

Einfluß des chemischen Zustandes auf radioaktive Vorgänge. Lange galt es als feststehend, daß der radioaktive Zerfall völlig unabhängig von äußeren Einflüssen und insbes. die Halbwertszeit einer radioaktiven Atomart in keiner Weise durch chemische Veränderungen zu beeinflussen ist. *Bainbridge, Goldhaber und Wilson¹⁾* berichteten jetzt, daß die Halbwertszeit des radioaktiven Technetium-Isomers 99 ($^{99}\text{Te}^*$, Halbwertszeit $T = 6,6$ h) davon abhängt, in welcher chemischen Form das Te vorliegt. Mit Hilfe einer Doppelionisationskammer, die geringe Aktivitätsunterschiede zu messen gestattet, wurde festgestellt, daß die Halbwertszeit des $^{99}\text{Te}^*$ als KTcO_4 (trockenes Salz) um 0,3% kleiner ist als die des reinen, elektrolytisch auf Kupfer niedergeschlagenen Metalls, so daß also der radioaktive Vorgang im Salz schneller abläuft als im reinen Metall. Einen ähnlichen, aber geringeren Effekt zeigt Technetiumsulfid, das eine um 0,03% kleinere Halbwertszeit des Te^* ergibt als im reinen Metall. Die Erklärung liegt in folgendem: $^{99}\text{Te}^*$ stellt u. a. einen mit 1,8 KeV angeregten Zustand des ^{99}Te dar, der ohne Vorhandensein einer Elektronenhülle nur durch Emission eines γ -Quants entsprechender Energie in ein tieferes Kernniveau übergehen würde, wofür die Halbwertszeit ein Mehrfaches von 6,6 h sein müßte. Das Vorhandensein der Elektronenhülle bedingt eine zusätzliche Übergangsmöglichkeit durch Übertragung der γ -Anregungsenergie auf ein Hüllenelektron, die von der Elektronendichte in der Nähe des Atomkernes abhängt. Wegen der geringen Energie des $^{99}\text{Te}^*$ -Übergangs können auch die verhältnismäßig weit außen liegenden Elektronen (nach Slater²⁾ wahrscheinlich aus der N-Schale) zum Kernvorgang beitragen, und die gefundenen Effekte zeigen also, daß in den verschiedenen Verbindungen des Te die in Frage kommende Elektronenschale etwas verschiedene Dichte aufweist.

Es ist dies der zweite bekanntgewordene Fall, daß die chemische Form auf die Geschwindigkeit eines radioaktiven Vorganges von Einfluß ist. 1949 konnten *Bouchez, Daudel, Daudel, Muxat* und *Rogozinski* und ebenfalls *Segré* und *Wiegand* beim ^{7}Be ähnliche Verhältnisse nachweisen. ^{7}Be wandelt sich radioaktiv um in stabiles ^{7}Li durch Einfang eines Elektrons aus der Elektronenhülle (K-Einfang) und BeO zeigt eine um 0,015% größere Halbwertszeit als das Metall.

F. (460)

Ein neues Plutonium-Isotop, ^{242}Pu , wurde an der Universität von Californien erhalten. Es hat eine Halbwertszeit von etwa 500 000 Jahren (^{239}Pu 24 000 Jahre). Die Radioaktivität ist also verhältnismäßig gering: ^{242}Pu mag von besonderer Bedeutung für den Aufbau neuer Isotope und Elemente werden. (Chem. Engng. 1952, Feb., 280). —Bo. (461)

Die Existenz eines Eisen-freien, Chrom-reichen η -Carbids konnten *A. Taylor* und *K. Sachs* nachweisen. Aus einer Fe-freien, Co, Cr, Mo und W enthaltenden Ni-Legierung wurde durch Elektrolyse in Alkohol + 5% HCl (260 h, Anfangsstromdichte 0,011 Amp./cm²) eine Spurenkomponente in Form eines η -Carbids isoliert, das neben Ni und C merkliche Mengen Si, Cr, Co, W, Mo und N enthielt und dem die Formel $(\text{Ni}_{0,58} \text{Co}_{0,30} \text{Si}_{0,12})_3 (\text{Mo}_{0,49} \text{W}_{0,07} \text{Cr}_{0,44})_3 (\text{C}_{0,95} \text{N}_{0,05})$ zukommt. Es ist einem komplexen η -Carbid $\text{Fe}_3(\text{W}, \text{Mo})_3\text{C}$ von *Goldschmidt* (*J. Iron Steel Inst.* 160, 345 [1948]) analog. Das Debye-Scherrer-Diagramm des bei der Elektrolyse erhaltenen Extraktes ergab einen Gitterparameter von 10,951 kX. Die Stabilität der η -Carbide scheint in der Reihenfolge $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ und $\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$ abzunehmen. Man nahm daher an, daß Carbide vom Typus Co-Mo-C und Ni-Mo-C wenig stabil seien und beim Abkühlen der Schmelze zerfallen würden. Wahrscheinlich wird das aufgefundene η -Carbid durch die Gegenwart von Cr und Si stabilisiert. (Nature [London] 169, 411 [1952]). —Ma. (454)

Eine Methode zur Bestimmung niedriger Sauerstoff-Konzentrationen in Gasen gibt *I. A. McArthur* an. Sie beruht auf der Fähigkeit einer sauren Lösung von CrCl_2 , sehr rasch Sauerstoff aus Gasen nach Gl. a) entfernen zu können. Vor und nach dem Durchleiten des Gases wird die Konzentration des Cr^{2+} -Ions in einem aliquoten Teil der Lösung durch Zusatz eines Überschusses von

a) $4 \text{CrCl}_2 + 4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CrCl}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$.
b) $2 \text{CrCl}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{FeSO}_4 + 2 \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Eisenalaun-Lösung nach Gl. b) bestimmt. Jedem Cr^{2+} -Ion entspricht nunmehr ein Fe^{2+} -Ion, das stabiler ist und wie üblich mit Kaliumbichromat, unter Verwendung von Na-Diphenylamininsulfonat als Indikator, titriert werden kann. Zum besseren Erken-

¹⁾ Physic. Rev. 84, 1260 [1951].

