

²³⁷Neptunium wurde aus natürlichen Vorkommen isoliert. Das Massenverhältnis von ²³⁷Np zu ²³⁸U in den Pechblende-Konzentrationen aus Belgisch-Kongo wurde dabei zu $1,8 \pm 0,4 \cdot 10^{-12}$ bestimmt. Das Neptunium entsteht vermutlich nach: ²³⁸U (n, 2n) ²³⁷U $\xrightarrow{\beta^-}$ ²³⁷Np. Nachdem im vergangenen Jahre bereits ²³⁷Pu in natürlichen Vorkommen gefunden war¹⁾, sind nunmehr diese Elemente nicht mehr zu den „künstlichen“ Elementen zu rechnen. (Nucl. Sci. Abstr. 6, 471 [1952]). —Bo. (706)

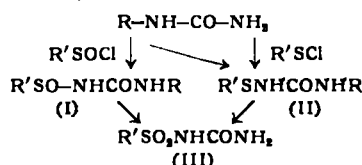
Der Niederschlag radioaktiven Materials aus Spaltprodukten wurde in Ottawa (Kanada) beobachtet. Die Substanz, die am 29. Jan. 1952 bemerkt wurde, stammte aus einer Explosion am 27. Jan. 1952. Am 7. Februar kam es zu einem neuen Niederschlag. Die dort nachgewiesene Substanz war einige Tage alt. Die Mengen konnten nur grob bestimmt werden; sie entsprachen etwa 1 Mikrogramm Radium je m². (Canad. J. Physics 30, 111 [1952]). —Bo. (707)

Ammonium-trijodid erhalten T. Karantassis und P. Sakellariadis durch Umsatz von Ammoniumjodid mit Aminosulfonsäure, wobei ferner Ammoniumsulfid und Ammoniumsulfat entstehen. Die Aminosulfonsäure wirkt dabei als Oxydationsmittel. Ammonium-trijodid löst sich in Benzol, Äther und Alkohol. In Wasser tritt Dissoziation unter Abspaltung von elementarem Jod ein: J₃NH₄ → J₂ + J NH₄. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 1952, 954). —Bo. (708)

Die Eigenschaften von ZrB₁₂, einer neu hergestellten Verbindung, beschreiben B. Post und F. W. Glaser. ZrB₁₂, das als ein feines schwarzes Pulver erhalten wurde, zeigt metallische Eigenschaften. An einem Preßkörper wurde die elektrische Leitfähigkeit zwischen -79° und + 84° C bestimmt. Die Härte von ZrB₁₂ beträgt nach der Rockwell A-Skala 92–92,5. (J. Metals [New York] 4, 631 [1952]). —Bo. (709)

Als Oxy-Adsorptions-Indikatoren bei der argentometrischen Bestimmung der Halogene oder des Silbers verwenden F. Sierra und J. Hernández Cañavate die Eisen(III)-Komplexe des Tolidins, Benzidins oder o-Dianisidins. Dadurch wird die Empfindlichkeit so weit gesteigert, daß noch n/5000-Lösungen Bromid oder n/10000 Jodid mit einem Fehler von weniger als 0,1 % titriert werden können. Die Indikatoren bilden an der Kristall-Oberfläche Mizellar-Komplexe, etwa der Struktur (AgJ)_nJ⁻ (Fe³⁺-Dianisidin), deren Farbe im Falle der Dianisidin-Verbindung grünlichblau ist. Wird am Endpunkt der Titration der Komplex durch überschüssige Silber-Ionen zerstört, werden die Eisen(III)-Ionen frei und oxydieren das gelöste Dianisidin zu einem intensiv roten Farbstoff, so daß die überstehende Lösung sich färbt. Die Titrationen sind in Gegenwart größerer Mengen Salpeter- oder Schwefelsäure möglich, da die Indikatoren auch gegen ca. 3 n-Säure stabil sind. Man setzt zu der Analysenlösung nacheinander verdünnte Säure, 1proz. alkoholisch-essigsäure o-Dianisidin-Lösung und 4proz. Eisen(III)-alaun-Lösung zu und titriert wie üblich bis zur Entfärbung des Niederschlages und der Rotfärbung der Lösung. Der Vorgang mit Benzidin (rosa → blau) und Tolidin (blau → grün) ist analog, die Empfindlichkeit ist etwas geringer. (Anales. Fis. Quim. 48 B, 451, 457 [1952]). —J. (670)

