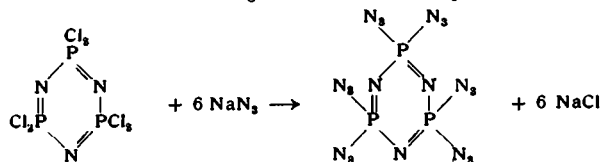


P_3N_{21} , das trimere Hexa-azid des Phosphornitrils (2,2,4,4,6,6-Hexa-azido-2,4,6-triphospho-1,3,5-triazin), erhielten in exothermer Reaktion Ch. Grundmann und R. Rätz durch Einwirkung von Natriumazid auf in Aceton gelöstes trimeres Phosphonitrilchlorid.



Das Reaktionsprodukt ist ein farbloses Öl, schwerer als Wasser. Es ist löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Die Substanz ist relativ stabil, z. B. läßt sich ein kleiner Tropfen auf einem Mikroschmelztisch ohne weiteres verdampfen, dagegen explodiert sie in einer offenen Flamme oder durch einen Hammerschlag unter Flammenerscheinung. Gegen Alkalien ist P_3N_{21} ziemlich stabil, hydrolysiert aber in saurer Lösung sehr schnell. Infolge der Empfindlichkeit waren Molekulargewichts- und Stickstoff-Bestimmungen nicht möglich. (Z. Naturforsch. 10b, 116 [1955]). —Mgl. (Rd 504)

Die Explosionsneigung von Aziden ist bei bestimmter Temperatur für dicke Kristalle erhöht. Erwärmt man ein Gemisch verschiedener Kristalldicken auf eine bestimmte Temperatur, so explodieren alle Kristalle bis zu einer „kritischen“ Größe, während kleinere sich nur langsam zersetzen. Einzelne Störungen im Kristallgefüge (z. B. durch Elektronen- oder Neutronenstrahlung) sind ohne Einfluß, vielmehr müssen Stellen von 10^{-5} – 10^{-3} cm Durchmesser angeregt werden, damit eine Explosion stattfindet. Bei der Explosionsauslösung durch energiereiche UV-Bestrahlung scheint eine „heiße“ Schicht von etwa 10^{-4} cm Dicke erforderlich zu sein. Bei Bleiazid beträgt die Detonationsgeschwindigkeit bei Plättchen von über 500 μ Dicke 5,5 km/sek., bei dünneren Plättchen weniger. Bei Detonationsversuchen von Silberazid mit UV zeigte sich u. a., daß die Lichterscheinung der Explosion selbst weitere Detonationen nicht auszulösen vermag. (Nature [London] 175, 631 [1955]). —Bo. (Rd 509)

Plutonium besitzt im festen Zustand 5 allotrope Modifikationen. Der elektrische Widerstand ist in allen Phasen sehr hoch, der der α -Phase größer als aller anderen metallischen Elemente bei Zimmertemperatur. Phasen: α : unterhalb 117 °C, d^{25} 19,8; β : 117 bis 220 °C, d^{25} 17,8; γ : 200–300 °C; δ : 300–475 °C, d^{25} 16,9; ϵ : 475–637 °C, d^{25} 16,4. Der lineare Ausdehnungskoeffizient bei der δ -Phase ist eigenartiger Weise negativ ($-21.10^{-1}/^\circ\text{C}$). Fp des Pu 637–5 °C. Feuchte Luft führt zu starker Korrosion. (Physik. Blätter 1955, 177). —Bo. (Rd 510)

Die Elektrophorese mit p_H -Gefälle nach A. Kolin erlaubt eine raschere und vollständigere Trennung einer Reihe von Eiweißstoffen, als sie durch normale Elektrophorese möglich ist. Die kolloidalen Teilchen wandern nur so weit, bis ihr isoelektrischer p_H -Wert mit dem p_H -Wert innerhalb der Zelle übereinstimmt, sie also keine Ladung mehr besitzen. Eine Trennung, die sonst Stunden in Anspruch nimmt, ist auf diese Weise oft in wenigen Minuten beendet. Getrennt wurden z. B. Kollagen, Hämoglobin, Cytochrom C und Katalase, sowie Gemische verschiedener Viren. Das p_H -Gefälle in der Zelle wird dadurch erzeugt, daß eine saure Pufferlösung, deren spez. Gew. durch Zuckerzusatz erhöht ist, den unteren Teil der U-förmigen Zelle ausfüllt, während in den beiden Schenkeln darüber eine spezifisch leichtere, alkalische Pufferlösung steht. Die zu trennende Suspension wird auf ein mittleres spezif. Gewicht eingestellt und zwischen die beiden Schichten eingeführt. (Chem. Engng. News 33, 1188 [1955]). —Bu. (Rd 507)

