

gen Kohlenoxyd mittels Aluminiumchlorid/Chlorwasserstoff bzw. Methylaluminiumchlorid auch in Isohexane bei großem Überschuß an Chlorwasserstoff einzubauen und zwar unter einem Druck von 100 atm bereits bei Raumtemperatur. Beide Methylpentane ergeben dabei isomere Heptanone. Bei 80–100 atm und 100 °C wurden aus C₃- bis C₅-Paraffinen mit Methylchlorid und Methylaluminiumchlorid höhere Ketone, so z. B. aus Propan außer Aceton Methylbutanon, Dimethylbutanon, 2-Methylpentanon-4, und 2,2-Dimethylhexanon-3 gefunden. Auch Olefine, wie Propen lassen sich unter schonenden Bedingungen (tiefe Temperatur, etwa –10 °C und hohe Verdünnung) mit Kohlenoxyd durch Verwendung von Aluminiumchlorid/Chlorwasserstoff-Katalysator umsetzen, und zwar bei äquimolekularen Mengen zu Carbonsäurechloriden (in Form der Aluminiumchlorid-Komplexverbindungen), die zu Iso- und α-Methylbuttersäure gespalten werden können.

Bei Molverhältnissen von Olefin:Aluminiumchlorid:Chlorwasserstoff wie 2:1:1 erhält man β-Chlorketone.

J. D. WALDRON, Manchester: *Die Anwendung des Massenspektrometers bei der Analyse organischer Verbindungen.*

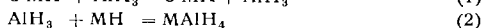
Vortr. berichtete über Anwendungsmöglichkeiten des Massenspektrometers bei festen, flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff-Verbindungen und Polymeren. Die Analysengenauigkeit beträgt 0,5 Mol-% oder 10 % der Substanzkonzentration. Verunreinigungen können günstigenfalls bis zu 0,01 % herunter festgestellt werden.

H. KOCH, Mülheim/Ruhr: *Carbonsäure-Synthese aus Olefinen und Kohlenoxyd²⁾*. [VB 740]

²⁾ Vgl. Brennstoff-Chem. 36, 321 [1955].

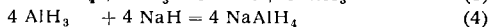
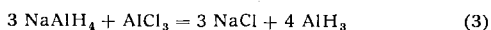
Rundschau

Die Darstellung von Na- und Ca-Aluminiumhydrid beschreiben A. E. Finholt und Mitarb. NaAlH₄ entsteht bei Reaktion von NaH mit AlBr₃ in Dimethyläther bei Raumtemperatur in befriedigender Reinheit, jedoch in zu niedriger Ausbeute und unter großen experimentellen Schwierigkeiten. Das Ca-Salz entsteht ähnlich, aber weniger rein, aus AlBr₃ und CaH₂ in Tetrahydrofuran als Ätherat. Die nach den Gleichungen 1 und 2 verlaufende Reaktion kann beschleunigt werden, indem man den Umsatz von Hydrid



(M = Metall, X = Halogen)

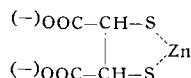
mit Aluminiumhalogenid entweder beschleunigt oder überhaupt vermeidet. Ersteres geschieht durch Zusatz geringer Mengen LiBr, wobei AlX₄(-) gebildet wird, welches mit MH rascher reagiert, bleibt aber trotzdem unbefriedigend. Die Umgehung von Gl. 1 gelingt nach Gl. 3 und 4.



Der Kreislauf wird mit AlH₃ gestartet. Nach beendeter Reaktion mit NaH wird AlH₃ eingetragen, filtriert, erneut NaH eingetragen usw. NaAlH₄ ist thermisch stabiler und etwas reaktionsträger als das entspr. Li-Salz, in das es leicht zu überführen ist. (J. inorg. nucl. Chem. 7, 317 [1955]). —Be. (Rd 724)