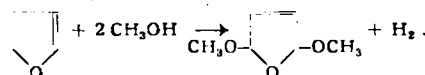
Sulfinylharnstoffe und Sulfonylharnstoffe konnte F. Kurzer herstellen. Während Sulfonylchloride hauptsächlich am Sauerstoff angreifend zu instabilen O-Sulfonylharnstoffen führen, substituieren Sulfinylchloride am Stickstoff. Dabei entstehen neben den zu erwartenden Sulfinylharnstoffen (I) durch Oxydo-Reduktion Sulfonylharnstoffe (II), die beide zu den bekannten N-Sulfonylharnstoffen (III) oxydiert werden, wodurch die Struktur



festgelegt ist. Mit Sulfonylchloriden entstehen ausschließlich die Sulfonylharnstoffe (II). Die Chloride der Schwefelsäuren ähneln in ihren Reaktionen also mehr den Carbonsäuren als den Sulfonsäuren. (Nature [London] 170, 167 [1952]). —J. (671)

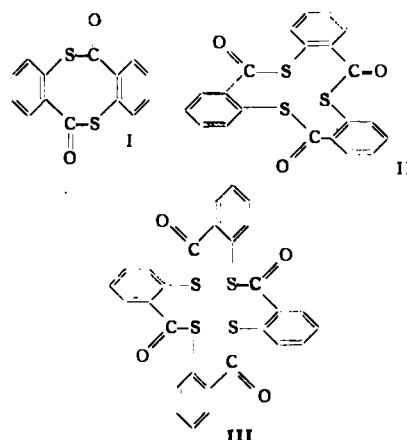
¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 53, 442 [1952].

Die elektrolytische Methylierung von Furan und seinen 2- und 5-Substitutionsprodukten und die nachfolgende Oxydation zu den entspr. 2,5-Dihydrofuranen ist eine Reaktion, die den Weg zu diesen sonst schwer zugänglichen und als Zwischenprodukte bei verschiedenen Synthesen wichtigen Stoffen öffnet. N. Clauson-Kaas und Mitarbeiter mischen das Furan mit einer methanolischen Lösung von Ammoniumbromid und elektrolysieren die Mischung. An der Kathode wird Wasserstoff und Ammoniak, an der Anode Brom gebildet. Dieses reagiert sofort mit dem Furan und Methanol zum Dimethoxy-dihydrofuran und Bromwasserstoff, der wiederum mit dem Ammoniak von der Kathode Ammonbromid zurückbildet. Die Netto-Gleichung des Vorganges ist also:



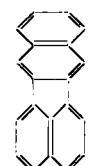
Die Ausbeuten betragen 75–80 %; das Produkt ist halogenfrei. Mit 2-Furocarbonsäure-methylester und anderen negativ substituierten Furanen entstehen unter den gleichen Bedingungen ebenfalls entspr. Dimethoxy-dihydrofuran-Derivate in guten Ausbeuten. (Acta Chem. Scand. 6, 531 [1952]). —J. (730)

Die Darstellung 12- und 16-gliedriger Schwefel-haltiger Ring-systeme beschreiben W. Baker, A. S. El-Nawawy und W. D. Ollis. Während bislang durch Entwässerung von Thiosalicylsäure nur das Dithiosalicylid (I) erhalten worden war, konnten nunmehr auch das Trithiosalicylid (II) und Tetrathiosalicylid (III) gewonnen werden. Die Ausbeuten hängen stark von den Bedingungen der Dehydratation ab. Bei der Einwirkung von P₂O₅ in Toluol oder Xylol wurden I, II (Fp 257–258°) und III (Fp 288–290°) in Ausbeuten



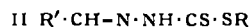
von 14–32, 0–15 bzw. 0–20 % gebildet. Die Verbindungen werden durch alkoholische Lauge zu Thiosalicylsäure hydrolysiert, während sie gegen Säureeinwirkung relativ beständig sind. Alle drei Verbindungen reagieren mit Benzylamin bei Siedetemperatur anomal unter Bildung von N,S-Dibenzyl-thiosalicylamid. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 3163). —Ma. (721)