²⁾ J. C. Slater, Physic. Rev. 84, 1261 [1951].

nen des Farbumschlags setzt man vor der Titration verd. Schwefelsäure und etwas sirupöse Phosphorsäure zu. Die Methode arbeitet noch bei Konzentrationen von 0,5—5,5 mg-% O_2 genau. (J. appl. Chemistry 2, 91 [1952]). —Ma. (456)

Analysen-Kontrollproben. Zur Behebung des Mangels an „Normalproben“ für Vergleichsuntersuchungen in Laboratorien der Eisenindustrie werden von den Materialprüfungsämtern in Berlin-Dahlem und Dortmund, gemeinsam mit dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf und in Zusammenarbeit mit dem Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute Analysen-Kontrollproben für Erze, Roheisen, Stähle und Ferrolegerungen erstellt. Eine Reihe derartiger Proben wurde bereits mitgeteilt¹⁾. Weitere Proben sind:

I. Stähle:

AKP Cr-Ni-Mo 1 mit 0,105% C, 17,74% Cr, 9,01% Ni, 0,26% Mo.
AKP Cr-Mo 1 mit 0,66% Cr, 0,24% Mo.
AKP Cr-Mo 2 mit 0,91% Cr, 0,24% Mo.

II. Roheisen (Gußeisen):

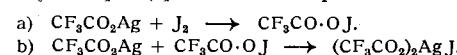
	% C	% Graphit	% Si	% Mn	% P	% S
AKP Gu 1	2,97	2,49	1,96	0,73	0,36	—
AKP Gu 2	3,30	2,82	1,94	1,15	0,72	0,072
AKP Gu 3	3,10	1,89	0,87	0,27	0,63	0,140
AKP Gu 4	3,24	2,99	2,22	1,06	0,93	0,064
AKP Gu 5	3,28	2,74	1,52	0,61	0,70	0,110

Die Proben werden einheitlich in 100 g-Packungen versandt. Der Preis je 100 g-Probe beträgt einschl. Verpackung und Versandkosten für Proben mit Angabe der Befunde für einen Bestandteil DM 21.—; für Proben, bei denen die Befunde für mehrere Bestandteile angegeben sind, DM 25.—.

Bestellungen nehmen entgegen: Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem, (1) Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 86/87; Staatliches Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen, (21b) Dortmund, Alte Radstraße 15; Max-Planck-Institut für Eisenforschung, (22a) Düsseldorf, August-Thyssen-Str. 1. (462)

Eine präparative Methode zur Darstellung von Alkylboraten, $(\text{RO})_3\text{B}$, unter Verwendung des Pyridin-Bortrichlorid-Komplexes, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \text{BCl}_3$, geben *W. Gerrard* und *M. F. Lappert* an. Zur Darstellung wird eine Lösung des Komplexes (1 Mol) in Chloroform oder Xylol mit dem jeweiligen Alkohol (3 Mol) und Pyridin (2 Mol) ca. 10 h am Rückfluß gekocht und nach Abtrennung des Pyridinhydrochlorids das Alkylborat durch Destillation isoliert. Die Ausbeuten an reiner Verbindung lagen zwischen 60 und 96%. Neu hergestellt wurden folgende Ester: R = $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{C}_2$, Kp 92/8 mm, R = $\text{CH}_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2$, 173/9 mm, R = CICH_2CH_2 , 95/0,5 mm (Zers.). (Chem. a. Ind. 1952, 53). —Ma. (451)

Die Verwendung von Jod-Ag-Trifluoracetat und Brom-Ag-Trifluoracetat als Halogenierungsmittel beschreiben *R. N. Haszeldine* und *A. G. Sharpe*. Jod und Ag-Trifluoracetat bilden in Nitrobenzol nach den Gleichungen a) und b), je nach dem Mengenverhältnis, Trifluoracetylhypojodit, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{J}$, oder einen Komplex, dem wahrscheinlich die Zusammensetzung $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Ag J}$ zukommt. Ersteres wirkt infolge seines Gehaltes an „positivem“ Jod auf aromatische Verbindungen stark jodierend. Die Jodierung verläuft bei höherer Temperatur rasch und ist in verschiedener Hinsicht der Jod-Ag-Perchlorat-Mischung überlegen. Es wurden dargestellt: Jodbenzol, p-Dijodbenzol, p-Chlorjodbenzol, p-Jodtoluol, 2,5-Dijodthiophen, p-Jodanilin und p-Jodanisol.



