

Tritium (T) wird jetzt in solchen Mengen hergestellt, daß mit ihm atom- und kernphysikalische Untersuchungen durchführbar sind. 1) *Nelson und Nafe*¹⁾ haben mit der *Rabischen Resonanzmethode*²⁾ die Hyperfeinstrukturaufspaltung des Grundzustandes des Tritiums gemessen und mit den von ihnen bei H und D erhaltenen verglichen. In allen drei Fällen sind die Grundzustände wegen der Wechselwirkung von magnetischem Kernmoment μ und magnetischem Moment des Elektronenspins aufgespalten in zwei Niveaus, deren Abstände ΔE sich nach der älteren Theorie verhalten sollen wie $4m^3\mu_H : 3m^3\mu_D : 4m^3\mu_T$ (m reduzierte Elektronenmasse). Ergebnisse: Das gemessene Verhältnis $\Delta E_H/\Delta E_D$ weicht um 0,017% vom theoretischen Wert ab, während aus den sonst bekannten Daten für atomare Größen nur Abweichungen von etwa 0,001% $\Delta E_H/\Delta E_T$ ist dagegen im Einklang mit zulässig wären. Das Verhältnis $\Delta E_H/\Delta E_T$ der Theorie. Diese verschiedenen Ergebnisse sind von *A. Bohr*³⁾ durch Berücksichtigung der Kernstruktur in der Theorie erklärt worden. — 2) *Breitscher und French*⁴⁾ bestimmten aus der Zahl der emittierten α -Teilchen den Wirkungsquerschnitt (und damit die Neutronenausbeute) der Kernreaktion $T + D = {}^4\text{He} + n + 17,6 \text{ MeV}$.

im Bereich von 20–120 keV Tritonenenergie (Beschuß von D_2O -Eis mit Tritonen). Die Neutronenemission ist etwa 20–30 mal so groß wie die Protonenemission der bekannten D,D-Reaktion, bei der Protonen- und Neutronenemission etwa gleich häufig sind (von den Autoren mit derselben Anordnung gemessen). Wirkungsquerschnitt der T,D-Reaktion bei 100 keV ist $2,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$. Aus dem Verlauf der Wirkungsquerschnittkurve schließen die Autoren auf eine Resonanzstelle (angeregter Zustand des ${}^5\text{He}$ -Kerns) bei 124,3 keV (Halbwertsbreite der Resonanzlinie 71,7 keV); diese Angaben sind ziemlich unsicher wegen des schlecht bekannten Bremsvermögens von D_2O für Tritonen. Die Reaktion ist im Schwerpunktsystem isotrop, während dies bei der D,D-Reaktion nicht der Fall ist. (*D. Kamke*). (1008)

Die Isolierung des Neon-Isotops ${}^{20}\text{Ne}$ in 99,95% Reinheit gelang *K. Clusius* und *M. Huber* durch Thermodiffusion von handelsüblichem „spektralreinem“ Neon, das aber noch 1,9% Helium und 0,5% Stickstoff enthält. Die Trennrohr-Anlage bestand im wesentlichen aus 5 gläsernen Einheiten von 285 cm Länge und 12 mm Durchmesser. Als Heizelemente dienten 0,4 mm dicke Platin-Iridium-Drähte, die durch federnde Platin-Dreiecke in der Rohrachse zentriert wurden. Die Drähte wurden auf 600° erhitzt. Wöchentlich wurde etwa ein $\frac{1}{2}$ l Neon verarbeitet. Aus 6,65 l der Handelsware wurden 3,5 l helium-freies ${}^{20}\text{Ne}$ erhalten. Die Tabelle gibt die massenspektrometrisch ermittelte Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen an:

	${}^{20}\text{Ne}$	${}^{21}\text{Ne}$	${}^{22}\text{Ne}$
Leichte Fraktion	99,947%	0,018%	0,035%
Schwere Fraktion	44,0%	1,10%	54,9%
Normales Neon	90,51%	0,28%	9,21%

Die schwere Fraktion, die 94% des im Ausgangsgas enthaltenen ${}^{21}\text{Ne}$ enthält, kann als Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses seltenen Isotops dienen. (*Experientia* 6, 262/63 [1950]). — J. (991)