Die Isolierung von 11,12-Benzfluoranthren, einer neuen Komponente des Steinkohlenteers, teilt A. S. Harris mit. Aus einer durch Feinfraktionierung des neutralen Anteils eines Teerdestillats erhaltenen Fraktion (Kp. 269–279°) wurde bei der Kristallisation aus Äther eine gelbe Substanz erhalten, die bei der Reinigung über das 1,3,5-Trinitrobenzol-Derivat und Umkristallisation aus Benzol in Form blaßgelber Nadeln (Fp 216–217°) der Zusammensetzung C₂₀H₁₂ anfiel. Die Verbindung stellt 11,12-Benzfluoranthren (I) dar, wie durch Vergleich mit synthetischem Material bewiesen wurde. Sie ist anscheinend mit einer, kürzlich von O. Kruber und R. Oberkobusch aus Steinkohlenteer isolierten Substanz (Fp 216°) identisch. (Chem. Ber. 85, 433 [1952]). (Nature [London] 170, 461 [1952]). —Ma. (720)



Eine neue Gruppe von Zucker-Verbindungen, Derivate der Dithio-carbalkoxy-hydrazine, beschreibt R. Hull. Dithio-carbomethoxy-hydrazin, Methyl-dithiocarbazonat (I, R = CH₃) oder der entspr. Äthylester (I, R = C₂H₅) geben bei kurzem Erhitzen mit Zuckern in wäßrig-alkoholischer Lösung meist kristallisierte, farblose Verbindungen der Konstitution II (R = CH₃ oder C₂H₅), die zur Charakterisierung der Zucker dienen können. Mit

dem Isopropylester werden nur ölige Derivate erhalten. Methyl-ester-Derivat der D-Glucose: Fp 120—121°, D-Galactose: Fp 105°, L-Arabinose: Fp 163—164° (Zers.), Lactose: Fp 165—166°, Äthylester-Derivat der D-Glucose: Fp 89,5—90,5°, D-Galactose: Fp 141—142°. Mit D-Glucosamin und D-Fructose nimmt die



Kondensation einen anomalen Verlauf. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 2959). —Ma. (722)

Die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie zur Trennung und Identifizierung flüchtiger Basen beschreibt A. T. James. Er verwendet Kolonnen mit flüssigem Paraffin als stationärer Phase bei 100°. Die Amine von C₁ bis C₇ können in Mengen zwischen 0,3 und 10-μ-Aquivalenten vollständig getrennt werden, und in Fällen, in denen prim., sek. und tert. Amine sich überlappen, gelingt die Trennung durch nochmalige Chromatographie mit „Lubrol MO“, einem Polyäthylenoxyd-Fettalkohol-Kondensationsprodukt als flüssiger Phase. In einem solchen polaren Medium sind die Unterschiede der Basizität die Ursache der Retentions-Volumina, für die eine geradlinige logarithmische Beziehung zu der Länge der C-Kette in den Aminen jeder homologen Serie besteht:

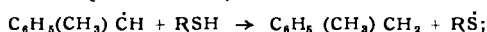
Retentionsvolumen des Amins

Retentionsvolumen des Äthylamins

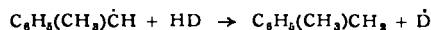
Somit sind Voraussagen für das Verhalten unbekannter Amine möglich. Die Neigung der Kurven nimmt ab in der Reihenfolge tertiäres Amin > sekundäres Amin > primäres Amin. Wie die aliphatischen Amine lassen sich auch Pyridin-Homologe durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie an flüssigem Paraffin trennen. (Biochem. J. 51, VIII [1952]). —J. (731)

Die Chromatographie von Stereoisomeren mit „angepaßten“ Adsorbentien geht zurück auf eine Anregung von L. Pauling (Chem. Engng. News 27, 913 [1949]). R. Curti und U. Colombo gelang nun die Trennung der optischen Antipoden von Camphersulfonsäure und Mandelsäure unter Verwendung spezifischen Silicagels. Dieses wird dargestellt, indem 30 ml Natriumsilicat-Lösung (d = 1,4), in dem 2 g des einen Stereoisomeren gelöst sind, mit Säure auf pH 4 gebracht und mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt werden. Das ausgefallene Gel wird mit Äther extrahiert, bis keine optische Aktivität im Eluat mehr nachweisbar ist. Dann wird das zu trennende Racemat der Verbindung, auf die das Silicagel „zugeschneidert“ ist, aufgegeben und chromatographiert. Die Trennung wird polarimetrisch verfolgt. Es zeigte sich, daß im Falle der Camphersulfonsäure eine maximale Anreicherung von 30 %, bei der Mandelsäure eine von 10 % in einem Arbeitsgang erreicht werden konnte. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 3961 [1952]). —J. (676)