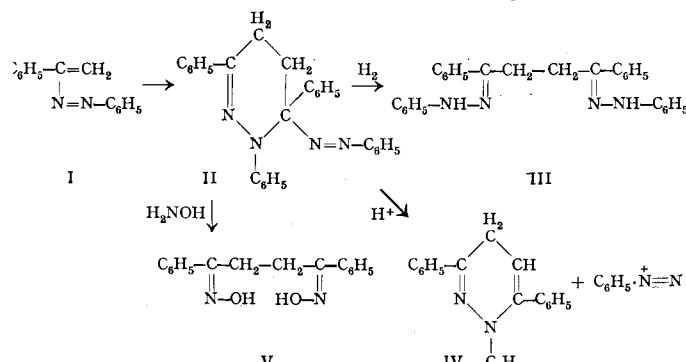
Analog stellt die Mischung von Brom und Ag-Trifluoracetat in Lösung ein gutes Bromierungsmittel dar. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 993). —Ma. (452)

Natriumperborat als Oxydationsmittel für organische Verbindungen untersuchten *S. M. Mehta* und *M. V. Vakilwala*. Es gelang, Anilin und eine Anzahl seiner p-Substitutionsprodukte mit Na-Perborat und Essigsäure als Lösungsmittel in die entspr. Azo-Verbindungen bei 40 bis 50° überzuführen. Die Ausbeuten lagen zwischen 20 und 50%. Aus p-Bromanilin, p-Chloranilin, p-Toluidin, p-Nitranilin und p-Aminobenzoësäure wurden 4,4'-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 358 [1951].

Dibromazobenzol, 4,4'-Dichlorazobenzol, 4,4'-Azotoluol, 4,4'-Dinitroazobenzol bzw. Azobenzol-4,4'-Dicarbonsäure erhalten. Die Ausbeuten lagen allgemein höher als die mit H_2O_2 -Essigsäure erzielbaren. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 563 [1952]). —Ma. (466)

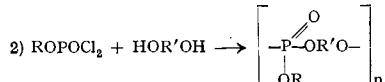
Als Kondensationsprodukt von Phenylhydrazin und α -Halogen-acetophenonen entsteht ein gelbes, kristallisiertes Pyridazin, Fp 137°. Seine chemischen Eigenschaften, UV- und UR-Spektren sowie die Röntgenstruktur wurden von D. Y. Curtin und E. W. Tristam untersucht. Sie bewiesen, daß es aus zwei Molekülen I (Dien-Synthese!) zusammengetretenes 6-Phenylazo-1,3,6-triphenyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin (II) ist (Ausbeute maximal 78%). Das kryoskopisch in Benzol und Diphenylamin gemessene Mol.-Gew. beträgt 387 ± 9 bzw. 393 ± 20 (ber. für $C_{28}H_{24}N_4$, 416). Die Verbindung existiert in zwei polymorphen Formen, gelben Nadeln, Fp 137/38° und roten Plättchen, Fp 123/36°. Bei der katalytischen Hydrierung mit Adams-Katalysator unter milden Bedingungen (30 h, 4 Atü) entsteht fast quantitativ Diphenacyl-bisphenylhydrazon (III) (Fp 180/85° (Zers.)). Bei der Einwirkung von Säure wird das Kondensationsprodukt II zu 1,3,6-Triphenyl-1,4-dihdropyridazin (IV) (Fp 113,5/115,5°) und Benzoldiazonium-Ion gespalten. Mit Hydroxylamin-HCl und Natriumacetat in wäßrigem Alkohol entstehen 90% Diphenacyldioxim (V) (Fp 207/08°). Alle diese Reaktionen sowie die Raumgruppe und die Dimensionen des Elementarepipsids zeigen, daß in



dem Kondensationsprodukt das 1,4-Diphenyl-butan-Gerüst enthalten, damit die Verbindung dimer, und daß sie ein substituierter Pyridazin-Ring ist. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 5238 [1950]). —J. (459)

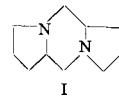
Die elektrolytische Darstellung gem.-Dinitroparaffine beschreibt C. T. Bahner. Bei der Elektrolyse konz. Lösungen sek. Nitroparaffine in wäßrigem Alkali in einer unterteilten Zelle und unter Verwendung einer Pt-Anode entstehen in guter Ausbeute gem.-Dinitroparaffine neben α -Dinitroparaffinen. Durch Zusatz von Nitrit konnte die Ausbeute an gem.-Dinitroparaffin gegenüber dem α -Dinitroparaffin gesteigert werden (Verhältnis 3:1). 2-Nitrobutan gab 2,2-Dinitrobutan (Ausbeute 70—80%) und 3,4-Dinitro-3,4-dimethylhexan (15—20%), 2-Nitropropan \rightarrow 2,2-Dinitropropan neben α -Dinitropropan, Nitrocyclohexan \rightarrow 1,1-Dinitrocyclohexan neben 1,1'-Dinitrodioleyethyl. gem.-Dinitroparaffine erhöhen die Cetanzahl von Dieseltreibstoffen. (Ind. Engng. Chem. 44, 317 [1952]). —Ma. (450)

Neue phosphor-haltige Harze, Phorylharze beschreiben H. R. Wright und H. Zenftman. Sie werden durch Umsetzung von Phenolen mit überschüssigem $POCl_3$ in Gegenwart von $CaCl_2$ als Katalysator, Isolierung des gebildeten Aryloxy-phosphoryl-dichlorids und dessen Umsetzung mit einem Diphenol erhalten:



Reaktion 2) findet in zwei Stufen statt: bei 140° entsteht als Hauptprodukt $HOR'PO(OH)Cl$, oberhalb 170° tritt in Gegenwart von metallischem Zinn die eigentliche Polykondensation ein. Als Monophenole wurden hauptsächlich o-Phenylphenol, p-Phenylphenol und p-Octylphenol verwendet, als zweiwertiges Hydrochinon. Die Harze sind klare, farblose, glänzende, glasartige Massen; Erweichungspunkt 100—120°; n 1,55—1,625; Mol.-Gew. bis 15000. Sie sind unlöslich in Wasser, Alkohol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, löslich in Äthylendichlorid und Mischungen von Alkoholen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, bei Raumtemperatur sehr beständig gegen Mineralsäuren und zeigen gegenüber Glas und Metallen hohes Adhäsionsvermögen. (Chem. a. Ind. 1952, 244). —Ma. (458)

Die Synthese einer neuen N-haltigen heterocyclischen Verbindung, Decahydrodipyrrolo [a, d]-pyrazin, beschreibt E. Segel. Bei der katalytischen Hydrierung von Pyroglutaminsäure-butylester unter Druck bei 250°, in Gegenwart von Cu-Chromit-Kontakt nach Adkins entsteht neben N-Butyl-2-oxymethylpyrrolidin Decahydrodipyrrolo[a, d]-pyrazin (I), $C_{10}H_{18}N_2$, farbl. Kristalle, Fp 84,0—84,5° (Ausbeute 27%). Intermediär bildet sich hierbei

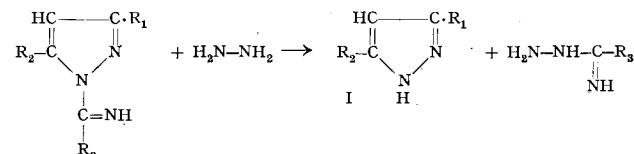


I

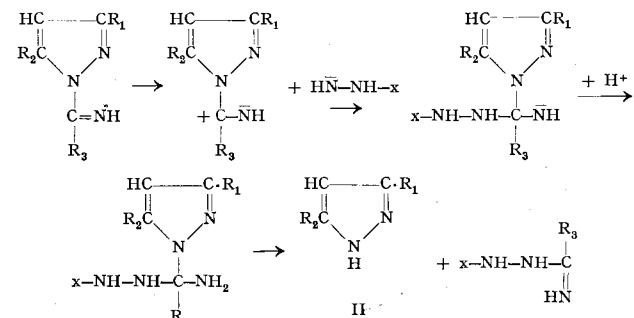
anscheinend 2-Oxymethylpyrrolidin, dessen Alkohol-Gruppe unter den Bedingungen der Reaktion mit dem Amino-N einer weiteren Molekel das I-Ringsystem bildet (reduktive Cyclisierung). Geht man von 5-Oxymethyl-2-pyrrolidon aus, so erhält man I in quantitativer Ausbeute. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 851 [1952]). —Ma. (464)

Eine vorteilhafte Methode zur Überführung aromatischer Nitrile in Thioamide geben A. E. S. Fairfull, J. L. Lowe und D. A. Peak an. Die Anlagerung von H_2S an die Nitril-Gruppe tritt bei aromatischen Aminen in Pyridin-Lösung und in Gegenwart einer starken Base, wie z. B. Triethylamin, bei Raumtemperatur auf-fallend leicht ein. Das Nitril wird in Pyridin gelöst, ein Mol Triethylamin zugesetzt und trockener H_2S 2—4 h durch die Lösung geleitet. Die Ausbeuten sind sehr gut, die anfallenden Thioamide häufig bereits sehr rein. Die Methode ist auch auf Cyanide vom Typus der Cyanamide, Aminomethylcyanide und Azomethylcyanide anwendbar und eignet sich ferner zur Thiohydrolyse von S-Alkylisothioharnstoffen, S-Alkyl-isodithiobiuret-Derivaten und S-Alkyl-isothiocarbazonen zu den entspr. Thioharnstoff-, Dithiobiuret- und Thiosemicarbazon-Verbindungen. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 742). —Ma. (465)

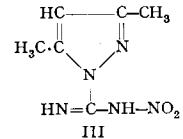
Substituierte Guanidine stellten F. L. Scott, M. T. Kennedy und J. Reilly dar. Das Verfahren beruht auf der glatten Hydrazinolyse von 1-Formimino-pyrazolen nach Schema I. Eine vorherige Öffnung des Pyrazol-Ringes konnte ausgeschlossen werden.



Der Mechanismus ist eine protolytische Kondensation, die auf dem Angriff des substituierten Hydrazins auf das Carbenium-ion beruht:



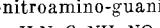
Je elektrophiler dieses Kohlenstoffatom ist, desto leichter findet die Addition statt. So gibt das 3,5-Dimethyl-1-nitro-carbamyl-pyrazol (III) — der erste Vertreter dieser Klasse — 3,5-Dimethyl-pyrazol und,



III

mit Hydrazinhydrat Nitroamino-guanidin $RHN-NH-C(NH-NO_2)-NH_2$; $R=H$

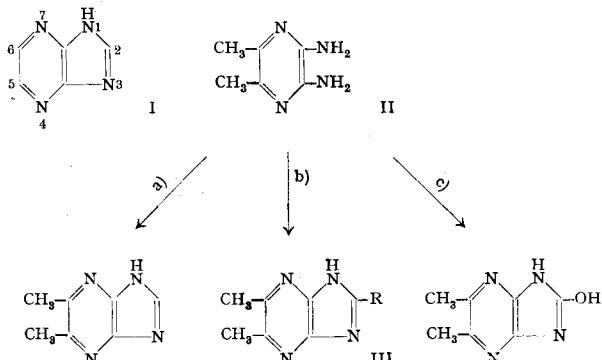
mit Phenylhydrazin 4-Phenyl-1-nitroamino-guanidin $R=C_6H_5$



mit Ammoniak Nitro-guanidin NH

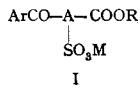
Dieser glatten und leichten Hydrazin-Spaltung der 1-Formimino-pyrazole scheint demnach ein großer synthetischer Wert zur Darstellung solcher substituierter Aminoguanidine zuzukommen. (Nature [London] 169, 72 [1952]). —J. (442)

