

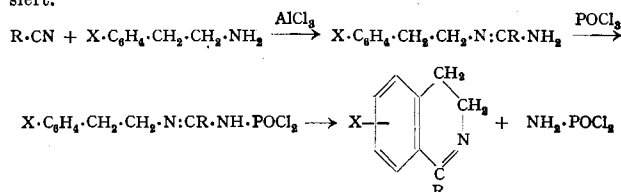
d. h. Acetaldehyd, Isovaleraldehyd, Benzaldehyd. Sarcosin liefert Formaldehyd. Die Umsetzung mit N-Bromphthalimid erfordert Erwärmen. Die Aldehyde entstehen in 25–50proz. Ausbeute.



(J. Chem. Soc. [London] 1951, 2504). —Ma. (355)

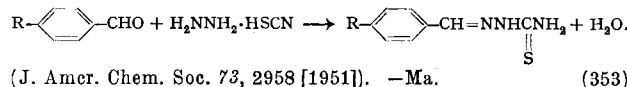
**Die Synthese von Trichlormethylamin** (Aminochloroform) gelang K. R. S. Ascher. Zu Trichloracetamid wird unter Kühlen und Rühren Brom und dann kalte wäßrige KOH gegeben. Beim Eingießen der gelben Lösung in wäßrige KOH von 70–75° trübt und entfärbt sich dieselbe. Nach raschem Abkühlen in Eis extrahiert man mehrmals mit kleinen Mengen Äther, verdampft diesen bei Raumtemperatur und trocknet den Rückstand über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Das erhaltene Trichlormethylamin ist ein viscoses Öl (Ausbeute 10%), dessen Geruch an CCl<sub>4</sub> erinnert; Kp. 109°, nicht-entflammbar. Es hat stark sauren Charakter und bildet mit wäßrigem AgNO<sub>3</sub> die Verbindung NHAg·CCl<sub>3</sub>, die in konz. NH<sub>3</sub> unlöslich ist. Gegenüber Läuseeiern scheint die Verbindung eine gewisse ovide Wirkung zu besitzen. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 2209). —Ma. (354)

**Eine neue Synthese von 1-Alkyl- und 1-Aryl-3,4-dihydroisochinolin** beschreiben C. I. Brodrick und W. F. Short. Die N-2-Aryläthyl-Derivate aliphatischer und aromatischer Amidine, die aus Nitrilen und 2-Aryläthylaminen mit AlCl<sub>3</sub> leicht zugänglich sind, werden in siedendem Nitrobenzol in Gegenwart von überschüssigem Phosphorylchlorid zu 3,4-Dihydroisochinolin cyclisiert.



(J. Chem. Soc. [London] 1951, 1343). —Ma. (351)

**Eine Methode zur Darstellung von Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde** beschreiben B. Puetzer, W. E. Hamlin und L. Katz. Eine wäßrige Lösung von Hydrazin-thiocyanat reagiert mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Essigsäure unter Bildung der Thiosemicarbazone. Die Methode benötigt demnach kein Thiosemicarbazid.

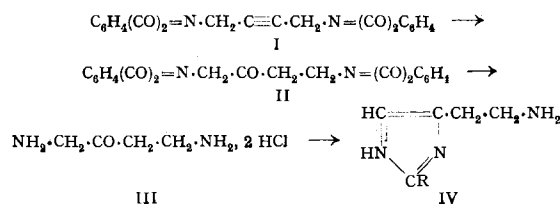


(J. Amer. Chem. Soc. 73, 2958 [1951]). —Ma. (353)

**Die Darstellung von in der Methylene-Gruppe mit <sup>14</sup>C markiertem fluor-essigsäurem Natrium** beschreiben B. C. Saunders und T. S. Worthy. Radioaktive Bromessigsäure, Br<sup>14</sup>CH<sub>2</sub>COOH (100–150 mg, 0,1–1 Millicurie), wurde mit Diazomethan/Äther methyliert (96% Ausbeute), der Methyl ester im Hochvakuum in einen Mikroautoklaven, der reines, trockenes KF enthält, überführt und bei 220° (3,5 h) unter intensivem Schütteln zu Fluor-essigsäure-methylester umgesetzt (40–60% Ausbeute). Nach Fraktionierung des Esters und potentiometrischer Titration mit NaOH wurde die wäßrige Lösung von Na-Fluoroacetat der Gefriertrocknung unterworfen. Die Verbindung soll zur Prüfung der von Peters und Mitarb. geäußerten Ansicht dienen, nach welcher *in vivo* die Vergiftung mit Fluor-essigsäure auf Bildung einer Fluor-tricarbonsäure beruht, welche den Tricarbonsäurecyclus hemmt. (Nature [London] 169, 38 [1952]). —Ma. (356)

