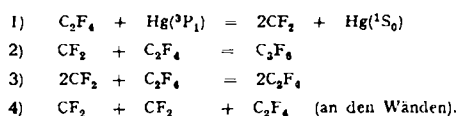


Der 7. Halbjahresbericht der Amerikanischen Atomenergie-Kommission liegt nunmehr vor. Es werden zur Zeit 4500 Wissenschaftler beschäftigt. Das diesjährige Forschungsbudget beträgt 81 Mill. \$, 17 Mill. sind für medizinische und biochemische Untersuchungen, 33 Mill. für die Entwicklung von Beschleunigern (Bevatron¹⁾) vorgesehen. Besondere Aufmerksamkeit wird der Umsetzung von leichten Kernen gewidmet; so konnte ⁷Li aus ⁶Li durch Deuteronen-Beschuß und ⁷Be durch Protonen-Beschuß von ¹⁰Bor erhalten werden. Neutronen-Beschuß von Lithium ergab ⁴He und ³H; setzt man ³H mit Sauerstoff um und trennt es ab, so ergibt sich, wenn ein β -Teilchen emittiert wird, isotonenreines ³He. Die gegenseitige Einwirkung von Protonen wurde genau studiert und es soll sich ergeben haben, daß die bisherigen Vorstellungen über die Proton-Proton-Kräfte voraussichtlich geändert werden müssen. Besonders gepflegt wurden die chemischen Trennungsmethoden, die bei der Aktiniden-Trennung von größtem Interesse geworden sind, zumal häufig nur winzigste Mengen (Millionstel g) zur Verfügung stehen. Ferner ist ihre Trennung häufig schwierig, da die Substanzen starke Strahler sind und die Arbeiten oft nur mit Hilfe von Spiegeln und Periskopen hinter dicken Schutzmauern ausgeführt werden können (so besitzt beispielsweise das ²⁴¹Am eine dreifach stärkere α -Aktivität als Ra). Bei der Plutonium-Reinigung wiederum müssen etwa 40 bis 50 Elemente, die bei der Uran-Spaltung entstehen, abgetrennt werden. Zur Trennung wurden insbes. Ionen-Austauschverfahren benutzt. Die Spektren von H, D und T wurden aufgenommen. Von anderen Forschungsabteilungen wurden eine große Anzahl metallurgischer Probleme bearbeitet (Chem. Engng. News 28, 537 [1950]). —Bo. (845)

Mit Quecksilber sensibilisierte Reaktionen des Tetrafluoräthylens beschreibt B. Atkinson. Er bestrahlte C₂F₄ in Anwesenheit von Quecksilberdampf mit Licht von 2536 Å, wobei der Druck fiel und ein weißes Pulver gebildet wurde. Das Gas wurde als Hexafluorocyclopropan identifiziert, das Pulver als Polyfluoräthylen (CF₂)_n. Die Bildung von Polymeren deutet auf die Anwesenheit von freien Radikalen in dem Gemisch hin; eine der Primärreaktionen muß also das Aufbrechen einer C=C-Bindung einschließen. Das folgende Reaktionsschema steht in Übereinstimmung mit den Resultaten:



Reaktion (2) startet wahrscheinlich die Polymerisation. Überraschend ist, daß die angeregten Hg-Atome, die nur über 112 kcal pro Mol verfügen, die Kohlenstoff-Doppelbindung sprengen können. Dafür sind eigentlich 153 kcal pro Mol erforderlich. Gilt nun auch für die C=C-Bindung im C₂F₄ der erwähnte Wert, so muß man schließen, daß die Bindungsenergie der Kohlenstoff-Fluor-Bindung im freien Radikal einen um ~ 10 kcal höheren Wert als in der Molekel hat. Kommt es also bei einer Photoreaktion zum Zusammenstoß zwischen C₂F₄ und angeregten Hg-Atomen, so stehen neben den 112 kcal des angeregten Quecksilber-Atoms auch noch 4 × 10 kcal der 4 Fluor-Bindungen zur Verfügung, womit die 153 kcal der C=C-Bindung aufgebracht sind. (Nature 163, 291 [1949]). —W. (798)