Die Synthese von Imidazo[b]pyrazinen, einer Verbindungsklasse mit einem neuen Ringsystem, beschreiben *E. Schipper* und *A. R. Day*. Imidazo[b]pyrazin (I) enthält die Imidazol-Hälfte der Purine und den Pyrazin-Ring der Pteridine. Die Verbindungen sind farblos und meist hervorragend wasserlöslich. Sie werden dargestellt z. B. aus 2,3-Diamino-5,6-dimethylpyrazin (II) durch a) Erwärmen mit Orthoameisensäure-äthylester auf 140 bis 145°, b) Erhitzen mit Säurechloriden in Xylo oder c) Schmelzen mit Harnstoff bei 160 bis 200°.



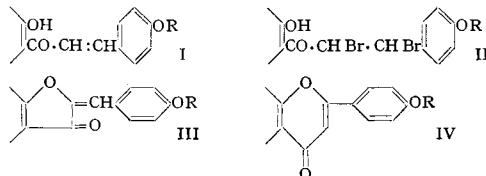
Neue Verbindungen: III, R = H, Fp 209° (Ausbeute 52%); R = CH_3 , Fp 259° (65%); R = C_2H_5 , Fp 256° (71%); R = $n\text{-C}_3\text{H}_7$, Fp 227° (42%); R = $n\text{-C}_4\text{H}_9$, Fp 186° (54%); R = C_6H_5 , Fp 310° (53%); R = OH, Fp 418° (59%). Die Verbindungen zeigen starke UV-Absorption zwischen 290 und 320 μm . (J. Amer. Chem. Soc. 74, 350 [1952]). —Ma. (392)

Substituierte Aroyl-sulfopropionsäure-alkylester, neue oberflächenaktive Verbindungen, untersuchten *G. W. Hedrick*, *W. M. Linfield* und *J. T. Eaton*. Sie werden durch Acylierung geeigneter aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Maleinsäureanhydrid nach Friedel-Crafts, Veresterung der gebildeten Aroylacyralsäuren und anschließende Behandlung mit Alkalabisulfit erhalten (I, Ar = substituierte Arylgruppe, A = Äthylen-Gruppe, R = Alkyl- oder substituierte Alkyl-Gruppe, M = Alkalimetall). Durch geeignete



Wahl der einzelnen Substituenten kann die Oberflächenaktivität in weiten Grenzen variiert werden. Die neuen Substanzen eignen sich besonders als Netz- und Textilhilfsmittel. (Ind. Engng. Chem. 44, 314 [1952]). —Ma. (449)

Einen Weg zur Synthese von Flavonen aus 2-Benzyliden-cumaranonen geben *D. M. Fitzgerald*, *E. M. Philbin* und *T. S. Wheeler*. Aus o-Oxyphenyl-p-alkoxystyryl-ketonen (I) erhaltene Dibromchalcone (II) geben mit heißer alkoholischer KOH 2-(p-Methoxybenzyliden)-cumaranon-(3)-Derivate (III), bei denen

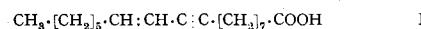


mit alkoholischem KCN eine Ringerweiterung zu 4'-Alkoxyflavonen IV eintritt. IV wurden von *Hutchins* und *Wheeler* schon früher durch direkte Einwirkung von alkoholischem KCN auf II erhalten, d. h. Stufe III ist bei dieser Umwandlung nur Zwischenstufe. III (R = CH_3) gab z. B. in 68 proz. Ausbeute IV (R = CH_3). (Chem. a. Ind. 1952, 130). —Ma. (467)

Ein Verfahren zur Reinigung von Benzin mit Formaldehyd an Stelle von Schwefelsäure wurde von *E. Arundale* in den *Esso*-Laboratorien entwickelt. Zur Entfernung harzbildender Bestandteile des Benzens kann an Stelle von Schwefelsäure Formaldehyd dienen. Er bildet mit verschiedenen Olefinen Kondensationsprodukte, deren genaue Konstitution noch ungeklärt ist. Je nach Temperatur, Druck und Katalysatoren verlaufen die Reaktionen wenigstens teilweise selektiv. Diolefine und verzweigtkettige Olefine kondensieren sich leichter als geradkettige Monoolefine. Weiterhin reagiert Formaldehyd mit Mercaptanen und Thiophen

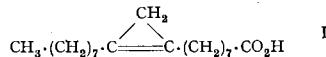
unter Bildung flüchtiger Produkte, die als hochsiedende Fraktion entfernt werden können. Das Verfahren gibt geringere Verluste hinsichtlich Octanzahl und Material und führt zu einem sauberer verbrennenden Produkt, als durch Schwefelsäure-Behandlung möglich ist. (Chem. Engng. News 30, 520 [1952]). —Ma. (457)