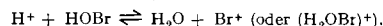
Beim Phosphoreszenz-Vorgang verlassen Elektronen fester Bindung ihre tiefen „Fallen“ (traps) und gelangen in kurzlebige Niveaus; der Vorgang des Wiedereinfangens der Elektronen ist viel diskutiert worden. *D. Curie* jun. gibt nun ein charakteristisches Beispiel, das sich nur durch die Annahme von Elektronen „traps“ zwanglos deuten läßt: Wird ein Bi-aktivierter Calciumsulfid-Phosphor mit langer Nachleuchtperiode mit Ultraviolett-Licht von 0,36 μ stark angeregt, dann auf 135° erhitzt bis zur völligen Auslöschung und nach dem Abkühlen schließlich infraroten Strahlen von 0,8–4 μ ausgesetzt, emittiert das Sulfid wieder lange Zeit. Das erhitzte Sulfid erhält noch, eingeschlossen in tiefe „Fallen“, Elektronen, die durch Infrarotstrahlen langsam freigemacht werden und Emission bedingen. Andere gelangen in kurzlebige Zustände von wo aus sie das Nachleuchten verursachen. (*Nature* [London] 166, 70 [1950]). — J. (988)

Das Zinksulfid-Filterverfahren, über das *A. Kutzelnigg* berichtet, ist eine interessante Anwendung der Adsorptionsanalyse infolge chemischer Reaktion. Eine Reihe von Schwermetallen reagieren in Lösung mit ZnS unter Bildung schwerlöslicher Sulfide, wobei die analogen Zn-Salze in Lösung gehen. In der ZnS -Säule, die mit ZnS -Leuchtfarbe, in H_2O angeschlammte, gefüllt ist, scheiden sich jedoch auch einige Sulfide ab, deren Löslichkeit meist besser ist als die von ZnS . Die Ausbildung von Zonen in der Säule erfolgt in der Reihenfolge zunehmender Löslichkeit der Sulfide: $\text{Au-Os-Ru-Pd-Hg-Ag-Bi-Cu}$. Auch Fe, As und U lassen sich abscheiden und ordnen sich unter gewissen Bedingungen in die Reihe ein. Metalle verschiedener Wertigkeitsstufe sind durch die Farben ihrer Sulfide unterscheidbar. Die Zonenbreite ist nicht streng proportional zur Konzentration und hängt von den begleitenden Anionen ab. Abgeschiedene Reaktionsprodukte können leicht durch geeignete Lösungsmittel ausgewaschen werden, wobei gleichzeitig Regenerierung eintritt. — (*Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwesen* 3, 77/82 [1950]). — W. (1003)

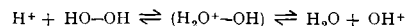
Quantitative Bestimmungen von Nickel und Kobalt in Lösungsgemischen mittels Papierchromatographie haben *A. Lacourt, J. Gillard* und *M. van der Walle* durchgeführt. 0,01 cm^3 einer salzsauren Lösung von 5–20 γ Co und 5–10 γ Ni werden auf Filterpapierstreifen (25 \times 1 cm) aufgebracht, getrocknet und mit einer Mischung von Aceton, 1% trockenem HCl und 1,4% Alkohol entwickelt, wobei Co rasch mit der Flüssigkeitsfront wandert, während Ni an der Ausgangsstelle bleibt. Die Streifenabschnitte werden mit Salzsäure eluiert und Ni mit Dimethylglyoxim, Co mit Nitroso-R-Salz kolorimetrisch bestimmt, wobei ausreichende Genauigkeit erzielt wird. (*Nature* [London] 166, 225 [1950]). — Ma. (999)

Aromatische Selenenyl-Selenocyanate, ArSeSeCN , wurden von *H. Rheinboldt* und *E. Giesbrecht*, ähnlich, wie die Sulfenyl-Selenocyanate ArSSeCN durch Reaktion von aromatischen Selenenylbromiden mit trockenem Kaliumselenocyanat in einem inerten Lösungsmittel erhalten. Es wurden unter anderem dargestellt: 2-Nitrobenzol-selenenyl-selenocyanat, Fp. 109/10°, 2-Nitro-4-chlor-selenenyl-selenocyanat, Fp. 221/22°, und 2,4-Dinitrobenzol-selenenyl-selenocyanat, Fp. 82/84°. Die Verbindungen sind gegen Wasser recht beständig, bei der Hydrolyse entstehen Aryl-Selenocyanate. Ammoniak und Brom spalten an der Se-Se-Bindung. (*J. Amer. Chem. Soc.* 72, 866/69 [1950]). — J. (942)

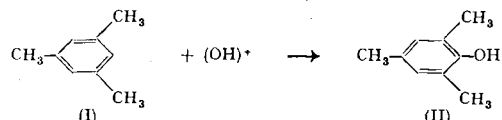
Oxydationen mit OH^+ -Kationen beschreiben *D. H. Derbyshire* und *W. A. Waters*. Die durch Mineral-Säuren aus unterbromiger Säure in Freiheit gesetzten Br^+ -Ionen sind kräftige Bromierungsmittel (*Nature* [London] 164, 446 [1949]).