Zur schnellen Bestimmung von Uran schlägt R. Rasin-Streden eine photometrisch-kolorimetrische Methode vor. Uranylsalze geben in Na₂CO₃-Lösungen mit H₂O₂ Gelbfärbung, die dem Beerschen Gesetz gehorcht und nur von V und großen Mengen Cr oder Al gestört wird, welche vor der Bestimmung abgetrennt werden müssen. Genauigkeit 2–3%. Für monochromatisches Licht der Hg-Linie 4360 Å, das man benötigt, wird das Zeiss-Filter S 43 empfohlen. (Anal. Chim. Acta 4, 94/105 [1950]). —W. (858)

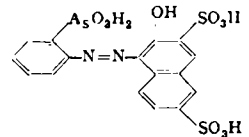
Um Blei(IV)-azid zu erhalten, trug H. Möller Bleidioxid in wäßrige Stickstoffwasserstoffsäure ein. Es erfolgt Gasentwicklung bzw. Explosion, ohne daß Blei(IV)-azid entstand. Bei Verwendung von Mennige oder Bleisäureoxyd ergeben sich rote Lösungen mit großem Blei(IV)-azid-Gehalt; daneben entstandenes Blei(II)-azid kann durch Stickstoffwasserstoffsäure-Überschuß ausgefällt werden. Die Lösungen haben stark oxydierende Eigenschaften und neigen zu Selbstzerfall. Feste Blei(IV)-azid-Verbindungen werden durch Umsatz von Natriumazid mit Ammoniumhexachlorplumbat, Aufnahme in carbonyl-haltigen Lösungsmitteln und Ausfällung erhalten. Die kristallinen, tiefroten Substanzen waren unbeständig und explosiv. (Z. anorg. Chem. 260, 249 [1949]). —Bo. (853)

Radioaktiven ³⁵S erhielten in unwägbarer Menge O. Erbacher und H. v. Laue-Lemcke. Sie bestrahlten CCl₄ mit ungebremsten Neutronen einer Ra-Be-Neutronenquelle mehrere Monate, wobei die Reaktionen ³⁵Cl (n, p) ³⁵S (Halbwertszeit T = 88 Tage), ³⁵Cl (n, α) ³²P (T = 14,3 Tage) und ³⁷Cl (n, γ) ³⁷Cl (T = 37,5 min) ablaufen. Der entstandene Schwefel wird mit 1 proz. wäßrigem Ammoniak ausgeschüttelt, als Sulfat mit isomorphem BaCrO₄ gefällt, der Niederschlag durch Glühen

mit Kohle zu Sulfid reduziert und, nach Bildung elementaren Schwefels durch eine K₂Fe(CN)₆-Lösung, in Benzol gelöst. Dabei geht der radioaktive Phosphor nicht in das Benzol; das radioaktive Chlor ist bereits in einigen Stunden wegen seiner geringen Halbwertszeit ganz abgefallen. (Z. anorg. Chem. 259, 249 [1949]). —Bo. (708)

Zur Überführung von radioaktivem ¹⁴CO₂ aus Ba¹⁴CO₃ in H¹⁴CN empfiehlt R. Abrams die Reduktion des ¹⁴CO₂ mit Magnesiumpulver zu Kohlenstoff und die Umwandlung des abgeschiedenen amorphen Kohlenstoffs in H¹⁴CN durch Erhitzen im NH₃-Strom in einem elektrisch geheizten Quarzrohr. Die Ausbeuten betragen 70%. (J. Amer. Chem. Soc. 71, 3835/38 [1949]). —J. (727)

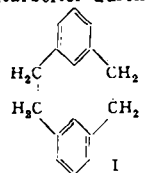
Thorium-Bestimmung ist von 5 bis 80 γ/ml nach P. F. Thomason und Mitarb. kolorimetrisch möglich. Als Reagens dient 1-(o-Arsono-phenyl-azo)-2-naphthyl-3,6-disulfosäure, die durch Kuppeln von o-Amino-phenylarsonsäure (aus o-Nitro-phenyl-arsonsäure mit FeCl₂) mit R-Salz gewonnen wurde. Der rote, sehr stabile Komplex entsteht mit Thoriumsulfat in saurer Lösung und wird mit dem Beckman-Spektro-Photometer vermessen. Uran und die Seltenen Erden stören unterhalb 1000 γ/ml nicht. Störendes Fe³⁺ wird mit Hydroxylamin zu Fe²⁺ reduziert. Der Fehler beträgt weniger als 5%. (Analyt. Chemistry 21, 1239/41 [1949]). —J. (738)



