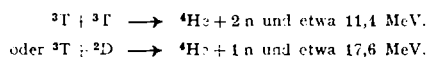


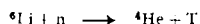
Atomgewicht und künstliche Elemente. Für die Elemente 43, 61, 85, 87, 93–100 kann kein Atomgewicht im herkömmlichen Sinne mehr angegeben werden. Die internationale Atomgewichts-Kommission hat daher beschlossen, in die Tabelle der Atomgewichte die Massenzahl des stabilsten der bisher bekannten Isotope einzusetzen und diesen Wert durch eckige Klammern, z. B. Fr [223], Am [241], zu markieren. (Z. anorg. allgem. Chem. 264, 54/56 [1951]). —W. (1196)

Die schwersten bisher bekannten stabilen Kerne sind die Isotope Bi^{209} , Pb^{208} , Pb^{207} , Pb^{206} , Tl^{205} . Kerne, deren Massenzahl über 209 liegt, zerfallen durch α -Strahlung solange, bis sie die Stabilitätsgrenze von 209 erreicht haben. Eine Zusammenstellung der bekannten schweren Kerne gibt W. Stanner. (Elektron 4, 319/326 [1950]). —W. (1178)

Tritium (T) für „Wasserstoff“-Bomben muß künstlich hergestellt werden, da Tritium in der Natur praktisch nicht vorkommt. In der „Wasserstoff“-Bombe läuft vermutlich folgender Reaktionsmechanismus ab:



Um Tritium zu gewinnen, wird Lithium in einem Pile mit Neutronen beschossen. Li enthält zu etwa 10% das Isotop ^6Li , das mit einem Neutron wie folgt reagiert:



Um die Bombe mit T zu füllen, muß es abgekühlt und verflüssigt werden. Auf dieser Temperatur muß es bleiben bis zur Explosion. Die Tritium-Halbwertszeit von etwa 12,1 Jahren hat, ist es nur begrenzt lagerfähig. DuPont baut z. Zt. in Südkarolina eine Anlage zur Tritium-Herstellung, die 260 Mill. \$ kosten soll. (Chem. Engng. 1951, Jan. S. 181). —Bo. (1193)

Das im atmosphärischen Helium vorkommende Isotop ^3He entsteht aus Tritium, dieses durch die Einwirkung kosmischer Strahlen auf die Luft. Oberflächen-Wasser wurde deshalb von A. V. Grosse und W. M. Johnson auf seinen ^3H -Gehalt untersucht. Es wird in dem Rückstand der Elektrolyse des Wassers zur Gewinnung schweren Wassers angereichert. Zur Untersuchung wurde dieses zersetzt: $\text{D}_2\text{O} + \text{CaO} = \text{Ca(OD)}_2$; $\text{Ca(OD)}_2 + \text{Zn} = \text{CaZnO}_2 + \text{D}_2$. Es ergaben sich:

Probe	vermutl. Anreicherger.	Alter	$\text{gAt}^3\text{H/gAt}^2\text{H}$	natürl. Überscher.	natürl. Überscher. korrr.
Rutherford	$9 \cdot 10^6$	14 J.	$3,2 \cdot 10^{-12}$	0,4	$0,9 \cdot 10^{-18}$
Oliphant	$1,4 \cdot 10^6$	14 J.	$5,2 \cdot 10^{-13}$	0,4	$0,9 \cdot 10^{-18}$
Norwegen A	$1,5 \cdot 10^6$	2 J.	$1,6 \cdot 10^{-12}$	1,0	$1,0 \cdot 10^{-18}$
Norwegen B	$2,8 \cdot 10^6$	2 J.	$2,8 \cdot 10^{-12}$	1,0	$1,0 \cdot 10^{-18}$
urspr. D_2O	$6 \cdot 10^4$	2 J.	$0,49 \cdot 10^{-13}$	0,8	$0,8 \cdot 10^{-18}$

Diese Werte machen es ziemlich wahrscheinlich, daß ein sehr beträchtlicher Teil des ^3He , das im atmosphärischen Helium gefunden wird, aus dem kosmisch entstandenen Tritium herrührt. (Science (New York) 113, 1 [1951]). —J. (1215)

Einen einfachen, sehr empfindlichen Nachweis auf Seltene Erden gibt O. Neunhoeffer an, der die Wasserstoff-Flamme als Elektronenquelle zur Anregung der Lumineszenz von CaO benutzt, das durch Seltene Erden aktiviert ist. Die Untersuchungslösung wird mit $\text{Ca(NO}_3)_2$ -Lösung versetzt und anschließend mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gefällt. Der CaCO_3 -Niederschlag schließt die Erden mit ein und wird mit einem Magnesiastäbchen 2 min in einer etwa 10 mm hohen, farblos brennenden H_2 -Flamme ausgeglüht ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$). Man läßt 2–3 min erkalten und berührt dann den unteren Saum der Flamme, woraufhin sich charakteristische Lumineszenzerscheinungen beobachten lassen, und zwar z. B. für: Y fahl blauviolett, La ziegelrot, Ce gelbgrün, Pr rot. Man beobachtet am besten im verdunkelten Raum. Die Reaktion ist äußerst empfindlich, so lassen sich z. B. noch 10^{-9} g Y nachweisen. (Z. anal. Chem. 132, 91/94 [1951]). —W. (1197)