Die Konstitution der Ximenynsäure, einer natürlich vorkommenden Fettsäure mit einer Acetylen-Bindung, wurde von *S. P. Lighthelm*, *H. M. Schwartz* und *M. M. von Holdt* aufgeklärt. Aus den Kernölen von drei in Südafrika vorkommenden *Ximenia*-Arten wurde eine Säure isoliert, *Ximenynsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$, der auf Grund des Verhaltens bei der K-Permanganat-Oxydation, des UV-Absorptionspektrums, und der Ozonisation (Bildung von n-Heptanal und Azelainsäure) die Konstitution



I, Heptadecen-(10)-in-1-carbonsäure, zukommt. Erhitzen der Säure oder ihres Methylesters (Kp 148°/0.2 mm) mit KOH in Glykol auf 180–190° bewirkt das Auftreten eines UV-Spektrums, das für Triencarbonsäuren mit konjugierten Doppelbindungen charakteristisch ist. Der I-Methylester erleidet an der Luft rasch Autoxydation, während sie bei der Säure langsamer eintritt. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 1088). —Ma. (453)

Die Konstitution von Stereulsäure, einer natürlich vorkommenden, einen Cyclopropen-Ring enthaltenden Fettsäure, wurde aufgeklärt (J. R. Nunn). Stereulsäure (I) findet sich in den Kernen der Samen von *Sterculia foetida* und ist die Ursache für die thermische Polymerisation des aus den Samen zu gewinnenden Öls. Die Annahme der Konstitution einer 12-Methyloktadekadien-(9,11)-säure (Hilditch u. Mitarb.) ist mit dem UV-Spektrum nicht vereinbar. Das Verhalten bei der katalytischen Hydrierung, wo bei mit Pd/CaCO_3 Dihydrostereulsäure, mit Pt-Kontakt (Adams)

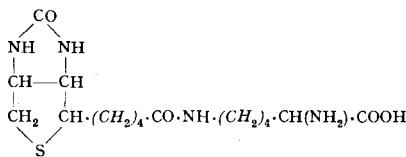


eine Mischung aus n-Nonandekansäure und zwei methyl-substituierte Oktadekansäuren entstanden, sowie die Ergebnisse des Ozon-Abbaus lassen auf die Konstitution einer ω -(2-n-Oktylcyclopropen-1-yl)oktansäure schließen. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid gab Stereulyalkohol, der die gleichen Abbaureaktionen wie die Säure zeigte. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 313). —Ma. (463)

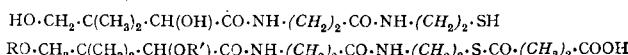
Die Isolierung von 3-Indolylacetonitril, einem natürlich vorkommenden Pflanzenwuchsstoff, gelang *E. R. H. Jones*, *H. B. Hembest*, *G. F. Smith* und *J. A. Bentley*. Abgesehen von der Isolierung der 3-Indolylsäure und ihres Äthylesters aus Samen war bisher aus wachsendem Pflanzenmaterial kein Wuchsstoff isoliert worden. Extraktion von Kohl (500 kg) mit CCl_4 bei 0 bis -2° lieferte neutrale Fraktionen (0,915 g), die wesentlich aktiver als Heteroauxin waren, und aus denen nach Reinigung über ein Pikrat (Fp 124 bis 130°) eine Substanz von Fp 34,5 bis 36,0° erhalten und als 3-Indolylacetonitril (I) identifiziert wurde. I ist im *Avena*-Test (gerades Längenwachstum) wirksamer als 3-Indolylsäure. Es wurde gezeigt, daß die Aktivität des Nitrils nicht auf einer Bildung der freien Säure beruht. Nitril und Säure verhalten sich in verschiedenen Wachstumstesten verschiedenartig. Vorläufige Untersuchungen haben gezeigt, daß auch andere Nitrile, z. B. 2,4-Dichlor-phenoxy-acetonitril, Substanzen von Wuchsstoffcharakter darstellen. (Nature [London] 169, 485 [1952]). —Ma. (455)

Eine neue Form von Vitamin B_{12} , deren Existenz auf Grund der bedeutend überhöhten B_{12} -Werte von Ratten-Faeces in einigen mikrobiologischen B_{12} -Testen gegenüber dem Ratten-Test von verschiedenen Seiten vermutet wurde, konnte jetzt von *Lewis*, *Tappan* und *Elvehjem* in roten Kristallen isoliert werden. Die wässrige Lösung ist mehr orange gefärbt als diejenige von B_{12} und hat deshalb ein anderes Absorptions-Spektrum. Auch der R_f -Wert in verschiedenen Medien unterscheidet sich von dem des B_{12} . Die neue B_{12} -Form ist biologisch aktiv bei *Lactobacillus leichmannii* und bei Hühnchen, inaktiv bei Ratten. Vielleicht ist sie eine für Schafe spezifische Form des Vitamins. Die Isolierung wurde erleichtert, nachdem erkannt wurde, daß Erhöhung der Co^{2+} -Menge in der Diät den Gehalt in den Faeces der Ratten erheblich steigert. Eine Identität mit B_{12m} aus Taubenmist (*Wijmenga*) konnte nicht entschieden werden. (J. biol. Chemistry 194, 539 [1952]). —Mö. (447)

Konstitution des Biocytins. Periodisches Auftreten gleichlanger $(CH_2)_n$ -Ketten in verschiedenen biologischen Wirkstoffen. Biocytin, das einzige bisher kristallisiert vorliegende Biotin-Konjugat¹⁾, ist identisch mit ϵ -N-Biotinyl-L-lysin, wie Wright, Cresson, Skeggs, Peck, Wolf, Wood, Valiant und Folkers durch Synthese bewiesen. Die Konstitutionsformel:



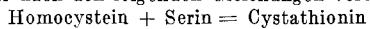
zeigt als Merkwürdigkeit die 2 fache Wiederholung von 4 linear angeordneten CH_2 -Gruppen, verbunden über eine $\text{CO} \cdot \text{NH}$ -Gruppe, wie sie für die peptidische Verknüpfung von Aminosäuren charakteristisch ist. — Ähnliche Periodizitäten sind dem Referenten auch beim Pantethein (*Lactobacillus bulgaricus*-Faktor²⁾) bzw. Coenzym A und ganz kürzlich noch ausgeprägter beim Succinyl-Coenzym A³⁾ aufgefallen:



Hier handelt es sich um das periodische Auftreten von 2 CH_2 -Gruppen, im ersten Fall um ein 2 maliges, im anderen sogar um ein 3 maliges. Beim Pantethein erfolgt die Verknüpfung nicht nur der $(CH_2)_2$ -Ketten untereinander, sondern auch die der einen mit dem Rest der Molekel über die $\text{CO} \cdot \text{NH}$ -Gruppe. Im Succinyl-Coenzym A ist die dritte $(CH_2)_2$ -Kette jedoch durch die

O
 $\text{--S}=\text{C}=\text{O}$ -Gruppierung angeschlossen. Ob diese Merkwürdigkeiten nur zufällig sind, oder ob hierin eine biologisch-chemische Bedeutung zutage tritt, ist bisher noch nicht diskutiert worden. (Science [New York] 174, 635 [1951]). — Mö. (393)

Pyridoxalphosphat als einziges Coenzym bei der enzymatischen Schwefel-Übertragung. Durch Abtrennung der beiden Enzyme, die die Umwandlung von Homocystein in Cystein durch Rattenleber nach den folgenden Gleichungen verursachen:



Cystathionin = Cystein + α -Ketobuttersäure + Ammoniak war es Binkley, Christensen und Jensen möglich, im Pyridoxalphosphat das Coferment sowohl für die aufbauende, als auch für die abbauende Reaktion zu erkennen. Pyridoxaminphosphat ist unwirksam oder hemmt sogar. Die früher als mögliche Vorstufe des spaltenden Coenzymes angesehene Folinsäure (Binkley, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2809 [1950]) zeigt nur in hoher Konzentration Wirkung, die offenbar von sekundärer oder unspezifischer Natur ist. Die Beteiligung von Vitamin B_6 bei der S-Übertragung erscheint ganz analog der Rolle, die es beim Aufbau von Tryptophan aus Indol und Serin (J. biol. Chemistry 165, 731 [1946]) und bei seinem Abbau zu Indol, Brenztraubensäure und Ammoniak (J. biol. Chemistry 170, 313 [1947]) spielt. Bei weiteren ähnlichen Reaktionen, etwa bei der Bildung von Thyroxin oder von Mercaptursäuren, wird deshalb ebenfalls B_6 als Coferment vermutet. (J. biol. Chemistry 194, 109 [1952]). — Mö. (444)

Ein Enzym, das Nitroäthan zu Acetaldehyd, salpetriger Säure und Wasserstoffperoxyd oxydert, wurde von Little in *Neurospora* gefunden und nach Extraktion etwa 25 fach angereichert. Das Enzym wirkt auch anaerob mit Methylenblau als Wasserstoff-Akzeptor. Es wird durch Cyanid, Azid und Hydroxylamin (bis 0,01 m) nicht gehemmt. Nur Zellen, die in Nitrat-Medium, nicht solche, die in Anwesenheit von NH_4^+ oder Aminosäuren kultiviert worden sind, enthalten das Enzym. Dementsprechend sind auch Mutanten, die Nitrat oder Nitrit als N-Quelle nicht zu verwerthen vermögen, unfähig, Nitroäthan zu oxydieren. (J. biol. Chemistry 193, 347 [1951]). — Mö. (378)

Enzymatischer Abbau von L-Histidin unter direkter Bildung von L-Glutaminsäure wurde jetzt von Tabor und Hayaishi aufgefunden, und zwar bei Verwendung von zellfreien Extrakten aus *Bacillus fluorescens* (adaptatiert an Histidin). Mit tierischen Enzympräparaten war bisher nur D,L-Formylisoglutamin, D,L-isoglutamin, Urokansäure oder ein Produkt erhalten worden, das erst nach saurer Hydrolyse L-Glutaminsäure und Ameisensäure liefert. L-Glutaminsäure wurde in 74 proz. Ausbeute aus dem Enzymansatz isoliert. (J. biol. Chemistry 194, 171 [1952]). — Mö. (445)

¹⁾ s. diese Ztschr. 62, 420 [1950].

²⁾ s. diese Ztschr. 63, 101, 176 [1951].

³⁾ s. diese Ztschr. 64, 171 [1952].