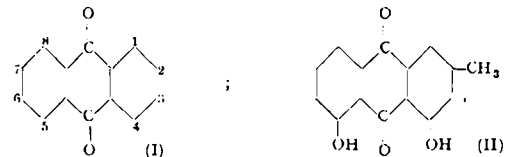
25 ml Mischung gleicher Mengen Ameisensäure und 90proz. H₂O₂ explodierten in einem Glasbehälter heftig einige Minuten nach Zugabe einer geringen Menge organischer Substanz. Kurz zuvor stiegen Dämpfe aus der Lösung aus. Ein Chemiker wurde durch zahlreiche Splitter verletzt. Benutzung eines Schutzhildes und einer Brille mit Kunststoffgläsern bei derartigen Operationen wird empfohlen. (Chem. Engng. News. 28, 418 [1950]). —Bo. (810)

Die Darstellung von Äthynylcarbinolen gelingt nach J. Cymerman und K. J. Wilks durch Umsetzung der Bisulfid-Verbindungen von Aldehyden und Ketonen mit Na-Acetylid in fl. NH₃ in verhältnismäßig guten Ausbeuten: Dimethyläthynylcarbinol (45%), n-Butyläthynylcarbinol (32%), Phenyläthynylcarbinol (45%) und Styryläthynylcarbinol (12%). (Nature 165, 236 [1950]). —Ma. (808)

Eine neue Pyren-Synthese führten W. Baker und Mitarbeiter durch. m-Xyldibromid gibt mit Natrium Di-m-xylylen (I), das bei 270–310° mit Pd/C in Pyren übergeht. Die Methode ist für die Darstellung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen, z. B. von Coronen aus 2,7-Dimethylnaphthalin, von Interesse. (Chem. & Ind. 1950, 77). —Ma. (809)



Die Farbstoffe vieler Mikroorganismen sind Derivate der Chrysophansäure (II), des 4,5-Dioxy-2-methyl-anthrachinons, mit dem Grundgerüst (I), wie B. H. Howard und H. Raistrick mitteilen. Chrysophansäure konnte aus einem Stamm von Penicillium islandicum isoliert werden. In fünf weiteren Stämmen wurde 1-Oxy-chrysophansäure gefunden und Islandicin genannt.



Das 8-Oxy-Derivat, Helmithosporin findet sich in Helminthosporium-Arten zusammen mit Cynontodin (1,8-Dioxy-II), Catenarin (1,7-Dioxy-II) und Tritisporin (1,7-Dioxy-2-oxymethyl-II). Die Farbstoffe der Aspergillus-Arten sind Physcion (7-methoxy-II) und Erythroglaucon (1-Oxy-7-methoxy-II), die aus Penicillium-Formen Citreosein (7-Oxy-2-oxymethyl-II), Carviolin (7-Oxy-4-methoxy-2-oxymethyl-II) und Emodinsäure (7-Oxy-2-carboxy-II). Weitere derartige Farbstoffe, die wohl auch im Stoffwechsel eine Rolle spielen, sind Emodin (7-Oxy-II) aus Cortinarius-sanguineus und die pharmakologisch wichtigen Emodine der Rheum- und Rumex-Arten. (Biochemie. J. 46, 49/53 [1950]). —J. (829)

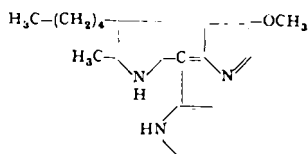
Ein östrogen Azofarbstoff, p,p'-Dioxy-azo-benzol (I) wurde auf Grund seiner strukturellen Ähnlichkeit mit Stilbenen (II) von H. Druckrey und Mitarb. aufgefunden. Er ist mit 22 mg/100 g Tier an der Ratte wirksam. Merkwürdig ist, daß Dioxystilbene und Dioxy-azobenzole östrogen, Dimethyl-amino-stilben und Dimethyl-amino-azobenzol dagegen cancerogen wirken.