Chromatographische Trennungen auf Ionenaustauscherpapier beschreibt D. K. Hale. Er stellte das Papier her, indem er eine Aufschlammung von kolloidalem Austauschermaterial und aufs feinste zerrissenem Filterpapier durch ein Filtertuch filtrierte; nach dem Trocknen kann eine zusammenhängende Schicht Ionenaustauscherpapier vom Filtertuch abgehoben werden. An Anwendungsbeispielen werden beschrieben: Trennung Cu/Cd mit 1,2 n HCl als Eluens, und Pd/Nd mit 1 n Milchsäure-Ammoniumlactat von p_H 3,0 als Eluens, beide an Kationenaustauscherpapier, sowie Cl/Br/J mit 2 n NaNO₃ als Eluens und Co/Ni mit 8,1n HCl als Eluens an Anionenaustauscherpapier. (Chem. and Ind. 1955, 1147). —He. (Rd 730)

Die Bildung von Chelatringen mit zwei Schwefel-Atomen aus Zink und Dithio-weinsäure konnte von A. Agren und G. Schwarzenbach nachgewiesen werden. Bei verschiedenen p_H-Werten wurden in den Gleichgewichtsgemischen folgende Komplexe identifiziert: ZnD²⁻, ZnHD⁻, ZnH₂D, ZnD(OH)³⁻, Zn₂D, ZnD₂⁰ und ZnD₂OH¹⁻ (Dithio-weinsäure ist mit H₄D bezeichnet, wobei H die aciden Wasserstoffe der Carboxyl- und Thiol-Gruppen bedeuten). Die Stabilitätskonstanten und die Strukturen dieser Verbindungen werden diskutiert. Für den sehr stabilen Komplex ZnD²⁻ wird z. B. folgende Struktur vorgeschlagen:



Die Verbindung ZnD²⁻ geht in alkalischer Lösung unter Aufnahme eines Hydroxyl-Ions in ZnD₂OH¹⁻ über, wobei das Zink die Koordinationszahl 6 betätigt. (Helv. chim. Acta 38, 1920 [1955]). —Schm. (Rd 14)

Neuartige Isotopentrennmethode. Bestrahlt man Quecksilberdampf in Gegenwart von Wasser mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe, die mit dem abzutrennenden Hg-Isotop gefüllt ist, so bildet sich das Quecksilberoxyd des betr. Isotops, welches

man laufend abtrennen kann. Enthält die Quecksilberdampfampe ¹⁹⁸Hg (aus Gold im Atomreaktor gewonnen), so sendet sie Licht von 2537 Å aus, welches von den 6 Hg-Isotopen nur das ¹⁹⁸Hg anregt und es mit Wasser ¹⁹⁸HgO bilden läßt. ¹⁹⁸Hg kann derart bis zu 60 % angereichert werden. (Baird Associates, B. H. Billings, A. P. 2713025 v. 27. 8. 1951/12. 7. 1955). —Bo. (Rd 8)

Eine Methode zur Ausschaltung der Störungen durch Ca bei flammenphotometrischen Bestimmungen schlägt J. Spector vor. Bei Gegenwart größerer Mengen Calcium, wie sie bei bodenkundlichen Untersuchungen oft auftreten, werden für K und Na zu hohe Werte gefunden. Der durch Ca verursachte Fehler kann durch Zusatz von Aluminium unterdrückt werden. Andererseits stört Al die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium. (Analyt. Chemistry 27, 1452 [1955]). —He. (Rd 731)

Komplexe mit einer Oxy-cyclohexyl-Gruppe ergeben stabilere Komplexe als Komplexe mit einer Oxyäthyl-Gruppe. G. Andererg und G. Schwarzenbach untersuchten das Komplexbildungsvermögen von o-Oxy-cyclohexylimino-diessigsäure im Vergleich zu dem von β-Oxyäthylimino-diessigsäure und fanden, daß die Fe(III)-Komplexe des cyclischen Produktes stabiler sind, als diejenigen der Oxyäthyl-Verbindung. Durch den Cyclohexan-Ring werden die Ligand-Atome des Anions in eine für die Komplexbildung günstige Lage gebracht. Eine auffallend hohe Stabilität zeigten die Komplexe des Fe³⁺ mit β-Aminoäthylimino-diessigsäure, woraus zu ersehen ist, daß auch für das Fe³⁺ der basische Stickstoff der Amino-Gruppe ein besonders gutes Ligand-Atom ist. Die Unmöglichkeit, Amminokomplexe vom Fe³⁺ herzustellen, dürfte daher lediglich durch die schwere Löslichkeit des Fe(III)-hydroxyds verursacht sein. Dort, wo keine μ-Hydroxo-Brücken gebildet werden, wird auch von Fe³⁺ basischer Stickstoff leicht angelagert. (Helv. chim. Acta 38, 1940 [1955]). —Schm. (Rd 15)