Beständige freie organische Radikale in fester Lösung bei Raumtemperatur erhielten D. Bijl und A. C. Rose-Unes. Eine Lösung von N,N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin in Chloroform wurde zu einer Lösung von durchsichtigem Methyl-methacrylat („Perspex“) in Chloroform gegeben, die Mischung auf eine Glasplatte gegossen, das Chloroform verdunstet und die entstandene dünne Folie 5 min mit UV-Licht einer Hochdruck-Quecksilberlampe bestrahlt. Im nun bräunlichen Film konnten durch paramagnetische Messungen freie Radikale nachgewiesen werden, die durch Photooxydation entstanden waren. Die gebildeten Radikale waren über einen Monat beständig, erst nach 10 Monaten waren sie nicht mehr nachweisbar. Ein entsprechender Versuch mit p-Phenylendiamin war gleichfalls erfolgreich. (Nature [London] 175, 82 [1955]). —Bo. (Rd 511)

Die Polymerisation von Methacrylsäure-methylester durch Bestrahlung mit Elektronen von hoher Energie (3 MeV) in Mikroskundenpulsen beschreibt T. G. Majury. Die Reaktion beginnt sofort nach der Bestrahlung, ihre Geschwindigkeit nimmt zunächst schnell, dann langsam ab. Wird eine gegebene Dosis von z. B. $1.5 \cdot 10^6$ Physik. Röntgen-Äquivalenten in 12 Pulsen ausgeteilt, entstehen nach 4 bzw. 40 h 0,8 % bzw. 4 % Polymerisat, während dieselbe addierte Dosis 1 % bzw. 5 % Polymerisat erzeugt: Die aktiven Produkte werden durch die nachfolgenden Pulse teilweise wieder zerstört. Die außerordentlich hohe Radikalkonzentration verursacht die geringen Ausbeuten, d. h. das leichte Rekombinieren der primären Produkte sowie den niederen Polymerisationsgrad. Deshalb erhöht die 10fache Dosis, $1.5 \cdot 10^6$ Physik. Röntgen-Äquivalente, die Ausbeute nur auf 1 % bzw. 5,4 %. Aus kinetischen Messungen ergibt sich derselbe Verlauf wie bei der Photo- und thermischen Polymerisation. Styrol, Vinylacetat und Diäthylenglykol-bis(allylcarbonat) zeigen keine Reaktion. (J. Polymer Sci. 15, 297–304 [1955]). —Schae. (Rd 512)

Den Einfluß der Struktur auf die Stabilität des Lactam-Ringes in Polymeren und entspr. Monomeren gegen alkalische Hydrolyse untersuchten A. Conix und G. Smets. Sie ermittelten dazu die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung und die Aktivierungsenergien. Ein Vergleich der Werte zeigt, daß Alkylierung am Stickstoff den Lactam-Ring stabilisiert. Z. B. N-Isopropyl- γ -valerolactam hat eine Aktivierungsenergie von 27 kcal, während die des Butyrolactams 19 kcal beträgt. Eine in der Nähe des Lactam-Ringes substituierte Carboxy-Gruppe erleichtert die Hydrolyse z. B. von Pyrrolidon-N-essigsäure, deren Aktivierungsenergie 17 kcal beträgt. Diese letztere negative Induktion hängt ab von der Entfernung Carboxy-Amid-Gruppe und beeinflusst daher nicht zusätzlich die Hydrolyse der Polymeren, bei der hydrolysiertes Lactam d. h. Säure den unveränderten Ringen benachbart ist. Die mit den Monomeren übereinstimmenden Aktivierungsenergien der Polymeren, Polyvinylpyrrolidon (25 kcal) und ein Copolymeres aus Vinyl-pyrrolidon und Maleinsäure (16 kcal), bestätigen dieses Ergebnis. (J. Polymer Sci. 15, 221 bis 229 [1955]). —Schae. (Rd 514)