(Z. Naturforschg. 5b, 27/28 [1950]). —J. (830)

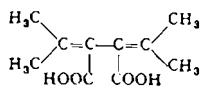
¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61; 78 [1949].

Bei der Biosynthese von Prodigiosin, dem einzigen natürlich vorkommenden Tripyrrylmethan-Derivat, dienen Glycin und Acetat als Bausteine, wie die Untersuchungen von R. Hubbard und C. Rimington ergaben. Das Stickstoff- und α -Kohlenstoff-Atom von Glycin werden



im gleichen Verhältnis eingebaut, ebenso die beiden C-Atome vom Acetat. Die Synthese von Prodigiosin und Porphyrin scheint ähnlich zu verlaufen, doch kann noch nicht entschieden werden, ob in der Porphyrin Synthese zuerst eine Pyrrol-Verbindung aufgebaut wird, oder ob Pyrrole und Porphyrin auf verschiedene Weise aus den gleichen Grundstoffen synthetisiert werden. (Biochem. J. 46, 220/25 [1950]). —J. (837)

Die durch ihre Phototropie interessanten Fulgide lassen sich durch eine einfache Synthese darstellen, wie L. Hänel angibt. So wurde Tetramethylulensäure, $C_{10}H_{14}O_4$, durch 12-tägiges Erhitzen molarer Mengen Te-

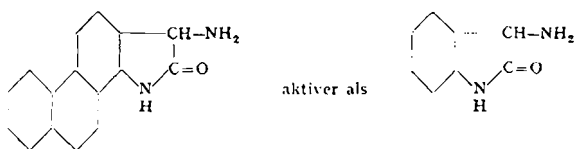


faconsäure-diäthylester und Aceton in einer Druckflasche auf 80° erhalten (Fp. 234°). Auf analoge Weise konnten zahlreiche bisher nicht zugängliche Fulgensäuren hergestellt und über die Fulgide identifiziert werden. Bei Oxoverbindungen mit hohem Siedepunkt kann man auf die Verwendung der Druckflasche verzichten. Voraussetzung für die Synthese ist, daß die reaktive Methylen-Gruppe durch benachbarte Carboxyl-Gruppen oder Doppelbindungen entsprechend aktiviert wird. (Naturwiss. 37, 91/92 [1950]). —J. (831)

Ein neues Verfahren der Giftentnahme bei Spinnen (*Mygalomorphae*), das auf der faradischen Reizung der Schließmuskeln der Drüsen besteht und das Ausstoßen des Giftes zur Folge hat, wird von A. Barrio und O. Vital Brazil beschrieben. Die aus zwei Silberfäden bestehenden Elektroden sind an einem Kunststoffzylinder befestigt, so daß man die Spinne mit den Zangen auflegen kann. Das ausgeschiedene Gift wird in einem gewogenen Glas aufgefangen. Es wurden 6,0–1,0 mg Gewicht Trockengift pro Spinne erhalten. Die Entnahmen können etwa halbmonatlich ausgeführt werden. (Experientia 6, 112/113 [1950]). —J. (832)