Zwei Methoden zur Abtrennung von Plutonium aus Uran, das 1 Jahr mit langsamen Neutronen bestrahlt wurde und dann 3 Monate lagerte, beschreibt J. Rydberg. Zunächst werden unter Verwendung bekannter Gleichungen die Mengen sowie die zugehörigen β- und γ-Aktivitäten der entstandenen Zerfallsprodukte berechnet. Im vorliegenden Fall entstehen aus 20 g UO₃ 0,42·10⁻³ g ²³⁹Pu, die von 0,57·10⁻³ g anderen Zerfallsprodukten und 16,6 g U abzutrennen sind. Verfahren I: Die in HNO₃ gelöste Probe wird mit NaBiO₃ oxydiert (Pu(VI)) und anschließend Bi als Phosphat gefällt, wobei Pu und U in Lösung bleiben während andere Zerfallsprodukte weitgehend mitgerissen werden. Nach Reduktion des Pu(VI) mit N₂H₄ zu Pu(III) wird Bi zugesetzt und erneut BiPO₄ gefällt, das nun Pu(III) quantitativ mitreißt, daneben etwas U. Die Phosphate werden mit KOH-Lösung in die Hydroxyde übergeführt, die mit heißer konz. HNO₃ gelöst werden. Nun liegen Pu(IV) und U(VI) vor, von denen Pu(IV) mit benzolischer Lösung von Theonyltrifluoroacetone extrahiert wird. Ausbeute: Mehr als 60 % des vorhandenen Pu. Verfahren II: Nach Lösen der Probe in heißer konz. HNO₃ (Pu(IV) + U(VI)) wird die an HNO₃ 6 m Lösung über eine Silicagelsäule gegeben, wodurch Nb und Zr, die einen wesentlichen Anteil der β- und γ-Aktivität ausmachen, praktisch vollständig entfernt werden. Zum Eluat wird wenig Cu, La und Zr als Träger gegeben und dann mit H₂S ein großer Teil der unerwünschten Zerfallsprodukte gefällt. Das Filtrat wird abgedampft und mit heißer konz. HNO₃ behandelt (Pu(IV)). Bei anschließender Extraktion mit Theonyltrifluoroacetone-haltigem Benzol werden aus 1 m HNO₃ praktisch nur Pu(IV) und Zr(IV) extrahiert. Aus der organischen Phase kann Pu mit 10 m HNO₃ oder HClO₄ in die wässrige Phase überführt und so von Zr getrennt

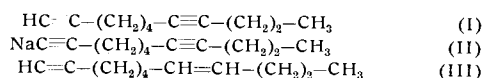
werden. Ausbeute: Etwa 90 % des vorhandenen Pu. Verfahren I gibt ein Pu das keine erkennbare β - γ -Aktivität zeigt, nach Verfahren II bleibt eine geringe Fremdaktivität. (Acta Chem. Scand. 9, 1252 [1955]). —Bd. (Rd 17)