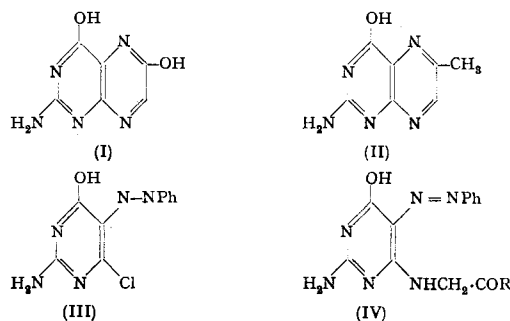
**Eine neue, von Butin-(2)-diol-(1,4) ausgehende Synthese von Histamin** beschreiben M. M. Fraser und R. A. Raphael. Das aus Butindiol mit Thionylchlorid in guter Ausbeute erhältliche Dichlorbutin gibt mit K-Phthalimid in 91proz. Ausbeute die Diphthalimido-Verbindung I, Fp 281–282°, die in 90proz. Essigsäure in Gegenwart von Hg-Acetat/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum 1,4-Diphthalimidobutanon-(2) (II) hydratisiert wird (Ausb. 92%, Fp 248–249°).

Hydrolyse mit konz. HCl führt zu 1,4-Diaminobutanon-(2)-di-hydrochlorid (III) (83%, Fp 217°, Zers.), das mit KCNS 2-Mercapto-histaminhydrochlorid (IV, R = SH) (90%, Fp 244–245°)



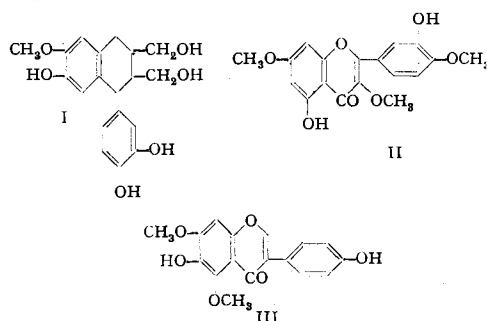
liefert. Letzteres wird durch FeCl<sub>3</sub> zu Histamin oxydiert und dieses als Dipikrat (IV, R = H) (80%, Fp 234–235°, Zer.) erhalten. Gesamtausbeute 41%. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 226). —Ma. (370)

**Eine eindeutige Synthese des Xanthopterins** (I) und des 2-Amino-4-oxy-6-methyl-pteridins (II) geben W. R. Boon und T. Leigh. 2-Amino-4-chlor-6-oxy-pyrimidin kuppelt mit Benzol-diazonium-chlorid zum 5-Phenyl-azo-Derivat (III). Dieses läßt sich ganz allgemein mit α-Amino-ketonen oder α-Aminosäuren in Dimethylformamid kondensieren. Reduktion des 2-Amino-6-oxy-5-phenyl-azo-4-pyrimidyl-amino-essigesters (IV, R = OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Zink in Essigsäure gab Dihydro-xanthopterin, das mit alkalischem Permanganat zu Xanthopterin oxydiert wird. Ebenso gab die Reduktion des 2-Amino-6-oxy-5-phenylazo-4-pyrimidyl-aminoacetons (IV, R = CH<sub>3</sub>) 2-Amino-7:8-dihydro-4-oxy-6-methylpteridin. Dies läßt sich leicht zum Stammpterin oxydieren. Aus dieser Synthese folgt die Stellung der Substituenten eindeutig.