Als dauerhafte turbidimetrische Standards empfehlen J. Haslam und D. C. M. Squirrell Kopolymere von Methacrylsäureester (I) und Styrol (II). Zunächst wird ein Zwischenpolymeres hergestellt aus gleichen Teilen (je 100 g) (I) und (II), das durch Benzoylperoxyd (1,6 g) initiiert wird. Es wird bei 70° gerührt, bis ein Syrup von 4 poise erhalten wird. Dieser wird abgekühlt, auf Platten gegossen und im Luftstrom bei 75° 6 h belassen. Das Vorpolymer wird dann gemahlen und in Flaschen gefüllt. Die Trübungs-Standards werden hergestellt durch Lösen einer bestimmten Menge des Vorpolymeren in 50 g (I) unter Zusatz von 55 mg Benzoylperoxyd. Es wird wieder bei 70–85° polymerisiert, der Syrup abgekühlt, blasenfrei gesaugt und langsam, binnen 12 h in ein auf 75° gehaltenes Ölbad zum Fertigpolymerisieren unter Vermeidung von Kontraktionsblasen, getaucht. Die Standards werden dann montiert und mit gemessenen Mengen der zu prüfenden Substanz geeicht. Die günstigste Stellung des Beobachters ist mit der Lichtquelle im Rücken. Die Methode wurde von E. J. King mit sehr schönem Erfolg bei Harnchlorid-Analysen ausprobiert, aber auch alle anderen turbidimetrischen Verfahren lassen sich damit vereinfachen, weil es überflüssig wird, sich stets wieder neue Standards herzustellen. (Biochemic. J. 48, 48, 50 [1951]). —J. (1217)

Die photoelektrische quantitative Tüpfelanalyse von Antimon und Wismut beschreiben T. Sudo und K. Hayase. Wismut wird als Cinchonin-KBij₄ (rosa Farbtüpfel), Antimon mit der Molybdänblau-Methode nachgewiesen. Diese verläuft nur in der Hitze ausreichend. Antimon muß 3-wertig vorliegen, deshalb ist der Aufschluß besonders sorgfältig zu machen. Ein Filterpapier, dessen Lichtdurchlässigkeit vorher gemessen wurde, wird mit der Reagenslösung getränkt, dann die Test-Lösung aufgetüpfelt, der Farbfleck zwischen Lichtquelle und Photozelle eines Photometers gelegt und die Licht-Durchlässigkeit geprüft. Als Lichtfilter dient für Antimon eine Chromat-, für Wismut eine Kupfersulfat-Lösung. Die Extinktion folgt dem Beerschen Gesetz genügend. Die beiden Ionen stören einander nicht. Die Methode wurde mit gutem Erfolg bei der Analyse eines Bi-Sb-Sulfids verwendet. (Science (New York) 113, 11 [1951]). —J. (1126)

Neue 11-Heteropolywolframsäuren und deren Salze konnten John A. Mair und Mitarbb. darstellen. Durch Umsetzung von Natriumparawolframat-Lösungen bei Siedetemperatur mit Eisen(III)-salzen entsteht 11-Wolframatoeisen(III)-säure, die über die Ätheradditionsverbindung in Form gelber Kristalle mit 30proz. Ausbeute erhalten wird. Die wasserfreie Säure hat die Zusammensetzung $\text{H}_{10}[\text{Fe}_2\text{W}_{11}\text{O}_{74}]$. Analog wurden 11-Wolframatoluminium-, -chrom(III)- und -mangan(III)-säure sowie eine Reihe von Salzen erhalten. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 2364, 2372 [1950]). —Ma. (1182)

Die Oberflächenspannung von Wasser bei 20° C gegen verschiedene Gase nimmt nach T. Ikeda und T. Ozaki in der Reihenfolge ab: Luft (72,6 dyn/cm), Benzylchlorid, CS_2 , n-Hexan, CCl_4 , C_6H_6 , Äthylendichlorid, CHCl_3 , i-Amylalkohol, Äthylacetat, i-Amylacetat, Äther (28,5 dyn/cm). Vom begrenzenden Dampf unabhängig erneuert sich die H_2O -Oberfläche in 6 sec (gegenüber einem Wert von $1/2$ bis 3 h bei wässrigen Lösungen). Die Antonow-Regel, nach der $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}/\sigma_{\text{gas}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O}}/\sigma_{\text{Si}} - \sigma_{\text{Si}}/\sigma_{\text{gas}}$ sein sollte, ist merkwürdigerweise innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt. (Bull. Chem. Soc. Japan 23, 43/45 [1950]). —W. (1180)