Versetzungen an Wolfram-, Tantal- und Nickel-Einkristallen wurden von M. Drechsler, G. Pankow und R. Vanselow nachgewiesen. Der Abbau von Einkristallspitzen hoher Reinheit (99,9 %) unter dem Einfluß von Temperatur und elektrischem Feld wurde in Feldemissions-Mikroskopen untersucht. Abbauzentren treten nur an Gleichgewichtsflächen auf (011, 001 und 012 bei W, 011 und 001 bei Ta), die man so indirekt ermitteln kann. Im Gegensatz zu E. W. Müller, der konzentrische Ringe beobachtet hatte, wurden durch genauere Methoden Spiralen und exzentrische Ringe festgestellt. Es traten also Schraubenversetzungen auf; die Kristalle sind nicht ideal. Die Zahl der Versetzungen entspricht ungefähr der Zahl der Fremdbausteine im Kristall. Bei der Indikator-Methode, die E. W. Müller benutzte, wurden die Stufenkanten durch etwas aufgedampftes SrO auf dem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Infolge der hohen Bildhelligkeit konnten hier die wandernden Abbaustufen sogar gefilmt werden. Am genauesten konnte der Abbau im Feldionenmikroskop beobachtet werden, das ein Auflösungsvermögen bis 3 Å besitzt. (Z. physik. Chem. 4, 249 [1955]). —Pe. (Rd 2)

Über Ionentrennung durch Eisbildung berichten R. Brill und H. Ender. Wenn man eine verdünnte, wäßrige Cäsiumfluorid-Lösung teilweise gefrieren läßt, findet sich ein Teil des Fluors im Eis; es wird als Fluorwasserstoff in das Gitter des Eises eingebaut. Das System H_2O/NH_4F bildet sogar Mischkristalle bis zu einem Gehalt von 10 % Ammoniumfluorid. Wesentlich ist, daß hier das Verhältnis H: (N + F) dem H: O-Verhältnis im Wasser entspricht. (Nature [London] 176, 925 [1955]). —Pe. (Rd 3)

Die Bestimmung von Olefinen durch Spektrophotometrie ihrer Jod-Komplexe beschreiben D. R. Long und R. W. Neuzil. Olefine bilden reversibel Komplexe mit Jod, die starke Absorption im UV zeigen. λ_{max} ist für $RCH=CH_2$ 275 m μ , $R_2C=CH_2$ 290–295 m μ , $RCH=CHR$ 295–300 m μ , $R_2C=CHR$ 317 m μ und $R_2C=CR_2$ 337 m μ . Die cis-Form besitzt stets eine höhere Extinktion als die korrespondierende trans-Form. Eine 0,03–0,1 molare Olefin-Lösung in Isooctan wird mit einer 0,002 molaren Jod-Lösung versetzt und das Spektrum ausgemessen. Die Messung muß sofort geschehen, da Licht die Addition des Jods an die Doppelbindung katalysiert. Aromatische Kohlenwasserstoffe und Diolefine stören. Die Methode wurde angewendet auf die Analyse einer Mischung von 2-Methyl-2-hexen und 2,3-Dimethyl-2-buten und die Untersuchung eines Propylen-Polymeren, bei der erstmalig spektroskopisch die $R_2C=CR_2$ -Gruppierung im Polymeren nachgewiesen wurde. (Analyt. Chemistry 27, 1110 [1955]). —Be. (Rd 723)

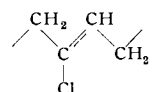
Schutz der Acetylen-Bindung gegen Reduktion ist möglich, wenn monosubstituierte Acetylene vorliegen. Diese werden mittels Natriumamid in flüssigem Ammoniak in das Natriumsalz überführt. Bei der nachfolgenden Einwirkung von Natrium werden nur ungeschützte Acetylen-Bindungen zu Doppelbindungen reduziert. Auf diesem Weg gelang N. A. Dobson und R. A. Raphael die Reduktion von Undecadiin-(1,7) (I) über das Na-Salz (II) zu trans-