(J. Chem. Soc. [London] 1951, 1497). —J. (330)

**Neue Inhaltsstoffe aus dem Kernholz verschiedener Bäume, Isotaxiresinol, Ayanin und Muningin**, wurden von F. E. King, T. J. King, L. Jurd, K. Sellars und A. J. Warwick isoliert. Isotaxiresinol, ein Lignan aus dem Kernholz der Eibe, *Taxus baccata*, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, Fp 171°, farblose Kristalle, stellt sehr wahrscheinlich



I dar. Aus dem Kernholz des westafrikanischen Baumes *Distemonanthus benthamianus* wurde ein bislang unbekanntes Quercetin-Derivat erhalten und durch Abbau und Synthese als 5,3'-Dioxy-3,7,4'-trimethoxyflavon (II), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, Fp 172–173°, orangefarbene Platten, erkannt. Die Konstitution von Muningin, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, Fp 285°, Zers., farblose Kristalle, einer aus dem Hartholz von *Pterocarpus angolensis*, A., isolierten Verbindung, wurde als die eines 6,4'-Dioxy-5,7-dimethoxy-isoflavons (III) erkannt. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 17, 92, 96). —Ma. (371)

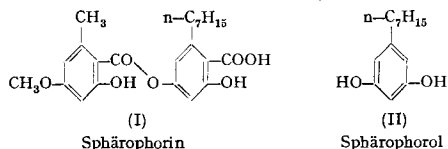
**Über den oxydativen Abbau des Tryptophans durch Bakterien** (Pseudomonaden). Es sind nun mit den Methoden der „simultanen und sukzessiven Adaption“ zwei Abbauewege sichergestellt: 1. der aromatische (*Hayashi*): l-Tryptophan → l-Formyl-Kynurenin → l-Kynurenin → Anthranilsäure → Brenzkatechin → β-Keto-adipinsäure; 2. der Chinolin-Abbaueweg (*Stanier*): (d-Tryptophan →) l-Tryptophan → l-Formyl-Kynurenin → Kynurensäure.

Der erste Weg ist der häufiger auftretende, es wurde aber auch ein einzelner Stamm aufgefunden, bei dem — nachgewiesen durch die Anhäufung von Anthranil- und Kynurensäure — offenbar beide Wege eingeschlagen werden. Das lange gesuchte Zwischenprodukt zwischen Brenzkatechin und  $\alpha$ -Ketoadipinsäure konnte in der *cis-cis*-Mukonsäure eindeutig nachgewiesen werden. Aus  $\beta$ -Ketoadipinsäure entstehen, wie schon länger bekannt, Bernsteinsäure und Ameisensäure. Es konnte schließlich gezeigt werden, daß auch die bekannten Abbauewege anderer aromatischer Verbindungen in den aromatischen Tryptophan-Abbau einmünden, z. B. der des Phenylalanins, der Mandelsäure und des Phenols beim Brenzkatechin, der des Tyrosins und des Kresols bei der  $\beta$ -Ketoadipinsäure. Beim Chinolin-Abbaueweg konnte noch kein Folgeprodukt der Kynurensäure entdeckt werden. (Science [New York] **114**, 326 [1951]; s. a. J. Bacteriol. **62**, 355, 367 [1951]; Nature [London] **168**, 772 [1951]). —Mö. (316)

**Lyxoflavin, ein neues Vitamin.** Das vor 4 Jahren von Sodi, Velez u. Carvallo (Arch. inst. cardiol. Mex. **17**, 575 [1947]; s. a. Sodi u. Garza, Arch. Biochem. **22**, 63 [1949]) im menschlichen Herzmuskel entdeckte und daraus nach Hydrolyse mit Kobragift-Enzym isolierte Lyxoflavin ist ein Stereomeres des Lactoflavins, das Lyxose an Stelle von Ribose in der Seitenkette enthält<sup>1)</sup>. Nach Emerson und Folkers kann es weder im prophylaktischen Ratten-test noch im *Lactobacillus casei*-Test Lactoflavin ersetzen. Bei Anwendung einer geeigneten neuen Diät (Sojabohnenmehl + Salzmischung + Glucose + Lebertran + Crisco (= Pflanzenfett) + Vitaminmischung (einschließlich Lactoflavin)) erweist es sich aber bei Ratten als ein neues Wachstumsvitamin. Es ist enthalten in verschiedenen Leberpräparaten und in Fischmehl. Seine Wirksamkeit ist mindestens 10  $\gamma$ /Tag/Ratte. (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5383 [1951]). —Mö. (315)