Polymorphie von Tetraäthylzinn und -blei beobachteten L. A. K. Slaveley und Mitarbb. Tetraäthylzinn kristallisiert in mindestens 10 Formen, deren Schmelzpunkte sämtlich zwischen 137° und 148° K liegen. Von Tetraäthylblei wurden bislang mindestens 6 kristallisierte Modifikationen beobachtet, deren Schmelzpunkte ebenfalls innerhalb weniger Grade liegen. Tetramethylzinn und -blei sowie Tetraäthylgermanium zeigen keine derartige Polymorphie. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 2290 [1950]). —Ma. (1181)

Quantitative As- und Cu-Bestimmungen mit Thioformamid beschreiben E. Gagliardi und A. Loidl: As^{3+} -Ionen fallen zwischen 70–80° in etwa 1 n salzsaurer Lösung bei Zugabe einer 10proz. Thioformamid-Lösung in 10 min unter Rühren quantitativ als As_2S_3 aus. Nach der Filtration wird mit kaltem H_2O gewaschen und bei 115° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 50 bis 280 mg As_2S_3 lassen sich so mit einem maximalen Fehler von + 0,3% bestimmen, der bei entspr. Kalt-Fällung bei 0,5% liegt. As^{5+} -Bestimmungen werden analog aus etwa 6 n-saurer Lösung in 20–30 min ausgeführt; maximaler Fehler bei + 0,4%. Auch für Cu ist eine Heißfällung vorzuziehen. Während zur Fällung mit H_2S 20–30 min notwendig sind, gelingt sie mit Thioformamid in 3–5 min. Gefälltes CuS wird nach der Filtration mit HNO_3 gelöst und jodometrisch oder nach der KCN-Methode bestimmt; höchster Fehler + 0,6%. (Z. anal. Chem. 132, 33/36 u. 87/91 [1951]). —W. (1195)

Zur quantitativen Bestimmung von Nb und Ta nebeneinander empfehlen H. Schäfer und C. Pietruck: Im normalen Analysengang fallen beide Elemente als Nb_2O_5 und Ta_2O_5 zusammen mit evtl. vorhandenem TiO_2 und SnO_2 an. Alle können in 5–10-stündigem Erhitzen mit CCl_4 -Überschuß bei 280° C in die Chloride überführt werden. Anschließend werden bei 20° C im Wasserstrahlvakuum CO_2 , COCl_2 und restliches CCl_4 abdestilliert; Erhöhung der Temperatur auf 100° C verflüchtigt schließlich auch SnCl_4 und TiCl_4 vollständig. Die Summe $\text{NbCl}_5 + \text{TaCl}_5 = a$ wird gewogen und anschließend die Chloride in die Oxyde überführt. Ist $b = \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$, so ergeben sich die Einzelwerte für Nb und Ta durch die indirekte Analyse, für Nb also z. B. $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 2,4308 \cdot a - 3,9416 \cdot b$. Genauigkeit bei ± 2 mg der Oxyde. (Z. anorg. allg. Chem. 264, 2/16 [1951]). —W. (1194)

Eine Synthese von radioaktiv markiertem Cyanamid aus Bariumcarbonat beschreiben S. von Schuchting und Mitarb. In Gegenwart von Natriumazid reagiert wasserfreies Ammoniak in 94proz. Ausbeute mit Bariumcarbonat. Das entstandene Cyanamid wird als gelb-grünes Silbersalz isoliert, das recht explosibel ist. Markiertes Cyanamid ist z. B. wertvoll bei der Synthese von gekennzeichnetem Arginin. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 3317 [1950]). —J. (1191)

Vorzügliche Auftrennungen mit dem Craigschen Gegenstrom-Verfahren gelangen G. W. E. Plaut (J. Amer. Chem. Soc. 71, 2264 [1949]). Verschiedene Typen von basischem Streptomycin erhielt er, wenn er ein Lösemittelpaar verwandte, das in der lipophilen Phase Stearinsäure enthielt, die sich mit dem Streptomycin verbindet. Analog benutzt er zur Erhöhung der Löslichkeit saurer Substanzen im organischen

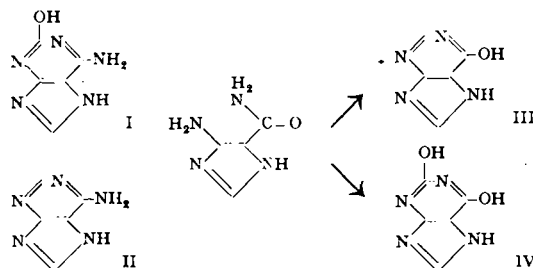
Lösemittel langkettige aliphatische Amine, wie Hexadecyl- und Oktadecylamin (5 g/100 ml Lösemittel) im System, das aus einem mit Wasser gesättigten normalen Alkohol mit 4–8 C-Atomen einerseits und mit dem Alkohol gesättigter Citronen- oder Salzsäure-Lösung andererseits besteht. Z. B.