Undecaen-(7)-in-(1) (III) in 75proz. Ausbeute. Die Möglichkeit dieser Reaktion wird dadurch erklärt, daß im Na-Salz das endständige C-Atom eine negative Ladung erhält, die vor Reduktion schützt. (J. chem. Soc. [London] 1955, 3558). —Bm. (Rd 13)

cis-Azonaphthaline. Die cis-trans-Umlagerung des Azobenzols ist nicht auf die trans-Azonaphthaline übertragbar, weil, wie M. Frankel, D. Wolovsky und Ernst Fischer spektrophotometrisch festgestellt haben, die Rückreaktion cis \rightarrow trans bei Raumtemperatur zu schnell verläuft. Arbeitet man jedoch bei 0 °C in der Dunkelkammer, so läßt sich das durch Bestrahlung der trans-Verbindung erhältliche cis-Isomere chromatographisch abtrennen. Mit Hilfe der Adsorption an Aluminiumoxyd ließen sich cis-1,2'- und eis-2,2'-Azonaphthalin (I und II) in Substanz isolieren, während durch Papierchromatographie ein an cis-Verbindung angereichertes 1,1'-Azonaphthalin erhalten wurde. Beim Erhitzen lagern sich I und II in die trans-Verbindung um, was aus der dabei eintretenden Farbänderung zu ersehen ist. Die UV-Spektren der jeweiligen cis- und trans-Verbindungen sind deutlich voneinander verschieden. (J. chem. Soc. [London] 1955, 3441). —Bm. (Rd 12)

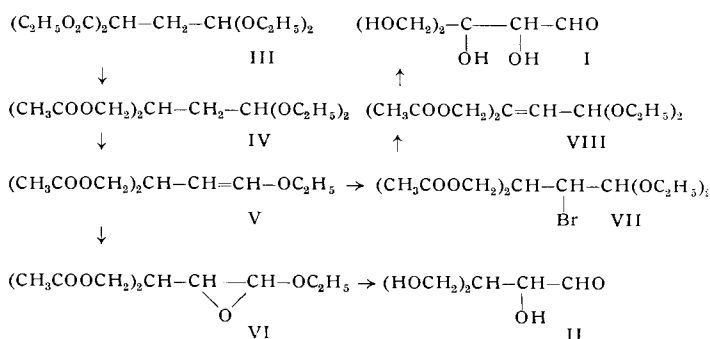
Über die Struktur von Neopren in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur berichten J. T. Maynard und E. W. Mochel. Es ergibt sich eine natürliche Gliederung der durch Radikalpolymerisation in Emulsionssystemen hergestellten Hochmolekularen, die im Bereich der Polymerisationstemperaturen von –60 bis –10 °C, von 10–90 °C und von 100–200 °C jeweils übereinstimmende Merkmale aufweisen. (Polymerisationsgeschwindigkeit und Mol-Gew. der erhaltenen Polymeren gehen mit fallender Temperatur stark zurück). Bei den Tieftemperaturpolymeren nimmt die chemische Beständigkeit (UV-Resistenz) mit fallender Polymerisations-Temperatur zu. Die Produkte sind bei Zimmertemperatur kristallin und bestehen überwiegend aus 1,4-trans-Einheiten (I):



In den bei Normal-Temperatur erhaltenen Polymeren nimmt der Anteil der von (I) abweichenden Einheiten von 16 % bei 10 °C auf 30% bei 90 °C zu. Es tritt dann keine Kristallisation mehr auf. Die Gruppe ist mit Metalloxyden leicht vulkanisierbar. Nur bei Zusatz von Ruß als Füllstoff nimmt die Dehnungsfestigkeit bei höherer Polymerisations-Temperatur nicht ab. Die Hochtemperatur-Polymeren sind durch extreme chemische Instabilität gekennzeichnet, die den bei höherer Temperatur gebildeten Allylchlorid-Einheiten zugeschrieben wird. Ionenpolymerisation mit $AlCl_3$ oder BF_3 als Initiatoren bei verschiedenen Temperaturen ergab Produkte von gummiartiger Beschaffenheit bis zu gelben Pulvern, deren Struktur noch ungeklärt ist. (J. Polymer Sci. 18, 227–34 [1955]). —Se. (Rd 732)