Den Mechanismus der Depolymerisation untersuchten L. A. Wall, D. W. Brown und V. E. Hart durch Pyrolyse von Polystyrol, Poly- α - und Poly- β -deuterostyrol. Danach läuft die Übertragungsreaktion über den α -Wasserstoff der Monomer-Einheit ab: Die Pyrolyse von Poly- α -deuterostyrol ergibt 70 % Monomeres, während bei Polystyrol und Poly- β -deuterostyrol nur je 42 % Monomeres entstehen. Aus Mol.-Gew.-Bestimmungen des Rückstandes während der Pyrolyse läßt sich ermitteln, daß im Vergleich zum normalen Polymeren Poly- α -deuterostyrol eine geringere Übertragungs- und stärkere Wachstumsgeschwindigkeit zeigt, während bei Poly- β -deuterostyrol beide Reaktionen mit größerer Geschwindigkeit ablaufen. Die Zunahme der Übertragungsgeschwindigkeit bei Poly- β -deuterostyrol beruht auf der Aktivierung des α -Wasserstoffs durch Deuterium, ist daher indirekt ein Beweis des Reaktionsverlaufs über den α -Wasserstoff. Der starke Abfall des Molekulargewichts zu Beginn der Reaktion deutet an, daß die intermolekulare Übertragung vorherrschend ist. (J. Polymer Sci. 15, 157–166 [1955]). —Schae. (Rd 513)

Cephalosporin C ist ein neues Antibiotikum, welches Schwefel und α -Amino-adipinsäure enthält. Wie das Cephalosporin N wird es von einer Cephalosporium-Art gebildet. Es wurde von G. F. Newton und E. P. Abraham isoliert. Die Elementaranalyse sowie Mol.-Gew.-Bestimmung deuten auf die Formel $C_{16}H_{20}O_8N_2SNa$, 2 H_2O für das Hydrat hin. Das Natriumsalz ($[\alpha]_D^{25} + 103^\circ$; λ_{\max} 260 m μ) kristallisiert aus wäßrigem Alkohol in monoklinen Kristallen. Cephalosporin C ist gegen die meisten Bakterien weniger wirksam als Cephalosporin N, jedoch bei p_H 2,5 bei Raumtemperatur in wäßriger Lösung beständig. (Nature [London] 175, 548 [1955]). —Bo. (Rd 508)

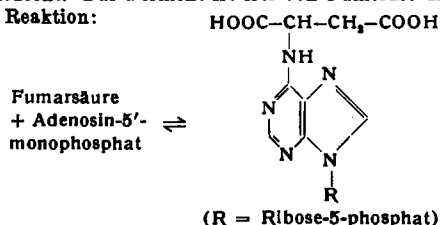
Der sogenannte Lichtgeschmack der Milch, der schon durch kurze Einwirkung von Sonnenlicht oder längere von diffusem Tageslicht auf Milch entsteht, wird nach einer Mitteilung des Chemischen Instituts der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel durch S-Methyl-3-mercaptopropionaldehyd hervorgerufen. Wie schon S. Fallon und D. V. Josephson¹⁾ fanden, sind Methionin und Lactoflavin für das Auftreten des Lichtgeschmacks wesentlich. Gleichzeitig werden Lactoflavin und Ascorbinsäure teilweise zerstört. Damit kann Methionin als

¹⁾ Science [Washington] 118, 211 [1953].

Muttersubstanz des Geschmacksstoffs angesehen werden; seine Bildungsweise aber, und besonders die Rolle des Laetoflavins bei dieser, sind noch nicht geklärt. (Milchwiss. 10, 74 [1955]). —Mö. (Rd 474)

Das Enzym Transaldolase, welches die Übertragung von Aldol-Bindungen katalysiert, wurde von B. L. Horecker und P. Z. Smyrniotis aus Hefe dargestellt und 400-fach gereinigt. Bisher konnte kein Anhalt für die Notwendigkeit einer prosthetischen Gruppe oder eines Cofaktors für die Fermentaktivität ermittelt werden. Bei der Reaktion wird eine gebundene Dioxyaceton-phosphat-Gruppe von Sedoheptulose-7-phosphat auf Glycerinaldehyd-3-phosphat übertragen, wobei Fructose-6-phosphat und ein Tetrose-phosphatester gebildet werden. Die Reaktion ist reversibel und die Gleichgewichtskonstante beträgt etwa 0.82 bei 25°. (J. biol. Chemistry 212, 811—825 [1955]) —Sz (Rd 478)

Die enzymatische Synthese von Adenylbernsteinsäure [6-(Suco-nylamino)-9-(ribofuranosyl-5'-phosphat)-purin] durch eine Eiweiß-fraktion aus Hefeautolysat wurde von C. E. Carter und L. E. Cohen entdeckt. Das Ferment ist frei von Fumerase und katalysiert die Reaktion:



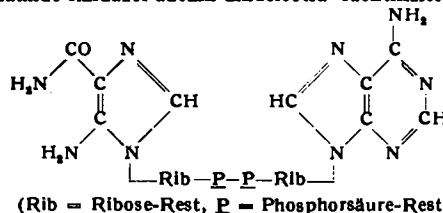
Adenylbernsteinsäure wurde durch Chromatographie an Dowex-1, Cl⁻ isoliert; spektrophotometrische Bestimmungen ergaben: E_M 267 mμ, p_H 1,0 = 16,9 × 10³; E_M 270 mμ, p_H 12,0 = 19,2 × 10³. Es ist möglich, daß Adenylbernsteinsäure ein Intermediärprodukt beim Einbau von Amino-Gruppen in das Purin-Gerüst darstellt. (J. Amer. chem. Soc. 77, 499—500 [1955]). —Sz. (Rd 477)

Enzymatische Synthese eines neuen Dinucleotids, energetisch bedingt durch Spaltung einer „Onium-Bindung“¹⁾, gelang S. G. A. Akevisatos und D. W. Woolley. Cozymase reagiert mit der von Shive und Mitarb.²⁾ entdeckten Purin-Vorstufe: 4-Amino-5-carboxamido-imidazol, bei Beibringung mit löslicher Diphosphopyridin-Nucleotidase aus Oohsenmilch unter Freisetzung von H⁺.

¹⁾ Siehe diese Ztschr. 63, 360 [1951].

²⁾ W. Shive, W. W. Ackermann, M. Gordon, M. E. Getzenander u. R. E. Eakin, J. Amer. chem. Soc. 69, 725 [1947].

Ionen zu Nicotinsäureamid und dem neuen Dinucleotid. Letzteres konnte papierchromatographisch rein dargestellt und als 4-Amino-5-carboxamido-imidazol-adenin-dinucleotid identifiziert werden:



Besonders interessant ist die Spaltung des Dinucleotids durch die Kornbergische Pyrophosphatase³⁾ in Adenosin-5'-phosphorsäure und 4-Amino-5-carboxamido-imidazol-ribose-5'-phosphorsäure, eine Substanz, die zuerst von G. R. Greenberg⁴⁾ als Zwischenprodukt der Inosinsäure-Synthese postuliert worden war. Das neue Dinucleotid könnte somit die Vorstufe dieses Zwischenprodukts sein. Wesentliche Unterschiede bestehen bei der Bildung des Dinucleotids einerseits und den Austauschreaktionen, die zwischen Cozymase und Isonicotinsäurehydrazid bzw. β-Acetylpyridin ablaufen, andererseits. Bei letzteren bleibt nämlich die energie-reiche quaternäre Ammoniumbindung erhalten, somit werden H⁺-Ionen nicht freigesetzt und die Reaktionsprodukte sind weiterhin durch Diphosphopyridin-Nucleotidase spaltbar. (J. Amer. chem. Soc. 77, 617 [1955]). —Mö. (Rd 469)

Über die Konstitutionsspezifität von Vitamin B₇ (= Carnitin)⁵⁾ liegen Untersuchungen von P. K. Bhattacharyya, S. Friedman und G. Fraenkel vor. Danach sind einfache Derivate des Carnitins, wie O-Acetylcarnitin und Carnitin-äthylester fast genau so wirksam wie Carnitin als Wachstumsstoffe beim Mehlwurm *Tenebrio molitor*, das Triäthyl- und das Sulfosäure-Analogon erheblich weniger, während viele weitere Analoga, insbes. höhere und niedrigere Homologe, sowie verwandte Verbindungen, völlig inaktiv sind. γ-Butyrobetain (Desoxy-carnitin) zeigte im Gegenteil wachstumshemmende Eigenschaften und erwies sich als kompetitiver Antagonist des Carnitins (Hemmungsindex 100—1000). Da für γ-Butyrobetain schon vor mehr als 25 Jahren „Curare“-artige Wirkungen beim Hunde festgestellt worden sind⁶⁾, fragen sich die Autoren, ob diese nicht vielleicht durch Carnitin aufgehoben werden könnten. (Arch. Biochem. Biophys. 54, 424 [1955]). —Mö. (Rd 473)

⁵⁾ Siehe diese Ztschr. 62, 371, 439 [1950].

⁶⁾ J. biol. Chemistry 190, 611 [1951].

⁷⁾ Siehe diese Ztschr. 64, 571 [1952].

⁸⁾ W. Linneweh, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 181, 42 [1929].