Lösende Phase	n-Amylalkohol	n-Hexylalkohol	n-Octylalkohol
	+ 5% C ₁₈ -Amin	+ 5% C ₁₈ -Amin	+ 5% C ₁₈ -Amin
Wäßrige Phase	0,5% Citronen-säure	0,14% Salzsäure	0,4% Salzsäure

Das p_H wird auf 7,0 bis 7,5 eingestellt. Es konnten zahlreiche Nucleotide und Zuckerphosphate getrennt werden, da ihre Verteilungskoeffizienten in den verschiedenen Lösemitteln ausreichend verschieden sind. Eine besondere Rolle spielt dabei das p_H. Deshalb muß im gepufferten Bereich gearbeitet werden. Die verschiedenen isomeren Adenylsäuren, Glucosephosphate und Di- und Triphospho-nucleotide wurden so auf einfache Weise getrennt und ihre Reinheit festgestellt. Abweichungen von der Verteilungskurve deutet auf Verunreinigungen. (J. biol. Chemistry 184, 243/49 [1950]). —J. (1188)

Zur Darstellung der Gentisinsäure (Hydrochinoncarbonsäure) geben F. J. Villani und J. Lang einfache Verfahren an, die sehr gute Ausbeuten liefern. Weg I geht aus von Hydrochinon-monomethyläther, der nach Reimer-Tiemann mit Tetrachlorkohlenstoff und Natriumhydroxyd mit Kupferpulver als Katalysator 70–75% 2-Oxy-5-methoxy-benzoesäure ergibt, die dann mit Bromwasserstoffsäure verseift wird. Ausbeute 60 bis 65%. Nach Methode II wird 2,5-Dimethoxy-acetophenon zu 2,5-Dimethoxy-benzoesäure mit Hypochlorit oxydiert und dann zur Gentisinsäure mit einer Gesamtausbeute von 65–70% verseift. Der Fp. der Verbindung liegt bei 204,5–208°. Gentisinsäure ist ein wirksames Antioxydationsmittel für Fette und Öle. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 2301/02 [1950]). —J. (1185)

Eine neue Synthese der Purine Adenin, Hypoxanthin, Xanthin und Isoguanin beschreibt E. Shaw. Ausgehend vom 4-Amino-5-imidazol-carboxamidin, das aus Malodinitril in 25% Ausbeute erhalten wird, wurde in guter Ausbeute durch Schmelzen mit Harnstoff Isoguanin (I) erhalten; aus dem N-Formylderivat in schwach alkalischem Medium in 80% Ausbeute Adenin (II). Aus dem aus Cyanessigester synthetisierten 4-Amino-5-imidazol-carboxamid entstehen beim Erhitzen mit Formamid Hypoxanthin (III) (62%), beim Schmelzen mit Harnstoff Xanthin (IV) (75%).



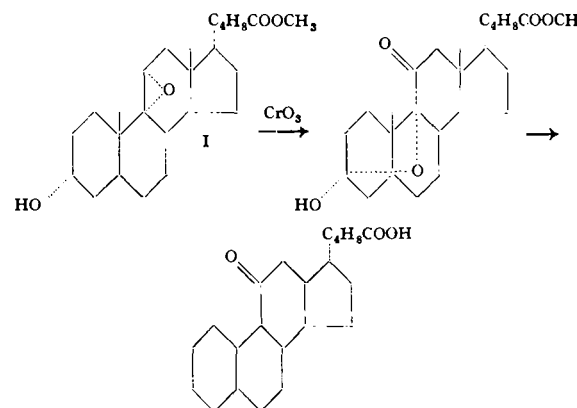
Diese Arbeit besitzt großes Interesse, da bekanntlich das Amino-imidazol-carboxamid in der biologischen Purinsynthese als Zwischenprodukt oder als Ende eines Kurzschlußweges auftritt. (J. biol. Chemistry 185, 439/447 [1950]). —J. (1189)

Phosphoglycerinsäure ist das Hauptprodukt der Photosynthese, das sich bei kurzdauernder Belichtung in isotopem Kohlendioxyd nachweisen läßt, wie M. Calvin und A. A. Benson, sowie E. W. Farger und J. L. Rosenberg mitteilen. Während die ersten die Phosphoglycerinsäure nach etwa 30 bis 40 sec dauernder Photosynthese indirekt nachwiesen, konnten Farger und Mitarbeiter diese Befunde jetzt bei Experimenten im größeren Maßstab bestätigen. Suspensionen der Alge *Scenedesmus* wurden zunächst 10–15 min in ¹⁴CO₂-Atmosphäre belichtet, dann markiertes H¹⁴CO₃-Ion hinzugefügt und weitere 30–40 sec photosynthetisieren lassen. Die Zellen wurden homogenisiert, extrahiert und die wäßrigen Extrakte mit Kationen- und Anionen-Austauschern behandelt. Das Eluat aus dem Anionen-Austauscher Amberlite IR4-B mit 1,5 M Ammoniak enthielt 80% der Aktivität. Es wurde nochmals an Amberlite adsorbiert, fraktioniert mit 0,022 M Ammoniak eluiert und die aktivsten Anteile erneut angereichert. Das Endprodukt war 60 mal aktiver als der ursprüngliche Heißwasser-Extrakt. Aus ihm wurden nach Dephosphorylierung der p-Phenylphenacyl- und der p-Brom-phenylphenacyl-ester hergestellt, die sich als identisch mit denen der D-Glycerinsäure erwiesen. Durch Perjodsäure-Oxydation der im Algenextrakt befindlichen D-Glycerinsäure zu Formaldehyd konnte gezeigt werden, daß binnen 10 sec normaler Photosynthese 50–60% des assimilierten CO₂ in der Phosphoglycerinsäure fixiert werden. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 1710 [1950]; Science 112, 617 [1950]). —J. (1162)