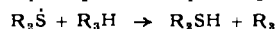
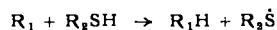
Thiole können Wasserstoff-Überträger sein, wie A. F. Bickel und E. C. Kooijman fanden. Die glatte Bildung von Thiyl-Radikalen aus dem Thiol durch relativ inerte Radikale, wie das Methylbenzyl aus α,α'-Azoäthylbenzol, und die Rückbildung von Thiol, etwa durch Dihydroanthracen, verlaufen nach den Gleichungen



Für vier Mol entstandenes Äthylbenzol verschwindet nur ein Mol Thiol. Dieses wirkt also als reiner Wasserstoff-Überträger. Die Reaktionswärme der Summenreaktion



ist der Aktivierungsenergie sehr ähnlich, was nur bei Reaktionen, die mit den gleichen funktionellen Gruppen ablaufen, der Fall ist. Die Aktivierungsenergien der allgemeinen Reaktion

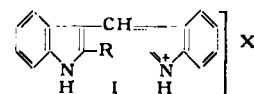


sind niedrig, daher können derartige Reaktionen bereits bei Zimmertemperatur reversibel sein. Sie können also eine wichtige Rolle bei biologischen Oxydations- und Reduktionsprozessen spielen. (Nature [London] 170, 211 [1952]). —J. (672)

Gewebe-Extrakte können aus organischen Chlor-Verbindungen Chlor-Ionen freimachen, wie H. G. Bray, W. V. Thorpe und D. K. Vallance mitteilen. Nach dem allgemeinen Schema $\text{R}-\text{SH} + \text{R}'-\text{Cl} \rightarrow \text{R}-\text{S}-\text{R}' + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ können an dieser Reaktion SH-Verbindungen beteiligt sein. Es wurden 29 Substanzen untersucht mit folgendem Ergebnis: Ist das Halogen direkt an den aromatischen Ring gebunden, wird Halogen durch Leber-Extrakte verschiedener Tiere nicht abgespalten. Aliphatische Chlor-Verbindungen werden dagegen leichter angegriffen. Chloralhydrate lassen sich nur schwer spalten, Trichloracetamid und Hexachloräthan dagegen leicht. Wird bereits in wäßriger Lösung Chlor abgespalten, ist die unter der Einwirkung der SH-Verbindungen

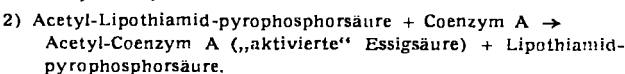
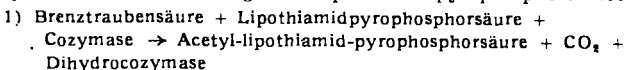
gebildete Menge Chlorid noch größer, z. B. beim Benzotrichlorid oder Benzylchlorid. Da die Wirkung der Gewebsextrakte durch Kochen nicht vermindert wird und die Reaktionen auch bei alieinigem Zusatz von SH-Verbindungen ähnlich verlaufen, wird geschlossen, daß es sich um einen unspezifischen Effekt handelt. (Biochem. J. 51, 193 [1952]). —J. (690)

Uroreseln ist ein rotes Pigment, das bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf das Tryptophan-Oxydationsprodukt Indol-3-aldehyd erhalten wird. Seine Summenformel ist C₁₇H₁₂N₂, woraus folgt, daß bei der Kondensation ein C-Atom verlorengeht in Form von Ameisensäure, die auch von J. Harley-Mason und J. D. Bu'Lock nachgewiesen wurde. Die Struktur des Uroreselns ist die eines Di-3-indolyl-methen-Salzes (I), die verglichen wurden mit den nach dem Verfahren von König