**Der histochemische Nachweis von Cholinesterase und deren Lokalisierung in der Zelle** ist mittels Myristoyl- und Lauroylchlorid möglich. Unter dem Einfluß von Cholinesterase wird ein Fettsäurerest abgespalten, der mit Kobaltoacetat in situ unter Bildung eines Co-Salzes reagiert. Letzteres kann durch Einwirkung von  $H_2S$  als schwarzes Kobaltsulfid sichtbar gemacht werden. Cholinesterase wurde auf diese Weise in Serum, Nebennieren und Gehirn verschiedener Tiere nachgewiesen. (Chem. Engng. News **29**, 1567 [1951]). —Ma. (375)

**Flechten-Extrakte sind antibiotisch wirksam**, wie J. Klosa mitteilt. Die geprüften Flechten aus den Familien *Cladoniaceae*, *Parmeliaceae* und *Usneaceae* enthalten vor allem Depside, wie Sphaerophorin (I), Verwandte der Evern- und Divaricatsäure. Die Extrakte sind sehr stark wirksam gegen grampositive Kokken, Pneumokokken und Diphtherie-Bazillen. In vivo erwiesen sich die Spaltprodukte der Depside als Träger der Wirksamkeit. Die Depside sind jedoch für den Makroorganismus ungiftiger. Sie werden im Darmkanal zu den wirksamen Säuren aufgespalten. Tuberkulostatisch wirken besonders Usninsäure und Sphaerophorol (II) gegen *Myc. Tuberculosis hominis*. Serumzusätze setzen diesen Effekt jedoch in vitro herab. Flechten-Antibiotika aus den genannten Flechten-Klassen sind bereits im Handel. Sie zeigen vielversprechende Ergebnisse bei lokalen Infektionen und verschiedenen Formen der Tuberkulose.



(Hoppe-Seylers Z. physiol. Chemie **287**, 195 [1951]). —J. (329)

**Ölsäure als Koenzym der Formico-Hydrolyase und Formico-Dehydrase?** Lichstein und Boyd fanden — ähnlich wie bei anderen Biotin-bedürftigen Bakterien — auch bei einer *B. coli*-Biotin-Mutante, daß sich Biotin (1  $mg/cm^3$ ) als Wachstoffs durch höhere Konzentrationen Ölsäure (10–100  $\gamma/cm^3$ ) teilweise ersetzen läßt. Überraschenderweise ist der Stoffwechsel von Zellen, die in Gegenwart von Ölsäure gezüchtet worden sind, viel intensiver als von solchen, deren Nährmedium Biotin enthalten hat, obgleich das Wachstum im ersten Falle viel geringer ist als im zweiten. So dehydrieren mit Ölsäure gezüchtete Zellen schnell und ohne Induktionsperiode Glukose, Pyruvat und Formiat. Da Formiat Zwischenprodukt des Glukose- und Pyruvat-Stoffwechsels im

<sup>1)</sup> Neuerdings wird das natürliche Vorkommen von Lyxoflavin bezweifelt (s. Gardner, Wenis u. Lee, Arch. Biochem. Biophys. **34**, 98 [1951]).

vorliegenden Stamm ist, lag eine Beeinflussung des Ameisensäure-Abbaus nahe. Tatsächlich zeigten sich Formico-Dehydrase, und besonders Formico-Hydrolyase nicht nur weit wirksamer in mit Ölsäure gezüchteten Zellen, sondern ließen sich in mit Biotin gezüchteten auch direkt durch Ölsäure stark aktivieren. Man ist deshalb berechtigt, in der Ölsäure das Kofement (oder dessen Vorstufe) für diese Ameisensäure-abbauenden Enzyme zu vermuten. Die Rolle des Biotins (das von Williams, Broquist u. Snell, J. biol. Chemistry **170**, 619 [1947], als Kofement der Ölsäure-Synthese in Milchsäurebakterien angesehen wird) ist für den Stoffwechsel von *B. coli* noch unklar: einmal scheint es die Wirkung der Ölsäure zu unterdrücken (bei der Züchtung von Zellen in Anwesenheit von Ölsäure + Biotin), zum anderen Ölsäure teilweise zu ersetzen (mit Biotin gezüchtete Zellen erfahren auch eine gewisse direkte Aktivierung durch Biotin). (J. Bacteriol. **62**, 415 [1951]). —Mö. (314)