Die Isomeren Hexachlor-cyclohexane lassen sich mit Hilfe der Raman-Spektren qualitativ und quantitativ bestimmen und strukturell ordnen, wie H. Luther und J. Goubeau mitteilen. Die vorbereitenden Arbeitsgänge sind Auswahl von Schlüsselfrequenzen mit starker Intensität an den Reinsubstanzen und Aufnahme von Eichkurven für die Veränderung der Schlüsselfrequenzen mit der Konzentration aus Gemischen der Isomeren, hier also bes. α - und γ -Hexachlor-cyclohexan in Tetrahydrofuran und Benzol. Die Lösemittel müssen extrem getrocknet sein. Angeregt wurde mit den violetten und blauen Quecksilber-Linien, die Spektren photometriert und die Intensitäten der Schlüsselfrequenzen 708 cm^{-1} für das α -Isomere und 689 bzw. 785 cm^{-1} für das γ -Isomere bestimmt. In Tetrahydrofuran-Lösungen liegt das Konzentrations-Optimum der Bestimmung zwischen 25 und 90% γ -Komponente, in Benzol zwischen 5 und 50%. Beide Methoden ergänzen sich also gut. Die technischen Proben müssen sorgfältig vorbehandelt werden, da Verfärbungen und Fluoreszenzen die Haupt-Fehlerquellen darstellen. Die Analysen dauern bei Benutzung der photographischen Platte etwa 12 h; die Zeit ist in Registrierapparaturen wesentlich herabzusetzen; die absolute Analysen-Genauigkeit beträgt $\pm 3-4\%$. Besonders wertvoll scheint die Methode für die Struktur-Aufklärung der Isomeren, die offenbar die ihnen von Bastiansen und Hassel (Research 2, 248 [1949]) zugeordneten Strukturen besitzen. Danach haben β - und ϵ -Isomeres die höchste Symmetrie und daher die linienärmsten Spektren, während die α - und γ -Verbindungen die höchste Zahl von Raman-Frequenzen besitzen. (Z. Naturforsch. 5a, 34/40 [1950]). —J. (833)

Zur Theorie der Enzymwirkung gibt W. Langenbeck folgende Erklärungen: Bei organischen Katalysatoren, die unmittelbar an aromatische oder heterocyclische Ringe gebundene aktive Gruppen tragen, läßt sich die Wirkung durch Einführung aktivierender Gruppen in die Katalysator-Molekel erheblich steigern, bis auf das Mehrtausendfache, z. B.



Dabei tritt eine Übertragung der Resonanzwirkung von Atomgruppen durch die Molekel auch über erhebliche Entfernungen auf. Bei den Komponenten findet man die gleiche Wirkungsweise. Darüber hinaus können die Eiweiß-Molekeln der Apofermente Energie übertragen. Diese Energieübertragung ist auch zwischen mehreren gleichartigen oder ver-

schiedenen organischen Molekeln, besonders Proteinen möglich. Voraussetzung ist ein Leitungssystem, das die Energie von einem Ende der Molekel zum anderen führt und gleichzeitig imstande ist, die Wirkung aktivierender Gruppen zur Geltung zu bringen. Es entstehen neue mesomere Zustände, die im ersten Fall vorübergehend, im zweiten dauernd sind. Auch auf die Hämifermente ist diese Theorie anwendbar. (Naturwiss. 37, 44/45 [1950]). —J. (834)

2,3,6-Trichlorbenzaldehyd und 2,3,6-Trichlorbenzoesäure zeigen wachstumsregulierende Wirkung, wie J. A. Benthly mitteilt. Bei Konzentrationen von 1 mg/l ist der Aldehyd im Hafercoleoptilentest wirksamer als β -Indolylessigsäure, während die Säure etwas geringere Aktivität aufweist. 2,4,6-, 2,4,5- und 3,4,5-Trichlor-benzaldehyd waren ohne Wirkung. (Nature 165, 449 [1950]). —Ma. (852)

Antihistamin-Wirkung von Vitamin B_{12} konnte V. Traina an Meerschweinchen nachweisen. Diese erhielten intraperitoneal 15 γ B_{12} und 15 min später 1 mg Histamin, ein Mehrfaches der letalen Dosis. Sie zeigten nur geringfügige Anzeichen eines Schocks, während die Kontrolltiere starben. Der B_{12} -Effekt beruht weder auf einer direkten Inaktivierung des Histamins noch auf einem aktivierenden Einfluß auf das Enzym Histaminase. Die Wirkung scheint vielmehr jener der üblichen Antihistamin-Substanzen ähnlich zu sein. (Nature 165, 439 [1950]). —Ma. (851)

Die Trennung mehrwertiger Alkohole durch Verteilungschromatographie beschreibt L. Hough. Die Alkohole geben im Chromatogramm beim Besprühen mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung eine Braunfärbung. Hexite und Glycerin lassen sich bis zu 1 γ , Äthylenglykol und Zuckerglukoside, wie α -Methyl-galaktosid und -mannosid, β -Methylmalosid und Sucrose bis zu 10 γ nachweisen. Da die mehrwertigen Alkohole keine Farbreaktionen mit Anilintrichloracetat geben, können sie leicht von den reduzierenden Zuckern und den Methylglukosiden, die spezifische Farbreaktionen zeigen, unterschieden werden. (Nature 165, 400 [1950]). —Ma. (850)