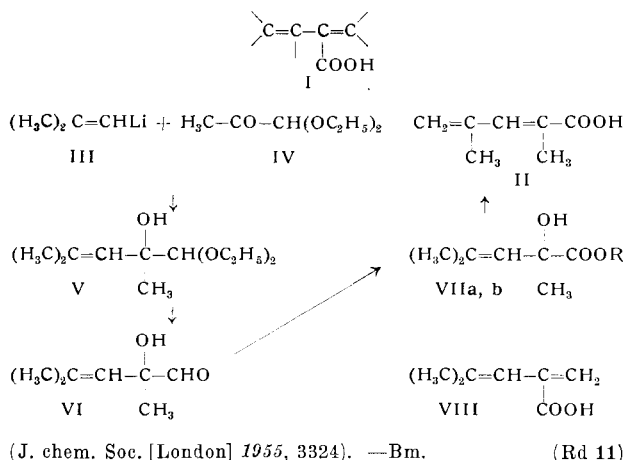
Polymerisation von Metacrylsäure-methylester durch Salze aus N,N-Dialkylarylaminen und Saccharin fanden J. Lal und R. Green. Das Salz aus Saccharin (I) und Dimethylanilin (II) vermag bei Zimmertemperatur die Reaktion auszulösen, desgleichen das äquimolare Gemisch beider Stoffe. Ist nur eine der beiden Komponenten zugegen, so findet keine Polymerisation statt. Bei niederen Umsätzen ist die Polymeren-Ausbeute proportional der Polymerisationszeit. Das Chinolin-Salz von (I) ist ebenso wie die anderer nicht-aromatischer tert. Amine unwirksam, während eine Reihe kernsubstituierter Dimethylaniline die Polymerisation ebenfalls herbeiführt (gewöhnlich bei 60 °C unter Stickstoff). Para-Substituenten in (II) beeinflussen die Polymerisation, indem elektronenabgebende Gruppen (wie CH_3 -, CH_3O -) die Gesamtausbeute an Polymerem steigern, während elektronenanziehende Gruppen (wie Br-, CHO -) gegenteilig wirken. Bei 60 °C kann das Salz aus (I) und (II) auch Acrylnitril weitgehend polymerisieren, während es bei Styrol nur geringe Ausbeuten an Polymerem ergibt und bei Vinylacetat wirkungslos bleibt. (J. Polymer Sci. 18, 430 [1955]). —Se. (Rd 1)

Die Synthese von (\pm)-Apiose (I) und (\pm)-Cordycepose (II) durch R. A. Raphael und C. M. Roxburgh haben die schon früher abgeleiteten Strukturen I und II für die beiden Zucker bewiesen. Der durch Kondensation von Bromacetal und Natrium-malonester erhältliche 2,2-Diäthoxy-diäthylmalonsäure-diäthylester (III) ließ sich durch Reduktion mit $LiAlH_4$ und anschließendes Acetylieren in das Acetat IV überführen, das bei schneller Destillation über etwas Natrium-hydrogen-sulfat Äthanol abspaltet und V liefert. Perbenzoesäure führt V in den Epoxy-äther VI über, der zu II hydro-



lysiert wurde. Andererseits läßt sich V mit Bromsuccinimid in Äthanol zu VII bromieren, das mit $LiNH_2$ in flüssigem Ammoniak HBr zu VIII abspaltet. Oxydation mit $KMnO_4$ und anschließende Verseifung führt zu I. (J. chem. Soc. [London] 1955, 3405). —Bm. (Rd 10)

Dien-carbonsäuren durch Alkenylierung mit Alkenyl-lithium. Bei bestimmten Naturprodukten, z. B. α -Longinein- und Ridellinsäure, sollen Dien-carbonsäuren vom Typ I Strukturbestandteile sein, obwohl synthetische Verbindungen I in der acyclischen Reihe bis jetzt noch unbekannt sind. Bei Versuchen diese Reihe synthetisch zu erschließen, haben E. A. Braude und E. A. Evans nur die 1,3-Dimethylbutadien-(1,3)-carbonsäure-(1) (II) isolieren können. Ausgehend von Isobutenyl-lithium III und Methylglyoxal-diäthylacetal IV wurde über V und VI die instabile Oxy-carbonsäure VIIa (R = H) hergestellt, die als Methylester VIIb (R = CH₃) weiter verwendet wurde. Die Wasserabspaltung aus VIIb konnte jedoch nicht so geführt werden, daß die gewünschte Dien-carbonsäure VIII entsteht. Es fand stets Isomerisierung zur Säure II statt.