**Succinylierung durch Coenzym A.** Nachdem mit der Entdeckung einer durch Coenzym A katalysierten Benzoylierung (Chantrenne<sup>1)</sup>) eine weitere Rolle dieses Kofements neben derjenigen eines Acetyl-Überträgers gefunden worden war, konnten Sanadi und Littlefield — analog zur Acetylierung von Sulfanilamid mit Brenztraubensäure als Acetyl-Donator — ein neues Enzym-System aufbauen, in dem Sulfanilamid in Succinyl-Sulfanilamid (Sulfasuccidin) umgewandelt wird. Die Komponenten des Systems sind:  $\alpha$ -Ketoglutarate (als Succinyl-Donator),  $\alpha$ -Ketoglutarateoxydase (aus Taubenbrustmuskel), Taubenleber-Enzym, Aneurinpyrophosphat, Cystein,  $MgCl_2$  und Coenzym A. Da die Acetylierungen über Acetyl-Coenzym A als Zwischenprodukt verlaufen, wird im neuen System die intermediäre Bildung von Succinyl-Coenzym A (= „aktivierte“ Bernsteinsäure) angenommen. — Die Bedeutung von Coenzym A dürfte also viel größer sein als bisher angenommen. Nach Lynen (Liebigs Ann. Chem. **574**, 1 [1951]; s. a. diese Ztschr. **63**, 47, 490 [1951]), soll es ganz allgemein den stufenweisen Abbau und Aufbau der Fettsäuren und nach solchen von Ochoa (J. biol. Chemistry **193**, 703 [1951]) auch die Oxydation von Carbonyl-Verbindungen (unter Beteiligung von Aneurinpyrophosphat) katalysieren. (J. biol. Chemistry **193**, 683 [1951]). —Mö. (396)

**Notatin, ein spezifisches Agens in der quantitativen enzymatischen Glucose-Analyse.** Notatin, das hochmolekulare Antibiotikum aus *Penicillium notatum*, mit dem Ferment Glucose-Oxydase identisch, hat sich seit 1948 bei Keilin und Mitarbeitern als äußerst geeignet erwiesen zur quantitativen spezifischen Bestimmung von Glucose neben anderen Kohlehydraten und neben Proteinen. Keilin und Hartree fanden jetzt die Substrat-Spezifität des Enzyms noch höher als nach den bisherigen Untersuchungen an 50 Zuckern und Zucker-Derivaten, unter denen nur einige wenige eine Aktivität von 1–2% (bei 30 facher Überdosierung des Enzyms) gezeigt hatten. Notatin unterscheidet nämlich zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose;  $\alpha$ -Glucose ist 156 mal inaktiver als die  $\beta$ -Form, wenn man die direkt gefundenen Werte um den Betrag korrigiert, der auf die Aktivität der durch Mutarotation während des Versuchs entstehenden  $\beta$ -Glucose entfällt. Hierbei wurde in manchen Notatin-Präparaten selbst höchster Reinheit noch ein neues Ferment, die Mutarotase, entdeckt. Für die Bestimmung der Gesamtglucose ist deshalb die Verwendung nicht ganz reiner Präparate sogar erwünscht, desgl. höhere Temperatur (39°) und hohe Fermentkonzentration, um auch  $\alpha$ -Glucose schnell zu erfassen. Eine Bestimmung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose nebeneinander erscheint bisher nicht möglich. (Biochemie. J. **50**, 331 [1952]). —Mö. (395)