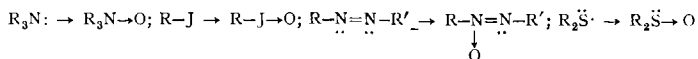
Ebenso kann Wasserstoffperoxyd unter der katalytischen Wirkung von starken Säuren OH^+ oder $(\text{H}_3\text{O}_2)^+$ freimachen, das stark oxydierend wirkt. Die Gleichgewichts-Konstante der Reaktion



ist 10^3 , d. h. in 10-n Lösung ist 1% OH^+ vorhanden. Dies kann kationisch substituieren: Mesitylen (I) wird in Essigsäure-Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxyd hauptsächlich zu Mesityl (II) oxydiert, Benzol zu Phenolen.



Auch andere Reaktionen, z.B. die Epoxydation der Olefine mit Perbenzoesäure und Peressigsäure, gehen über eine positiv polarisierte Hydroxyl-Gruppe $\text{AcO-O}^+-\text{O}^+\text{H}$ und viele Oxydationen an einsamen Elektronen-Paaren lassen sich nur mit einem positiven OH-Ion ungezwungen erklären, z. B.:



Man kann also bei Oxydationen mit Hydroperoxyd unterscheiden zwischen einer Oxydation mit OH^+ -Kation, einer mit OH -Radikal und einer mit OH^- -Anion. (*Nature* [London] 165, 401 [1950]). — J. (941)

Die Chromatographische Trennung von Substanz-Gemischen beruht auf Adsorption durch Salzbindungen und van der Waalsche Kräfte. Häufig ist es vorteilhaft, unter eindeutigen Adsorptions-Bedingungen zu chromatographieren. Zur Ausschaltung der van der Waalschen Kräfte hat *Tiselius* bereits die Verdrängungschromatographie angegeben. Eine neuartige Arbeits-Methode unter Ausschaltung der Ionenkräfte durch Verwendung von Ionen-Austauscher-Harzen schlägt *D. E. Weiss* vor. Zur Trennung schwacher organischer Elektrolyte, bes. aromatischer Ionen werden diese an dissoziierte Ionen-Austauscher mit gleicher Ladung adsorbiert. Unter diesen Bedingungen werden nur die undissoziierten Molekeln festgehalten, die dissoziierten werden durch die gleichnamigen elektrostatischen Kräfte abgestoßen. Eine Änderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration, durch die die adsorbierten Molekeln dissoziieren, bewirkt ihre Desorption. Z. B. werden saure Farbstoffe an Carbonyl-Harze (Amberlite IRC-50) nur aus saurer Lösung adsorbiert, basische an Polyamin-Harze (Amberlite IR-4B) nur unter alkalischen Bedingungen. Aus Lösungen großer Ionenstärke könnten u. U. auch Ionen adsorbiert werden. Um das zu verhindern, benutzt man Harze, die bei Adsorption und Desorption dissoziiert sind, z. B. Sulfonsäure-Harze (Amberlite IR-120), bzw. stark basische (Amberlite IRA-400). (*Nature* [London] 166, 66 [1950]). — J. (990)

Methylalkohol kann biologisch in die Methyl-Gruppen des Cholins eingebaut werden, wahrscheinlich über eine Transmethylierung, wie *V. du Vigneaud* und *W. G. Verly* bewiesen. 9 ml der 2,4proz. wädr. Lösung von mit ${}^{14}\text{C}$ -markiertem Methylalkohol wurden innerhalb von 5 Tagen einer Ratte intraperitoneal gegeben. Während der Zeit besaß das ausgeatmete Kohlendioxyd eine erhebliche Radioaktivität, wie es zu erwarten war. Nach Tötung des Tieres wurde das Cholin als Chloroplatinat isoliert. Es besaß etwa $\frac{1}{10}$ der Strahlung des Methanols. Auch das aus dem Körper isolierte Trimethylamin und Kreatinin war radioaktiv. Ein Austausch zwischen den Methyl-Gruppen des Cholins und der des Methylalkohols in vitro findet nicht statt. (*J. Amer. Chem. Soc.* 72, 1049 [1950]). — J. (944)

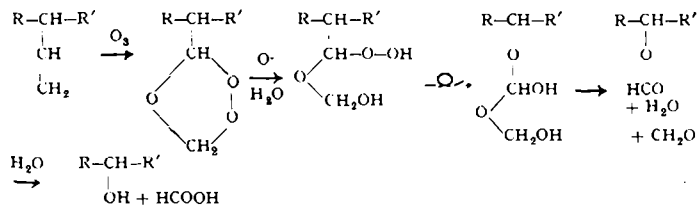
¹⁾ E. B. Nelson, J. E. Nafe, Phys. Rev. 75, 1194 [1949].