Oktamethyl-pyrophosphorsäureamid, ein Insektizid, wurde in England als „Pestox 3“ herausgebracht. Es schmilzt bei 14–20°, ist mit Wasser und den meisten organischen Solventen mischbar und besonders toxisch für Aphiden. Die Wirkung hält noch 3–4 Wochen nach dem Besprühen an. Die Toxizität für Säugetiere soll geringer sein als bei HETP, TEPP oder Parathion; Dosis letalis für die Ratte 18 mg/kg (per os). Zur Zeit der Ernte konnte z. B. bei Zuckerrüben die Substanz nicht mehr festgestellt werden. — Insektizide dieser Art sind zuerst in Deutschland entwickelt worden. (Manuf. Chemist 21, 65 [1950]). —Ma. (849)

Die Hydrolyse von Nucleinsäuren mit Metallhydroxyden bei einem $pH \sim 7$ wurde von K. Dimroth, L. Jaenicke und D. Heinzel untersucht. Mit Bleihydroxyd führt die Spaltung in guter Ausbeute zu den Nucleosiden, mit Zinkhydroxyd dagegen unter den gleichen Bedingungen zu den Nucleotiden, aus denen durch weitere Hydrolyse mit Wasser ebenfalls die Nucleoside erhalten werden. (Liebigs Ann. Chem. 566, 206/210 [1950]). —J. (857)

Außerst wirksame, wasserabstoßende Imprägnierungsmittel für Faserstoffe sind Tetra-alkyl-ortho-titanate $Ti(OC_4H_9)_{n+1}$, die Analoga der Alkylsilicate, wie R. J. Speer und D. R. Carmody mitteilen. Sie entstehen bei der Einwirkung von Titantrichlorid auf Alkohole in Gegenwart von Kondensationsmitteln. Es sind hochsiedende, wasserklare, bis hellgelbe viskose Öle von angenehm aromatischem Geruch, die in den meisten organischen Lösemitteln gut löslich sind, aber durch Wasser, Essigsäure, Aceton und verschiedene Ester rasch hydrolytisch zersetzt werden. Dabei wird Ortho-Titansäure in feinsten gleichmäßiger Verteilung abgeschieden und geht dann in hydrat-ärmere Formen über. Dies kann ausgenutzt werden, um Stoffe, Papier, Holz usw. mit einer wasserabstoßenden Schicht zu versehen. Hierzu werden die Materialien in die Lösung der Titansäure-Ester in Leichtbenzin getaucht und an der Luft getrocknet. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens ist, daß die mit einem wasserabstoßenden Überzug versehenen Stoffe völlig luftdurchlässig bleiben, und daß sie ihre Farbe nicht durch die Behandlung ändern. (Ind. Engng. Chem. 42, 251/53 [1950]). —J. (825)

Butadien wird in Amerika nur noch durch Dehydrierung des Butens aus Erdgas nach einem besonders von K. K. Kearby weiterentwickelten Verfahren hergestellt. Buten wird unter vermindertem Druck oder besser unter Zusatz von inerten Fremdgasen, bes. überhitztem Wasserdampf, bei ca. 700° über Katalysatoren geleitet. Als Reaktionsbeschleuniger dienen alkalische Magnesium-Eisen-Oxyd-Katalysatoren mit Zusätzen von Kupfer-, Aluminium-, Zink- und anderen Metalloxyden („1707-Katalysator“). Der Prozeß arbeitet kontinuierlich unter Zurückführung des nicht umgesetzten Butens mit einer Gesamt-Ausbeute von 70–85%. Auch Äthylbenzol kann nach diesem Verfahren zu Styrol dehydriert werden. Der Katalysator hat dabei eine Lebensdauer von etwa einem halben Jahr. Dies von der Standard-Oil Comp. ausgearbeitete „Jersey“-Verfahren hat inzwischen den zweistufigen Alkohol Prozeß vollständig verdrängt. (Ind. Engng. Chem. 42, 295/300 [1950]). —J. (826)