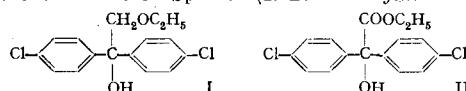
Chitin-spaltende Bakterien wurden erstmalig von Veldkamp aus gejauchter Ackererde isoliert. Eines davon steht den Diphtheriebakterien nahe (*Corynebacterium*). In den Kulturflüssigkeiten größerer, geschüttelter Ansätze ließen sich papierchromatographisch N-Acetylglucosamin und Glucosamin, ferner NH_3 und Essigsäure, nicht aber Glucose nachweisen. Die Ausbenten der Spaltprodukte können gesteigert werden, wenn man junge Kulturen nach Ausschalten des Wachstums (durch Temperaturerhöhung auf 45°, oder unter anaeroben Bedingungen bei der normalen Temperatur von 30°) weiterbebrütet. — Chitin-spaltende Fermente sind bisher nur in der Weinbergschnecke und in einigen Schimmelpilzen gefunden worden. (Nature [London] 169, 500 [1952]). — Mö. (443)

Tyrosin wird trotz Eigensynthese von *Streptococcus faecalis* als Wuchsstoff benötigt, fand MacLeod. Die Ersetzbarkeit von Tyrosin durch Pyridoxal beim Wachstum dieses Bakteriums ist bekannt. Werden aber im Wuchsstoff-Versuch Pyridoxal und Tyrosin kombiniert, so ist bei optimaler Pyridoxal-Konzentration nach Zusatz bereits kleiner Konzentrationen Tyrosin kein Wachstum zu beobachten. Steigende Mengen Tyrosin ergeben dann fast die gleiche Wachstumskurve wie in Abwesenheit von Pyridoxal. Tyrosin wird also zum Wachstum unbedingt benötigt, obwohl die Möglichkeit zu seiner Synthese besteht. Man muß also eine Hemmung der Tyrosin-Synthese durch Tyrosin selbst annehmen. Nachdem MacLeod zufällig die Zerstörung auch größerer Tyrosin-Mengen in älteren B_6 -haltigen Kulturen von *Sc. faecalis* gefunden hatte, lag es nahe, den Mechanismus des paradoxen Phänomens in einer Konkurrenz zwischen Auf- und Abbau des Tyrosins (zwischen Transaminase und Tyrosin-decarboxylase) zu sehen. Tatsächlich sind alle Bedingungen bei den Versuchen für die Bildung der Tyrosin-Decarboxylase günstig. Insbes. wird klar, warum gerade Tyrosin selbst hemmend wirkt, da Tyrosin-Decarboxylase ein adaptatives Ferment ist, das nur in Anwesenheit seines Substrats gebildet wird. (Arch. Biochem. Biophys. 33, 465 [1951]). — Mö. (377)

Eine Neurospora-Mutante, die Ameisensäure oder Formaldehyd zum Wachstum benötigt, entdeckten Harrold und Fling. In ihr scheint der „ C_1 -Stoffwechsel“ an irgend einer Stelle blockiert zu sein; denn Ameisensäure (bzw. Formaldehyd)-ersetzend oder -sparend können Substanzen wirken, bei deren Synthese der Einbau eines C-Atoms erfolgen muß, oder solche, die diese Synthesen vermitteln. Als aktiv erwiesen sich, Glycin, Cholin, Methionin, Histidin und Adenin (u. U. in best. Kombinationen), nicht jedoch Vitamin B_{12} , Folsäure, Betain, Dimethylthethin, Sarkosin, Methanol, Essigsäure, Brenztraubensäure u. a. (J. biol. Chemistry 194, 399 [1952]). — Mö. (446)

Die Bildung von Bernsteinsäure durch das photosynthetisierende grüne Schwefelbakterium *Chlorobium thiosulfatophilum* wurde von Larsen entdeckt. Ruhende, in Thiosulfat gezüchtete Zellen vermögen aus Propionsäure am Licht und in Gegenwart von CO_2 Bernsteinsäure zu bilden. Die Reaktion verläuft möglicherweise unter direkter CO_2 -Fixierung, stellt also die Umkehrung der direkten Decarboxylierung der Bernsteinsäure dar, die von Delwiche¹⁾ kürzlich bei Propionsäure-Bakterien wahrscheinlich gemacht wurde: $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Da das Gleichgewicht dieser Reaktion praktisch vollständig auf der Seite der Abbau-Produkte liegt, wird es verständlich, wenn die Synthese nur in Gegenwart von Licht eintritt, d. h. durch Kopplung mit einer Energie-liefernden Photo-Reaktion. (J. biol. Chemistry 193, 167 [1951]). — Mö. (379)

Neue selektive Akarizide aus der Gruppe der Di-(p-chlorphenyl)-carbinole wurden bei der J.R. Geigy A.-G. entwickelt (Acarus-Milbe). Während Dihlor-diphenyltrichloräthan keine akariziden Wirkungen zeigt, besitzen verschiedene chemisch nahe verwandte Substanzen eine ausgezeichnete, fast selektive akarizide Aktivität. 1-Äthoxy-methyl-1,1-di-(p-chlorphenyl)-carbinol (I) und 4,4'-Dichlorbenz-säure-äthylester (II) erwiesen sich in Laboratoriums- wie in Freilandversuchen mit roten Spinnen (z. B. *Tetranychus urticae* und



Metatetranychus ulmi) als Akarizide mit guter Direktwirkung auf alle Entwicklungsstadien. Beide Substanzen besitzen nahezu keine insektizide Wirkung, so daß keine Schädigung der Nützlichkeitsfauna eintritt. Die Wirkung findet nur durch Kontakt statt. I: weiße Kristalle, Fp 58—59°, $Kp_{0,06}$ 155—157°; II: blaßgelbliche, ölige Substanz, $Kp_{0,06}$ 141—142°; akute perorale Toxizität (DL 50) an Mäusen für I > 5000 mg/kg, für II 4850 mg/kg. (Experientia 8, 65 [1952]). — Ma. (448)

¹⁾ s. diese Ztschr. 62, 543 [1950].