²⁾ H. Kopfermann: Kernmomente, Leipzig 1939.

³⁾ A. Bohr, Phys. Rev. 73, 1109 [1948].

⁴⁾ E. Breitscher, A. P. French, ebenda 75, 1155 [1949].

Über die Spaltung von Ozoniden mit Peressigsäure berichtet H. Wilms. Das von Asinger angegebene Verfahren zur Nachoxydation der primär entstehenden kondensationsfreudigen Dialdehyde oder Aldehyd-carbonsäuren mit Silberoxyd in der Siedehitze gibt nur 65–75% der zu erwartenden Dicarbonsäuren. Es wurde nun gefunden, daß Peressigsäure in Eisessig nichtflüchtige Ozonide glatt aufspaltet. Dabei ist wohl mit direktem Angriff des Oxydationsmittels auf das Addukt zu rechnen. Es wird in Methylacetat oder Methylchlorid bei –50 oder –20° oder in schwach wäßrigem Eisessig bei 0° ozonisiert und die Reaktionslösung mit gleichen Volumina Eisessig und Peressigsäure versetzt, so daß ein Atom aktiver Sauerstoff je Doppelbindung zugegeben wird. Der Überschuß ist wegen des raschen Zerfalls der Peressigsäure notwendig und schadet den entstehenden Säuren nicht. Die Mischung erwärmt sich spontan, wird 12 h auf 50–60° gehalten, dann noch 1 h unter Rückfluß gekocht und schließlich die Lösemittel im Vakuum abgedampft. Man erhält so die Spaltsäuren als kristallisierte feste Rückstände, Ausbeute ca. 90%. In kleinem Umfang tritt bei jedem Ozon-Abbau zusätzliche Ab-Oxydation von 1–2 C-Atomen auf. Die Entstehung dieser Produkte spielt sich nach K. Ziegler und Mitarbeitern auf zwei Wegen ab: Die Olefine $R-CH=CH-R$ werden direkt bei der Zersetzung abgebaut; Olefine mit verzweigter Kette unterliegen einer teilweisen Peroxy-Formiat-Umlagerung nach der Ozonisierung in folgender Weise:



Diese Störung tritt bei Olefinen mit Verzweigungen an dem der Doppelbindung benachbarten C-Atom deshalb besonders leicht auf, weil bei der Umlagerung eine tertiäre C-Bindung berührt wird, die labiler ist, als die primäre der unverzweigten Addukte. (Liebigs Ann. Chem. 567, 96–99; 99–115 [1950]). — J. (945)

Die Verwendung radioaktiver Isotope in der Physiologie ist an die Bedingung gebunden, daß radioaktive und stabile Molekel gleiche Konfiguration haben, denn nur dann ist die Gewähr gegeben, daß das Gewebe sie in den angewendeten Mengenverhältnissen aufnimmt. Bei Versuchen mit ^{32}P , die von W. D. E. Thomas und D. J. H. Nicholas ausgeführt wurden, zeigten sich nach den Untersuchungen an Pflanzenwurzeln bei Kontrollversuchen nur 50% des aktiven Phosphors als Orthophosphat. Nur nach kräftiger Oxydation war der gesamte Phosphor als Magnesiumammoniumphosphat fällbar. Libby⁴) machte in einer früheren Arbeit schon wahrscheinlich, daß bei der Absorption eines Neutrons $^{31}P + n = ^{32}P + \gamma$ die Molekel mit dem absorbierenden Atom zerlegt wird infolge des vom ausgesandten γ -Quant stammenden Rückstoßes. Im Falle des Orthophosphates nimmt er an, daß die Zerlegung in der Abspargung eines Sauerstoffatoms besteht und der zurückbleibende Rest die Konfiguration eines Phosphites besitzt. Es ist also bei Verwendung von ^{32}P immer die Identität des aktiven Materials mit dem stabilen festzustellen. — (Nature 163, 719 [1949]). — W. (1006)