Mikrobiologische Herstellung von 1-Dehydrosteroiden beschreiben E. Vischer, Chr. Meystre und A. Wettstein. Sie führten Progesteron, Cortexon, Corticosteron, 17 α -Oxy-cortexon, Cortison und Hydrocortison durch 1—3-tägige Inkubation mit Pilzstämmen der Gattung *Didymella* in die entspr. 1-Dehydro-Verbindungen über. Die Umsetzungen verliefen praktisch vollständig. Nebenprodukte wurden in geringen Mengen nur selten gefunden, wodurch die Aufarbeitung der Extrakte sich vereinfacht. Bei Nebennierenrinden-Hormonen wurden sehr hohe Ausbeuten erzielt. Neue Verbindungen, die so hergestellt wurden, sind: 1-Dehydro-17 α -methyltestosteron, 1-Dehydro-anhydro-oxyprogesteron, 1,11-Bisdehydroprogesteron, 1,11-Bisdehydro-17 α -methyl-corticosteron und 21-O-Acetyl-1,6-bisdehydrocortexon. (Helv. chim. Acta 38, 1502 [1955]) —Wi. (Rd 6)

Oxytryptamine sind interessant, seit man die pharmakologischen Beziehungen zwischen Lysergsäure-diäthylamid und Serotonin (5-Oxytryptamin) entdeckt hat. Die neue Synthese von P. Karrer, F. Troxler, J. Peyer und A. Hofmann geht aus von 5-Benzyl-oxy-indolyl-3-essigsäure, über das Hydrazid kommt man zum Azid, das mit verschiedenen Aminen in Amide überführt wird, die mit LiAlH₄ zu Benzyl-oxy-tryptaminen reduziert werden. Durch reduktive Abspaltung des Benzyl-Restes mit Palladium-Katalysator erhält man N-substituierte Oxytryptamine in 80proz. Ausbeute, z. B. Bufotenin (5-Oxy-N,N-dimethyltryptamin). 4- und 6-Oxytryptamin, die beiden Stellungsisomeren des Serotonins, wurden zum ersten Male hergestellt. Beide kristallisieren als freie Base nicht, liefern aber gut kristallisierende Salze. Über die pharmakologischen Wirkungen der neuen Verbindungen wird noch nichts berichtet. (Helv. chim. Acta 38, 1452 [1955]). —Wi. (Rd 5)

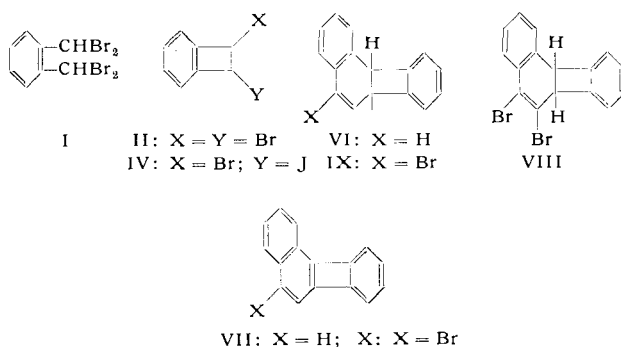
Zucker-Derivate als Cytostatica. L. Vargha synthetisierte Äthylenimino- und β -Chloräthylamino-Gruppen enthaltende Zucker-Derivate, die von B. Kellner, L. Németh und C. Sella pharmakologisch und klinisch geprüft wurden. Vargha ging aus von 1,2-Isopropyliden-5,6-anhydro-D-glucosaccharose und 1,2-5,6-Di-anhydro-3,4-isopropyliden-D-mannit, die unter Öffnung des Anhydro-Ringes leicht 1 bis 2 Mol Äthylenimin addieren, wobei die basische Gruppe an das primäre C-Atom tritt. Die 1,2-Isopropyliden-6-äthylenimino-6-desoxy-D-glucosaccharose-(I), (C₁₁H₁₈O₅N, Fp 131—132°C) und das 1,6-Bis(β -chloräthylamino)-1,6-desoxy-D-mannit-dihydrochlorid (II) (C₁₀H₂₂O₄N₂ Cl₂ · 2 HCl, Fp 240—241°C), das durch Behandeln des Mannit-Derivates mit Salzsäure entsteht, zeigten ausgesprochene cytostatische bzw. geschwulst-hemmende Wirkung. Im Tierversuch verursachte II bei verschiedenen Tumorarten eine 50—90proz. Wachstumshemmung. Die histomorphologischen Veränderungen gleichen denen, die Stickstoff-Lost hervorbringt. II wurde bisher an 90 Kranken geprüft.