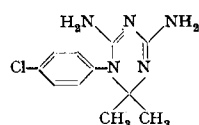
**Über die chemische Natur von  $\alpha$ -Liponsäure** (Protogen A)<sup>2)</sup> berichten erstmalig Reed, De Busk, Günsalus und Schnakenberg sowie Pierce, Macchi, Hoffman, Fong, Stokstad und Jukes.  $\alpha$ -Liponsäure ist eine Monocarbonsäure ( $pK_a = 4.7$ ) vom Äquivalentgewicht 224, die keinen Stickstoff, aber 30% S enthält, und zwar in der Disulfid-Form. (Nitroprussid-Reaktion erst nach Behandeln mit HCN positiv.) Sie läßt sich mit Thiolen reduzieren, die Rückoxydation mit  $J_2$  führt aber zu verschiedenen Komponenten. Diese sind alle biologisch aktiv und vielleicht identisch mit anderen in der Natur vorkommenden Liponsäuren. Die  $\alpha$ -Säure verwandelt sich bei der Isolierung leicht in eine Substanz (Protogen B von Stokstad, isoliert als S-Benzylthiuroniumsalz), die alle Eigenschaften eines Sulfoxyds aufweist. Sie entsteht aus reiner  $\alpha$ -Liponsäure durch Oxydation mit  $H_2O_2$  und läßt sich mit HJ wieder zurückreduzieren. (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5920, 5919 [1951]). —Mö. (397)

<sup>1)</sup> s. diese Ztschr. **63**, 318 [1951].

<sup>2)</sup> s. diese Ztschr. **64**, 87 [1952].

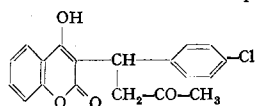
**Die Isolierung neuer verzweigter gesättigter Fettsäuren aus Butterfett** teilen R. P. Hansen, F. B. Shortland und N. J. Cook mit. Neben zwei methyl-verzweigten  $C_{17}$ -Säuren und einer mehrfach verzweigten  $C_{20}$ -Säurefraktion wurde aus dem acetone-löslichen Material eine methyl-substituierte gesättigte Säure der Zusammensetzung  $C_{18}H_{36}O_2$  gefaßt; Fp  $33,5^\circ$ ; C-Methyl 7,5%. Die röntgenographische Untersuchung spricht ebenfalls für eine Kette mit  $CH_3$ -Verzweigung. Die genaue Lage der letzteren ist noch nicht gesichert, jedoch erscheint auf Grund von Vergleichen mit bekannten  $CH_3$ -substituierten Säuren die Konstitution einer 10-Methyl-heptadecansäure bevorzugt möglich. (Chem. a. Ind. 1951, 839). —Ma. (373)

**Über die Isolierung eines Stoffwechselprodukts von hoher Antimalaria-Aktivität aus Paludrin und die Synthese hochwirksamer Dihydrotriazine** berichten H. C. Carrington, A. F. Crowther, D. G. Davey, A. A. Levi und F. L. Rose. Aus Urin und Fäces von Kaninchen sowie aus Harn von Versuchspersonen, die Paludrin erhielten, wurde eine farblose Base,  $C_{11}H_{14}N_4Cl$ , Fp  $146^\circ$ , isoliert, der die Konstitution eines 2,4-Diamino-1-p-chlorphenyl-1,6-dihydro-6,6-dimethyl-1,3,5-triazins (I) zukommt, und die bei *P. gallinaceum*-Infektionen von Küken 10fach wirksamer als die Muttersubstanz ist. I wurde auch durch Kondensation von Aceton mit N<sup>1</sup>-p-Chlorphenyl-diguanid erhalten.



Nach der gleichen Methode gelang die Synthese zahlreicher Dihydro-triazine aus Diguaniden und Aldehyden und Ketonen. Die Antimalaria-Wirksamkeit geht derjenigen der betr. Diguanide parallel, ist jedoch größer. Z. B. beträgt die wirksame Dosis von 2,4-Diamino-1-(3,4-dichlorphenyl)-1,6-dihydro-6,6-dimethyl-1,3,5-triazin nur  $1/100$  der von Paludrin (*P. gallinaceum*-Infektion). (Nature [London] 168, 1080 [1951]). —Ma. (358)

**3-( $\alpha$ -p-Chlorphenyl- $\beta$ -acetyläthyl)-4-oxyecumarin, ein stark wirksames Rodenticid**, wurde in den Laboratorien der Geigy A.G. entwickelt und kommt als 1proz. Streupulver (*Tomorin*) in den Handel. Es haftet gut am Fell von Ratten und Mäusen, wird von hier aus beim Kratzen und Reinigen aufgenommen und entfaltet im Organismus kumulierend eine blutgerinnungshemmende Wirkung. Es ruft Veränderungen der Kapillardurchlässigkeit hervor, so daß schließlich ausgedehnte Blutungen in Geweben und Organen zum Tode führen. Im Fraßversuch waren 0,002% täglich im Futter die niedrigste wirksame Konzentration. Während die akute Toxizität bei Ratten sehr klein ist, 900 mg/kg werden noch vertragen, ist DL 50 bei 2–3 Wochen dauernder täglicher Verabreichung 0,1–1 mg/kg. Nager sind besonders empfindlich; für Haustiere besteht praktisch keine Gefahr einer Vergiftung, es sei denn, daß Katzen oder Schweine