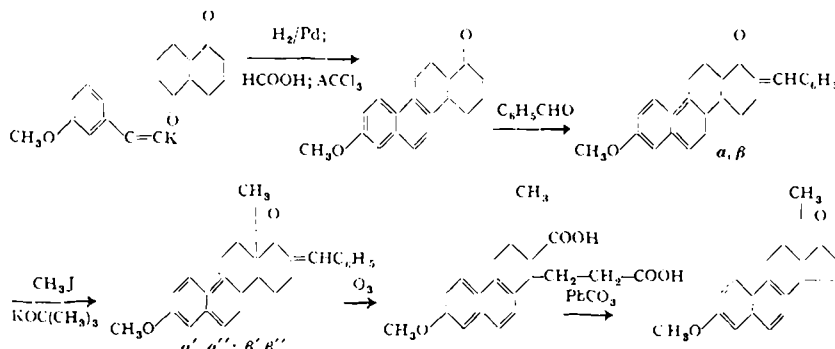
Actidion, ein Antibiotikum mit fungizider Wirkung, wurde als Cycloheximid erkannt. Es wird neben Streptomycin von *Streptomyces griseus* gebildet und wirkt in Verdünnungen von $2-10:10^6$ auf parasitäre Pilze, wie die Erreger der Braunfleckigkeit von Pfirsichen, der Blattflecken von Kirschen usw., ohne schädliche Nebenwirkungen, wie z. B. Kupfer, zu zeigen. (Agric. Chemicals 5, 64, 97 [1950]). — Ma. (1000)

Nachweis und Bestimmung der p-Oxyphenylbrenztraubensäure im Harn durch eine neue Farbreaktion geben K. Felix und G. Leonhardt an. Die Säure wird bei bestimmten Stoffwechselstörungen ausgeschieden und dient als Testsubstanz zur Funktionsprüfung der Leber. Sie kuppelt in saurer Lösung mit dem Diazoniumsalz von 4-Chlor-2-nitroanilin zu einer tiefrot gefärbten Verbindung (Fp 227–228° Zers.), die mit Äther extrahiert und zur Befreiung von Nebenfarbstoffen an Al_2O_3 chromatographiert wird. Die dunkelrote Zone wird mit Essigester unter Eisessig-Zusatz eluiert und der Farbstoffgehalt kolorimetrisch bestimmt. (Experientia 6, 61 [1950]). — Ma. (951)

Die Totalsynthese des Oestrone und der restlichen zwei, von Miescher und Mitarbeitern noch nicht gefundenen Isomeren g und h gelang W. S. Johnson, D. K. Banerjee, W. P. Schneider und C. D. Gutsche auf ganz neuem Wege: Das Kaliumsalz des m-Methoxy-phenylacetyls (aus m-Oxyacetophenol) wurde mit der äquimolaren Menge 1,5-Dekalindion (aus 1,5-Dioxynaphthalin) kondensiert. Das entstandene Acetylcannabinol wurde katalytisch an der Acetylen-Bindung hydriert, das Keto-carbinol mit Ameisensäure dehydriert. In 70proz. Ausbeute entsteht ein ungesättigtes Keton, das mit $AlCl_3$ cyclisiert wird und die beiden stereoisomeren 1-Keto-8-methoxy-1,2,3,4,4a,4b,5,6,10b,11,12,12a-dodekahydrochrysen gibt. (α : Fp. 168,4–170°, β : Fp. 153,4–154,8°). Mit Benzaldehyd wurden die Benzal-Derivate dargestellt. Das β -Isomere gab ein Benzal-Derivat (Fp. 152–153,1°), das bei Behandlung mit Kalium-tert-butylat und Methyljodid zwei angular methylierte Stereoisomere ergab

⁴) J. Amer. Chem. Soc. 62, 1930 [1940].

(β' : Fp. 146,6–147,2°, β'' : Fp. 147–147,8°). Durch Oxydation des β'' -Benzal-Derivats mit Ozon wurde d,l-Homomarianolsäure-methyläther, Fp. 225,2–227,5°, erhalten, der beim Erhitzen mit Bleicarbonat d,l-Oestron-methyläther, Fp. 143,2–144,0, ergab. Daraus wurde d,l-Oestron, Fp. 252,8–254,8, durch Entmethylierung mit Pyridin, HCl erhalten, das mit dem natürlichen identisch ist. Aus dem β' -Benzal-Derivat wurde das Oestron g, aus dem α -Isomeren das Oestron h erhalten (Fp. 238,5–240 bzw. Fp. 197,0–198,1).