Eine neue Synthese von Peptiden beschreibt G. W. Kenner, wobei die Carbobenzoylaminosäuren oder -peptide als gemischte Anhydride mit Schwefelsäure mit einer Aminosäure oder einem Peptid umgesetzt werden. Hierzu setzt man die mit K-Methylat neutralisierte Lösung des Carbobenzoyl-Derivats in Dimethylformamid mit dem Dimethylformamid-SO₂-Komplex bei 0° zum gemischten Anhydrid um, gibt eine wäßrige Lösung des Na- oder Cyclohexylaminsalzes der zweiten Aminosäure oder des Peptids und dann Alkali bis p_H 9 zu. Das entstandene Peptid wird

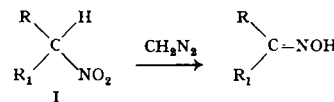
zweckmäßig durch Gegenstromverteilung zwischen Essigester und Phosphatpuffer gereinigt; Gesamtausbeute 72–95%. Es wurden die Carbobenzoyl-Derivate von dl-Alanylglycin, Glycyl-l-phenylalanin, l-Phenylalanylglycin und Glycyl-dl-phenylalanylglycin dargestellt. (Chem. a. Ind. 1951, 15). —Ma. (1184)

Einen neuen Weg zu den 11-Keto-Steroiden geben L. F. Fieser und Mitarb. an. Δ⁹(11)-Lithocholensäure, die aus Desoxycholsäure erhältlich ist, wird in das 9,11-Epoxyd (I) überführt (Fp. 135,4–136,4°) und dies mit Chromsäure zum Hemiketal (II), Fp. 119–120°, oxydiert. Clemmensen-Reduktion ergibt 11-Ketocholensäure, Methylester Fp. 89,4–90,5°. Damit ist ein Weg geöffnet, aus Desoxycholsäure Cortison herzustellen.



(J. Amer. Chem. Soc. 72, 2306/07 [1950]). —J. (1186)

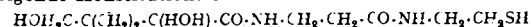
Eine neue Reaktion von Diazomethan hat W. G. H. Edwards beobachtet. Einwirkung von CH₂N₂ auf 10-Nitro-9-anthron in Äther/Benzol gibt in 60proz. Ausbeute Anthrachinonmonoxim. Aus 4-Nitro-1-naphthol entsteht bei der gleichen Reaktion in 16proz. Ausbeute 1,4-Naphthochinonmonoxim. Möglicherweise handelt es sich um eine allgemeine Reaktion des Systems I, wobei R und R₁ stark elektronenaffine Gruppen bedeuten.



(Chem. u. Ind. 1951, 112). —Ma. (1198)

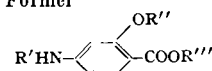
Baikialn, eine neue cyclische Aminosäure, wurde von F. E. King u. Mitarb. aus der wasserlöslichen Fraktion von rhodesischem Teakholz (*Baikiaea plurijuga*) isoliert. Die Verbindung kristallisiert in Prismen vom Fp. 274° (Zers.) und erwies sich als 1,2,3,6-Tetrahydropyridin-2-carbonsäure. Ausgehend von 1-Glutaminsäure konnte Baikialn synthetisch erhalten werden. (J. Chem. Soc. 1950, 3590). —Ma. (1199)

Die Synthese des Lactobacillus bulgaricus-Faktors (LBF) gelang Snel et al. Aus früheren Erkenntnissen¹, auch solchen über die Zusammensetzung des Coenzym A², dessen Spaltprodukt der LBF ist, ging zwingend hervor, daß der LBF ein Pantothenäure-Derivat sein muß, das peptidartig mit einer cystin-ähnlichen Komponente verbunden ist. Da der LBF aber weder saure Eigenschaften aufweist, noch eine freie NH₂-Gruppe enthält, lag es nahe, die SS-Form von β-Merkaptoäthylamin als diese Komponente anzusehen. Tatsächlich konnte durch Reaktion von Pantothenäuremethylester mit β-Merkaptoäthylamin, anschließende Reinigung durch Verteilung zwischen Butanol und Wasser und Chromatographie an Superfilitrol-Kolonnen, ein Präparat gewonnen werden, das zwar noch nicht kristallin ist, aber in allen Eigenschaften den besten natürlichen LBF-Präparaten entspricht (Mikrobiologische Tests, R_F-Werte bei der Papierchromatographie, Nitroprussidreaktion erst nach Reduktion mit NaCN, Abbau mit Hühnerleber-Enzym zu Pantothenäure). Für die SS-Form wird der Name Pantethin, für die SH-Form, die übrigens bei *L. helveticus* 80 als Wachstumsstoff der SS-Form gleichwertig ist, der Name Pantethin vorgeschlagen. Pantethin dürfte somit folgende Konstitutionsformel besitzen:



(J. Amer. Chem. Soc. 72, 5349 [1950]). —Mö. (1176)

Über die tuberkulostatische Wirksamkeit einiger Derivate der Par-amino-salicylsäure berichten W. Taterka und Mitarb. PAS hat den Nachteil, zu rasch ausgeschieden zu werden, deshalb wird die Tuberkulose mit einer Kombination der PAS mit anderen Tuberkulostatika (Sulfone, Thiosemicarbazone, Streptomycin, Chaulmoograöl) behandelt. Mittel mit einer geringeren Nettowirkung und langsamer Ausscheidung haben deshalb oft bessere Heil-Effekte als PAS selbst. Es wurden nun Derivate des PAS der allgemeinen Formel



synthetisiert, in denen charakteristische Gruppen anderer tuberkulostatisch wirkender Stoffe, besonders der Chaulmoograöl- und deren wirksamer Cyclopentenyl-Kern enthalten waren.

¹) Vgl. diese Ztschr. 63, 101 [1951].

²) Vgl. diese Ztschr. 63, 102 [1951].

R'	R''	R'''	Fp.	Wirksamkeit
H	H	H		900 000—1 000 000
C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₂ -	H	H	307°	100 000— 500 000
CH ₃ CH ₂ CO-	H	H	223°	500 000— 600 000
C ₆ H ₅ CH ₂ CO-	H	H	261°	900 000—1 000 000
C ₆ H ₅ CH ₂ CO-	H	H	263°	10 000— 50 000
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₁₂ CO-	H	H	194/96°	600 000— 700 000
C ₆ H ₅ CH ₂ CO-	H	CH ₃	135°	800 000— 900 000
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₁₂ CO-	H	CH ₃	89°	300 000— 400 000
H	CH ₃	H	152°	100 000— 500 000

Als Wirksamkeit ist die molare Verdünnung angegeben, die Wachstumshemmung beim Tb-Stamm H 37rv nach *Solomides* bewirkt. (Experientia 7, 28 [1951]). —J. (1205)

Cortison hemmt die Wundheilung sowohl bei lokaler, wie bei allgemeiner Applikation, wie R. Meier, W. Schuler und P. Desaulles mitteilen. Implantiert man Ratten subcutan Wattlepreßlinge von bestimmter Größe und Gewicht, erhält man in kurzer Zeit sehr typische Granulome. Sie bestehen histologisch aus nicht differenziertem Bindegewebe und Riesenzellen mit zahlreichen Mitosen. Bei täglicher Behandlung mit Cortison tritt parallel zur Größe der Dosis eine Verhinderung des Granulomwachstums ein und im selben Maße allgemeine Erscheinungen, wie Wachstumshemmung, negative Stickstoff-Bilanz usw. (vgl. H. C. Stoerck, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 74, 65 [1950]). Die gleichen Effekte erzielt man auch, wenn die Wattlepreßlinge mit Cortison imprägniert sind, und zwar muß die Konzentration in der Umgebung des Fremdkörpers gleich sein bei lokaler und allgemeiner Anwendung, um den gleichen Hemmungsgrad zu bewirken. Bei einem Verhältnis von Granulom: Körper wie 1:250 braucht bei lokaler Gabe die Dosis nur ca. $\frac{1}{250}$ der bei allgemeiner Applizierung notwendigen zu betragen. In praxi verringern allerdings Diffusionserscheinungen dieses günstige Verhältnis, so daß etwa $\frac{1}{30}$ der Allgemeindosis bei lokaler Einwirkung benötigt wird. (Experientia 6, 469/71 [1950]). —J. (1160)

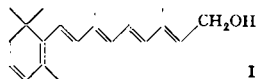
Bakterien-Desoxypentose-Nucleinsäuren von ungewöhnlicher Zusammensetzung wurden von E. Chargaff und Mitarbb. in zwei Mikroorganismen, *Serratia marcescens* und dem fakultativ autotrophen *Bacillus Schatz* gefunden. Während die bisher analysierten Desoxy-pentose-Nucleinsäuren mit Ausnahme der aus Vogel-Tuberkelbacillen isolierten, stets reicher an Adenin und Thymin, als an Guanin und Cytosin waren, liegen hier die Verhältnisse umgekehrt:

	<i>Serratia marc.</i>	<i>Bac. Schatz</i>
Adenin/Guanin	0.76	0.68
Thymin/Cytosin	0.63	0.59
Adenin/Cytosin	0.64	0.63
Purine/Pyrimidine	0.92	0.98

Adenin und Thymin sowohl wie Guanin und Cytosin und Gesamtpurine und Gesamtpyrimidine kommen stets in nahezu äquimolaren Verhältnissen vor. Desoxy-pentose-Nucleinsäure kommt demnach in zwei Haupt-Typen vor, dem AT-Typ in den aus tierischem Material und Hefe isolierten und dem GC-Typ, der aus Mikroorganismen isolierten DNS in der beschriebenen Art. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 3825 [1950]). —J. (1190)

p-Anisinalizylsäure (PAS) hebt die bakterio-statischen Wirkungen der Sulfanilamide auf, stellten P. J. Koelzer und J. Giesen fest, nachdem 1940 D. D. Woods der entspr. experimentelle Nachweis für p-Aminobenzoessäure (PAB) gelungen war¹⁾. PAS, die selbst bakterio-statisch wirkt, vermag in Konzentrationen von 10^{-2} bis 10^{-3} mol. die vermehrungshemmende Kraft von Cibazol vollständig aufzuheben; ihr Antagonismus zu den Sulfanilamiden ist in vitro etwas schwächer als der von PAB. (Naturwiss. 37, 476 [1950]). —W. (1119)

Die Konstitution von Vitamin A₂ wurde durch Totalsynthese gesichert. Vitamin A₂-Säure wurde nach Überführung in den Methylester mit N. Bromsuccinimid zum 3-Brom-Derivat bromiert und mittels N-Phenylmorpholin in den Vitamin A₂-Säuremethylester umgewandelt. LiAlH₄-Reduktion des Esters gab Vitamin A₂ (I) in Form eines tiefgelben Öls-



das die gleiche charakteristische Lichtabsorption wie das Naturprodukt zeigte. Das synthetische Produkt stellt wahrscheinlich ein Gemisch cis-trans Isomere von I dar. (Chem. Ind. 1951, 49). —Ma. (1183)

Die „Hydroxylaminzahl“ zur Identifizierung und Charakterisierung von Ketonen wählen A. M. Trozzolo und E. Lieber. Sie ist definiert als die Anzahl mg-Kaliumhydroxyd, die äquivalent sind dem Hydroxylamin, das benötigt wird, um 1 g des Ketons zu oximieren. Nach $RR'CO + NH_2OH \cdot HCl \rightarrow RR'C=NOH + HCl + H_2O$ wird eine äquivalente Menge Salzsäure bei der Kondensation des Ketones mit dem Oxim frei, so daß die Hydroxylaminzahl dem Molekulargewicht \times Zahl der Carbonyl-Gruppen proportional ist. Das Hydroxylamin-Reagens wird folgendermaßen bereitet: 9 g Hydroxylamin-HCl werden in 40 ml Wasser

¹⁾ Brit. J. expert. Pat. 21, 74 [1940].

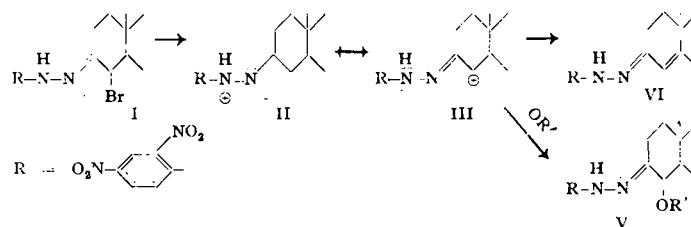
gelöst und mit 800 ml 95% Alkohol verdünnt. Nun werden unter Rühren die Lösung von 3,6 g Kaliumhydroxyd in 600 ml Alkohol und 10 ml Bromphenolblau-Lsg. zugegeben (14 Tage haltbar). Bestimmung: Die Probe wird genau gewogen, quantitativ in ein Jodzählkölbchen überführt, 50 ml des Hydroxylamin-Reagenzes zugegeben und 1 h kräftig unter Rückfluß gekocht. Ebenso wird mit einer Blindprobe (B) verfahren. Nach Abkühlen wird titriert. Bei Verwendung von Hydroxylamin-HCl kann die freigewordene Säure direkt mit eingestellter 0,05 n-Natronlauge titriert werden, bei Gebrauch des angegebenen Reagenzes wird der Überschuß mit 0,05 n Salzsäure zurücktitriert (T). Diese Methode wird von den Autoren bevorzugt.

$$\text{Hydroxylaminzahl} = \frac{B - T \times n \cdot HCl \times 56,1}{\text{Einwaage}}$$

$$\text{der theoretische Wert ist} = \frac{56,1 \times \text{Zahl der CO-Gruppen}}{\text{Mol.-Gew.}}$$