3-(p-Chlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff ist ein neues wirksames Herbizid. Es wurde von H. C. Buch und C. W. Todd durch Umsetzen von p-Chlorphenyl-isocyanat mit Dimethylamin dargestellt, Fp  $171^\circ$ . Es tötet besonders einjährige und perennierende Gräser. Die Pflanzen nehmen es durch die Wurzeln auf und gehen binnen 2 bis 3 Wochen an Chlorose zu Grunde. (Science [New York] 114, 493 [1951]). —J. (343)

vergiftete Tiere in größerem Maße fressen. (Acta Tropica 8, 97 [1951]). —Ma. (368)

**Krebiozen, ein Mittel zur Behandlung maligner Tumoren**, wurde von S. Durovic aufgefunden (Krebiozen: An Agent for the Treatment of Malignant Tumors; presentation by A. C. Jey, Chicago: Champlin-Shealy Co. Pp 1–106 [1951]) und von A. C. Jey (Department of Clinical Science, University of Illinois, Chicago) klinisch untersucht. Seine chemische Struktur ist nicht bekannt. Es ist in Wasser und den meisten organischen Solventien löslich. Gewonnen wird es aus Serum von Pferden, die in einer nicht näher bezeichneten Weise vorbehandelt wurden. Krebiozen ist nicht toxisch und soll sich bei einer Anzahl von Patienten nach den bisherigen Mitteilungen so bewährt haben, daß ernsthaft klinische Nachuntersuchungen angeregt werden, obwohl C. P. Rhoads (Memorial Center of Cancer and Allied Diseases, New York) glaubt, daß der Stoff bei menschlichen Tumoren keinen besseren Erfolg haben wird als die anderen bisher empfohlenen Therapeutica. (Die Science [New York] 114, 285 [1951]) berichtete über das Krebiozen auf Grund besonderer Befürwortung ihrer Herausgeber. — (348a)

**Krillium, ein synthetisches Polymer zur Verbesserung der Bodenstruktur** wurde bei der Monsanto Chemical Co. entwickelt. Krillium ist das Na-Ca-Salz sehr hochmolekularer Polyacrylsäure. Krillium stellt einen synthetischen Ersatz für die natürlichen Polysaccharid- und Polyuronid-Substanzen des Erdbodens dar, welche die Struktur stabilisieren. Trotz seiner Wasserlöslichkeit wird das Material nicht ausgelaugt, da die Erdpartikel es fest binden. Synthetische Gele, wie Krillium, fördern das Pflanzenwachstum, begünstigen die Belüftung und die Feuchtigkeitsverhältnisse des Bodens, steigern, selbst bei sehr schlechten Böden, die Erträge erheblich (bis zum 10–20-fachen), verhindern Erosionen des Bodens und erleichtern die Bearbeitung, indem sie zur Ausbildung und Erhaltung einer optimalen Korngröße der Böden entscheidend beitragen. Es werden ea. 0,02–0,1% des Materials angewendet. Gegen die Einwirkung von Bodenbakterien ist es sehr widerstandsfähig. Toxische Nebenwirkungen auf den Menschen, Tiere oder Pflanzen wurden nicht beobachtet. Eine nachteilige Wirkung von Krillium ist die Begünstigung der Unkrautentwicklung. Ein lb (453,6 g) Krillium soll 500 lb Handelskompost entsprechen und im kommenden Jahr weniger als 2\$ kosten, gegenüber 12,5\$ für die entspr. Menge Handelskompost. (Chemical Week 70, 31 [1952]; Chemical Age 66, 169 [1952]; Chem. Engng. News 29, 5530 [1951]). —Ma. (369)