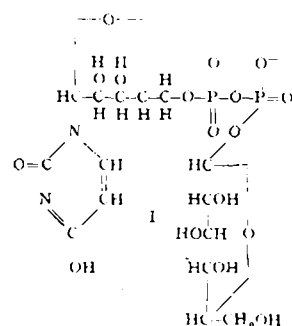
(J. Amer. Chem. Soc. 72, 1426 [1950]). — J.

(923)

Die Ersetzbarkeit von Folsäure durch Dehydro-Isoandrosteronacetat (DIA) und einige andere Sterine¹) und carcinogene Substanzen sowohl bei der Enthemmung von Sulfonamiden und Folsäure-Analogen, als auch beim Wachstum Folsäure-bedürftiger Bakterien wurde von Gaines und Totter gefunden. Ähnlich wie Thymin wirkt DIA erst in 20000fach höherer Konzentration als Folsäure. Seine Wirkungsweise ist aber der Folsäure, nicht dem Thymin vergleichbar, wie durch eingehende Enthemmungsanalyse erkannt wurde.

Kleinere Unterschiede gegenüber Folsäure bestehen darin, daß in Gegenwart von DIA die Wachstumsgeschwindigkeit zwar geringer, das erzielbare Endwachstum aber sogar größer ist als in Anwesenheit von Folsäure. Aus den Enthemmungsbefunden folgt, daß DIA nicht mit Hilfe von Folsäure synthetisiert wird (wie z. B. Thymin). Ob umgekehrt DIA (bzw. ein aus ihm hervorgehendes wirksameres Produkt) die Synthese von Folsäure ermöglicht, oder ob es verschiedene Funktionen der Folsäure übernehmen kann, ist noch nicht entschieden. (Proc. Soc. exp. Biol. Medicine 74, 558 [1950]). — Mö. (1018)

Ein neues Koenzym, Uridin-diphosphat-glucose (1), wurde von Caputto, Leloir und Mitarb. aus Bäckerhefe mit einem Reinheitsgrad von ~0,9 isoliert, konnte aber noch nicht kristallisiert erhalten werden. Es katalysiert den 2. Schritt bei der Galaktose-Vergärung: Galaktose-1-phosphat \rightarrow Glucose-1-phosphat, bei der eine Waldensche Umkehr am C₄-Atom der Galaktose abläuft. Die Autoren bezeichnen das Koenzym deshalb auch als Ko-Galaktose-Waldenase. Sie glauben auf die Konstitutionsformel (I) schließen zu dürfen:



Die von Park und Johnson (1949) aus in Gegenwart von Penicillin gewachsenen *Staphylococcus aureus*-Zellen isolierte Substanz, die ebenfalls Uridin, 2 Phosphat-Reste und eine reduzierende, jedoch nicht mit Glucose identische Komponente enthält, kann das neue Koenzym im Enzymtest nicht ersetzen. (J. Biol. Chemistry 184, 333 [1950]; s. a. Nature 165, 191 [1950]). — Mö. (1015)

Ein Dehydrierungskontakt, mit dem während des 2. Weltkrieges in USA fast alle Anlagen zur Herstellung von Butadien aus n-Butenen ausgerüstet waren — der „Jersey 1707“ — besteht zu 72,4% aus Magnesiumoxyd, 18,4% Eisen(III)-oxyd, 4,6% Kupferoxyd und 4,6% Kaliumoxyd. Er ist gegen Wasserdampf beständig; man kann also den erforderlichen niedrigen Buten-Partialdruck durch Verdünnen mit Dampf erhalten, womit sich gleichzeitig eine Selbstregenerierung des Kontaktes ergibt. Bei der Dehydrierung, bei 600–650° C, soll der Durchsatz derart sein, daß der Umsatz je Durchgang etwa 30% beträgt, dann reagieren 80% des umgesetzten Butens zu Butadien. Verdampfendes Alkali muß ersetzt werden. Für spezielle Zwecke sind Abwandlungen des Kontaktes möglich (Ind. Engng. Chem. 42, 295 [1950]). Bo. (1007)

¹) Zwischen Folsäure und Cortison dürften ebenfalls Beziehungen bestehen (Mäuse-Versuche), worüber kürzlich auf dem 5. Internat. Kongr. f. Krebsforsch. in Paris (16.–22. 7. 1950) berichtet wurde.