Störungen und Abweichungen können entstehen durch sterische Faktoren (z. B. Benzoinacetat), durch Cyclisierung unter Bildung von Isoxazolonen (β -Diketone), bei konjugiert-ungesättigten Ketonen (Dicinnamyl-aceton) und durch Wasserstoffbrücken-Bildung (z. B. 2-Aceto-1-naphthol). Die meisten dieser Verbindungen erreichen jedoch konstante Hydroxylaminzahlen, die zu ihrer Identifizierung benutzt werden können. (Analyst. Chemistry 22, 764 [1950]). —J. (1134)

Δ^4 -Ketosterole entstehen aus α -Brom-Ketosteroiden bei der Bildung der 3-(2,4-Dinitro)-phenylhydrazone; im Lösemittel wird dessen negativer Rest an C 4 addiert. Nach V. R. Mattox und E. C. Kendall tritt die Hydrazon-Bildung (I) an der intakten Molekel ein. Das N-Atom in α -Stellung zur Phenyl-Gruppe dient als Elektronendonator; dabei entsteht durch Abspaltung von Bromwasserstoff das Resonanzhybrid (II und III) mit Elektronenlücke an C 4, die entweder durch Bildung der Doppelbindung (IV) oder durch Aufnahme einer negativen Gruppe stabilisiert wird.



Auch Brom in 6-Stellung wird entspr. durch Elektronenübertragung über die konjugierten Doppelbindungen der mesomeren Form eliminiert. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 2290/92 [1950]). —J. (1187)

Dichloressigsäure als Farbreagenz für Harze empfiehlt R. Castle. Während Monochloressigsäure mit den meisten der untersuchten natürlichen und synthetischen Harze unbestimmte Färbungen gab, zeigte Dichloressigsäure eine große Reihe von Farbreaktionen, die z. T. mit denen des Liebermann-Storch-Testes übereinstimmen. Kolophonium bildet eine schöne Rotfärbung, die nach 2–3 min in ein tiefes Blaugrün übergeht. Die Reaktion wird durch Schütteln von 1 cm³ Dichloressigsäure mit 0,05–0,1 g Substanz ausgeführt. (Chem. & Ind. 1951, 129). —Ma. (1200)

Benzylalkohol erhöht die Giftigkeit vieler Insekten-Vertilgungs-Mittel, ohne selbst giftig zu sein, dadurch, daß die Gifte leichter das Cutin des Insektenpanzers und der Eischalen durchdringen. K. S. McKinlay und A. H. M. Kirby zeigten, daß auch die Winter-Schale der Eier von den Oviciden leichter durchdrungen wird und so auch die Eier der gefährlichen Roten Spinne abgetötet werden. Es zeigt sich allerdings, daß nicht alle Sommer-Ovicide auch gleichzeitig gute Winter-Ovicide sind, so sind z. B., auch in Mischung mit Benzylalkohol, Diphenylsulfon und bis(p-Chlorphenyl)-methylcarbinol unwirksam. Zu den Insektiziden werden 2,5% des Alkohols zugesetzt; auch andere, stark polare aromatische Verbindungen können den Benzylalkohol ersetzen. (Nature [London] 167, 153 [1951]). —J. (1218)

Isopestox, ein neues Insektizid, wurde von G. S. Hartley entwickelt. Die Verbindung ist 26mal weniger giftig als Parathion, ca. 2mal giftiger als DDT, nichtflüchtig, geruchlos, nichtkorrodierend, sehr hygroskopisch und wirkt u. a. auf Blattläuse, Rote Spinne. Es handelt sich um Diisopropylamino-fluoro-phosphinoxid (Fp. 60°). Pflanzliche Enzyme zersetzen die Substanz. Die Halbwertszeit in der Pflanze beträgt etwa 7–8 Tage. Isopestox wirkt als Systeminsektizid, d. h. die gesamte Pflanze wird nach der Aufnahme für Insekten toxisch. (Chem. & Ind. 1951, 123). —Ma. (1201)

Neue Chemikalien: 2-Bromthiophen (C₄H₃SB₂), eine farblose, ölige Flüssigkeit, die beim Stehen etwas dunkelt, mit Alkohol, Äther und anderen organ. Lösungsmitteln mischbar ist, jedoch unmischbar mit Wasser, wird mit dem Kp von etwa 150° C und dem spez. Gewicht 1,706 in Versuchsmengen von der Monsanto Chemical Comp. in den Handel gebracht. (Ind. Engng. 42, 412, Nov. 1950). Die Pennsylvania Salt Manufacturing Co. stellt in Versuchsmengen Benzolsulfofluorid, p-Chlorbenzolsulfofluorid und m-Nitrobenzolsulfofluorid her. Im Gegensatz zu den entspr. Sulfochloriden sind die Fluoride wärmebeständig und werden schwer oxydiert, chloriert und hydrolysiert. Die Substanzen sollen u. a. evtl. als Farbstoffzwischenprodukte verwendbar sein. (Ind. Engng. 1951, Jan. S. 162). —Bo. (1177)