Literatur

Glutathione. Proceedings of the Symposium, held at Ridgefield, Connecticut, November 1953, herausgeg. von S. Colowick, A. Lazarow, E. Racker, D. R. Schwarz, E. Stadtman u. H. Waelsch. Academic Press, Inc. Publishers, New York. 1954. 1. Aufl. X, 341 S., einige Abb., gebd. \$ 7.50.

Ein ausführlicher Bericht über dieses Symposium aus der Feder von Th. Wieland ist in dieser Zeitschrift 66, 34 [1954] erschienen. Der jetzt vorgelegte Sammelband bringt die mit reicher Literatur versehenen Vorträge in ausführlicher Fassung einschließlich der Diskussionen. Ein Namens- und Sachregister erhöht die Benutzbarkeit dieses vorzüglich ausgestatteten Buches. [NB 978]

General Chemistry. A Topical Introduction, von E. G. Rochow u. M. K. Wilson. J. Wiley & Sons, Inc., New York. 1954. 1. Aufl. XIII, 602 S., zahlr. Abb., gebd. \$ 6.—.

Ebenso wie das Buch von Linus Pauling, das den gleichen Titel trägt, gehört die „General Chemistry“ von E. G. Rochow und M. K. Wilson zu einem Lehrbuchtyp, den es in Deutschland bisher nicht gibt. Er ist in erster Linie dazu bestimmt, dem Chemie-studierenden der ersten Semester sowie dem Mediziner, Biologen, Physiker usw. einen orientierenden Querschnitt durch die gesamte Chemie zu geben. Diesem Ziel entsprechend finden wir in dem Buch von Rochow und Wilson neben Kapiteln aus der allgemeinen und anorganischen Chemie auch solche organisch-chemischen und biochemischen Inhalts. Es ist selbstverständlich, daß dabei auf weniger als 600 Seiten nicht ein abgerundetes Bild der Chemie, sondern nur ein Überblick gegeben werden kann. Dafür wurde aber sehr geschickt die Absicht verfolgt, bei dem Leser das Interesse an chemischen Problemen zu wecken und zu weiterer intensiver Beschäftigung mit der Chemie anzuregen. Unter diesem Gesichtspunkt geschah wohl auch die Auswahl der 28 Kapitel, unter denen wir z. B. finden: „The Cause of it all: The Structure of Atoms and Molecules“, „Organization in Nature: The Periodic

System of the Elements“, „The Sea as a Chemical Storehouse“, „Photochemistry“, „Photosynthesis“, „Biochemistry“, „Chemotherapy“, „Macromolecules“, „Metals in Theory and Practice“. Trotz dieser etwas eigenwilligen Zusammenstellung ist die Behandlung des Stoffes dem Stande unserer deutschen Einführungsbücher durchaus ähnlich. Dem Referenten erscheint es daher zweifelhaft, ob die „General Chemistry“ von Rochow und Wilson im deutschen Sprachgebiet weitere Verbreitung finden wird.

H. A. Staab [NB 977]

Advances in Agronomy, herausgeg. von A. G. Norman. Prepared under the Auspices of the American Society of Agronomy. Academic Press Inc., Publishers, New York. Bd. 6. 1954. 1. Aufl. XI, 383 S., mehrere Abb., gebd. \$ 8.—.

Auch im vorliegenden sechsten Band der „Advances in Agronomy“ hört man von interessanten Entwicklungstendenzen auf dem Gebiete der angewandten Wissenschaft vom Boden und von den Kulturpflanzen.

J. G. Harrar berichtet vom Programm und bisherigen Erfolg der Rockefeller Foundation bei der Verbesserung der landwirtschaftlichen Praxis in Mexiko und Columbien. — Ausführliche Kapitel behandeln die Verbesserung der Hirse, des Öllachses und der Vegetation der Weidegebiete im Westen der USA. Reichhaltig, aber verwirrend ist eine lange Abhandlung mit dem Titel „Crop Adaptation and Climate“. — Wertvoll ist die Literaturbesprechung von K. Lawton und R. L. Cook über die Bedeutung des Kaliums für die Pflanze. — A. A. Nikitin schildert die Anwendung von Spurenelementen, ohne jedoch die Brauchbarkeit von Chelat-Bildnern bei der Bekämpfung von Mangelkrankheiten zu erwähnen. — Die Ausführungen von O. J. Kelley zeigen u. a., daß der Wasserbedarf der Pflanze umso geringer ist, je fruchtbarer der Boden ist und je lockerer das Wasser am Boden haftet. — Besonders anregend ist die Arbeit über neuere Bebauungsmethoden der Böden des Maisgürtels der USA von S. W. Meisted, der zusammen