(J. prakt. Chem. 84, 194 [1911]) durch die Reaktion von Indol mit Orthoameisensäure-Ester synthetisierten Verbindungen. (Biochem. J. 51, 430 [1952]). —J. (689)

Lipothiamid-pyrophosphorsäure — ein Coenzym der oxydativen α-Ketosäure-Decarboxylierung. Die oxydative Decarboxylierung von α-Ketosäuren, insbes. von Brenztraubensäure, wird nicht nur durch Aneurinpyrophosphat, sondern auch durch die erst kürzlich entdeckte α-Liponsäure¹⁾ katalysiert. Es lag nahe, als eigentliches Coferment der α-Ketosäure-Oxydase eine chemische Verbindung der beiden Wirkstoffe zu einem höheren Wirkstoff (vom allgemeinen Typus der Cozymase z. B.) anzunehmen. Reed und DeBusk gelang es nun, eine B. coli-Mutante zu isolieren, bei der weder Aneurin(pyrophosphorsäure), noch α-Liponsäure oder die Kombination der beiden die Oxydation von α-Ketosäuren ermöglichen. Verschiedene Konjugate der α-Liponsäure, in welcher Form dieser Wirkstoff fast ausschließlich in der Natur vorkommt, sind aber dazu in der Lage. Diese ließen sich tatsächlich ersetzen durch Inkubate von Aneurin und α-Liponsäure mit B. coli (Wildstamm) oder mit Streptococcus lactis, besonders aber durch die Produkte der chemischen Reaktion von α-Liponsäurechlorid mit Aneurin, Aneurinmonophosphorsäure, Aneurinpyrophosphorsäure und sogar 2-Methyl-5-äthoxy-6-aminopyrimidin. Zwei dieser synthetischen Verbindungen, die also substituierte Säureamide darstellen, sind übrigens mit natürlichen Konjugaten identisch. Die Verbindung zwischen α-Liponsäure und Aneurin wurde Lipothiamid genannt. Daß aber nur Lipothiamid-pyrophosphorsäure — wie zu erwarten war — das eigentliche Koferment ist, zeigten Versuche mit Zellextrakten aus der benutzten Mutante. Reed und DeBusk glauben schließlich, daß die oxydative α-Ketosäuredecarboxylierung mit dem Coenzym A-System gekoppelt ist, indem eine zunächst entstehende (S?)-Acetyl-lipothiamid-pyrophosphorsäure in einem 2. Reaktionsschritt Coenzym A acetyliert unter Rückbildung von Lipothiamid-pyrophosphorsäure:



Damit würden manche, bisher gänzlich unverständliche alte Befunde erklärt werden können, z. B. die totale Verbrennung von Brenztraubensäure ohne das intermediäre Auftreten von Acetaldehyd oder freier Essigsäure. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 3457, 3964 [1952]). —Mö. (704)

α-Ketoglutarate-Oxydase aus tierischen Geweben in fast reiner Form gewannen Sanadi, Littlefield und Bock. Ein Präparat aus Schweineherzmuskel war elektrophoretisch und nach Messungen in der Ultrazentrifuge zu 90 % einheitlich. Auffallend ist besonders das sehr hohe Molekulargewicht von etwa 2 Millionen. Im Gegensatz zu Enzympräparaten aus Taubenbrustmuskel und Azotobacter vinelandii, die leicht Aneurin-pyrophosphorsäure abspalten, gehört das Enzym aus Schweineherz zu den nicht (oder nur äußerst schwer) dissoziierbaren; denn erst nach Behandeln mit Trichloressigsäure konnte etwa 1 Mol Aneurin-pyrophosphorsäure und mehrere Mole α-Liponsäure pro Mol Enzym freigelegt werden. Cozymase und Coenzym A waren nicht nachzuweisen. Ob der α-Liponsäure-Gehalt nach der Bestimmung durch Kidder mit Tetrahymena geleii (Standard D,L-thioctic acid) wirklich 4 Mole oder durch Gunsalus im Test auf Brenztraubensäure-Oxydase-Faktor sogar 6 Mole beträgt, bedarf wohl nach anderen Ergebnissen (s. oben) noch der Nachprüfung. (J. biol. Chemistry 197, 851 [1952]). —Mö. (705)

¹⁾ S. diese Ztschr. 64, 87, 171, 374 [1952].