**3-(p-Chlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff ist ein neues wirksames Herbizid**. Es wurde von H. C. Buch und C. W. Todd durch Umsetzen von p-Chlorphenyl-isocyanat mit Dimethylamin dargestellt, Fp  $171^\circ$ . Es tötet besonders einjährige und perennierende Gräser. Die Pflanzen nehmen es durch die Wurzeln auf und gehen binnen 2 bis 3 Wochen an Chlorose zu Grunde. (Science [New York] 114, 493 [1951]). —J. (343)

## Literatur

**Einführung in das Studium der Chemie**, von W. Hüchel. Carl Winter Universitätsverlag, Heidelberg 1951. 172 S., geb. DM 7.80, geh. DM 6.—

Im Rahmen der Winterschen Studienführer hat W. Hüchel es unternommen, dem jungen Menschen, der sich der Chemie ergeben will, Gang und Ziel des chemischen Studiums verständlich zu machen. Es wird zunächst die vom Anfänger naturgemäß als wichtig empfundene Frage nach der Wahl zwischen Universität und Technischer Hochschule besprochen und dahin entschieden, daß es nicht wesentlich sei, welche von beiden er wähle, da die grundlegenden Vorlesungen und Praktika hier wie dort die gleichen sind. Es wird dann der Arbeitsplan der beiden ersten Semester ausführlich besprochen, wobei auf die Wichtigkeit des Praktikums nachdrücklich hingewiesen wird, es wird auf die Vorlesung in Chemie und Physik, Mathematik und die ein zweites Nebenfach betreffenden Vorlesungen aufmerksam gemacht und die Notwendigkeit einer breiten naturwissenschaftlichen Grundlage betont. Die folgende Schilderung eines Praktikums ist in anregender Form mit allerhand wissenschaftlichen Einzelheiten und historischen Reminiszenzen durchsetzt. Dazwischen werden Gang und Umfang der Diplomvor- und Hauptprüfung abgehandelt, und am Schluß des ersten Teiles Sinn und Wert der Doktorarbeit erläutert. Die nachstehenden Kapitel dürften hauptsächlich dem Studenten zugute kommen, der nach einigen Semestern sich die Frage nach einem zu wählenden Spezialgebiet vorlegt. Der Autor hat auf rd. 100 Seiten das Wesen der einzelnen Fachgebiete einschließlich der Nahrungsmittel- und Agrarkulturchemie sowie der Chemie für das höhere Lehrfach in knapper Form zu schildern versucht.

Dies ist ihm an Hand guter Beispiele und historischer Bilder vorzüglich gelungen. Eine Schilderung der verschiedenartigen Berufsbilder, ein Verzeichnis der chemischen Lehrbücher und ein Überblick über die fachlichen Organisationen beschließen das kleine Werk, dessen Lektüre jedem jungen Studenten aufs wärmste zu empfehlen ist. R. Schwarz [NB 475]

**Handbuch der Analytischen Chemie**, von W. Fresenius und G. Jander. Teil II. Qualitative Nachweisverfahren. Band VIII bß. Elemente der achten Nebengruppe, II. XIV, 251 S., 9 Abb., DM 48.—. G. Bauer: Platinmetalle. — Teil III. Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Band Vay. Elemente der fünften Hauptgruppe. XVI, 711 S., 45 Abb., DM 108.—. E. Karl-Kroupa: Arsen. R. Klement: Antimon, Wismut. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg. 1951.

Nach weniger als Jahresfrist liegen wiederum zwei neue wichtige Bände dieses wertvollen Handbuches vor.

Die qualitative Analyse der Platinmetalle ist von Georg Bauer, Hanau, bearbeitet worden. Dieses schwierige Kapitel der qualitativen Analyse wird in allen Lehrbüchern recht stiefmütterlich behandelt; um so erfreulicher ist es, daß nun eine vollständige, sorgsam abgewogene Darstellung dieses Gebietes aus der Feder eines speziellen Fachmannes vorliegt. Außer der übersichtlichen und ausführlichen Beschreibung der Nachweisreaktionen der einzelnen Elemente allein, neben anderen Elementen und bei extremen Mengenverhältnissen sowie außer eingehender Schilderung von Aufschlußverfahren und Trennungsgängen bringt das Werk auch Angaben, die nicht mehr zum rein Analytischen gehören. So behan-