Die besten Ergebnisse zeigten sich bei lymphoider Leukämie und Lymphosarkomen. Eine Beurteilung der Wirkung bei Carcinomen ist noch nicht möglich. (Naturwissenschaften 42, 582 [1955]). —Wi. (Rd 7)

Experimentelle Bestätigung Warburgscher Tumorphypothese. — „Virulenz“-Abschwächung bei Mäuse-Ascites-Carcinom-Zellen durch Hemmung ihrer Glykolyse beobachteten H. Holzer, J. Haan und D. Pette. Sowohl die anaerobe, wie die aerobe Glykolyse von Ehrlichschen Mäuse-Ascites-Carcinom-Zellen konnte durch kleine Konzentrationen an Na-Jodacetat gehemmt werden — ohne Beeinflussung der Atmung. Injiziert man so vorbehandelte Zellen intraperitoneal bei gesunden Mäusen, so wird die Wachstums- und Vermehrungsgeschwindigkeit dieser Zellen, gegenüber unbehandelten parallel zur Glykolyse-Hemmung verlangsamt. Die benötigte Jodacetat-Konzentration ist gerade so groß, daß sie die Triosephosphat-Dehydrase, ein wesentliches Ferment des Glykolyse-Systems, vollkommen hemmt. Somit kann keine indirekte Hemmung der Glykolyse über die unspezifische Hemmung anderer Fermente, die erst mit höherer Jodacetat-Konzentration eintreten würde, zustande kommen. Die Autoren halten deshalb ihre Befunde für ein Argument dafür, daß die Hypothese von O. Warburg: „offenbar wäre eine Tumorzelle, ihres Gärungsvermögens beraubt, keine Tumorzelle mehr“ (Ideen zur Fermentchemie der Tumoren, Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin 1947) experimentell verifizierbar ist. (Biochem. Z. 327, 195 [1955]). —Mö. (Rd 734)

Hydrochinon-Derivat mit stark carcinostatistischer Wirkung. Bei der Synthese von 2,5-Bis-äthylenimin-benzochinon, das von S. Petersen u. a. als cytostatisch wirksame Verbindung erkannt wurde, isolierte A. Marxer neben dem Hauptprodukt eine weiße unlösliche Substanz mit den Eigenschaften von 2,5-Bis-äthylenimino-hydrochinon. Das IR-Spektrum bestätigte die Annahme, daß die Verbindung als inneres Salz vorliegt. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen kann man die Hydrochinon-Verbindung als Hauptprodukt erhalten; sie schmilzt nicht, sondern verkohlt bei 220°C. Zwei Strukturformeln werden zur Diskussion gestellt. Nach räumlichen Betrachtungen ist der salzartige Aufbau nur im Kristall möglich. Bei keinem Aminophenol wurde bisher die Bildung von inneren Salzen beobachtet. Marxer untersuchte die Reaktion der Ringhomologen des Äthylenimins mit Benzochinon, erhielt aber nur beim Piperidin geringe Mengen eines Hydrochinon-Derivats, das nicht als inneres Salz vorlag. Im Tierversuch hat man bei 2,5-Bis-äthylenimino-hydrochinon, das peroral appliziert wurde, gegenüber sieben verschiedenen Tumoren eine stark carcinostatistische Wirkung beobachtet. (Helv. chim. Acta 38, 1473 [1955]). —Wi. (Rd 4)

Über Cyclobutan-aromatische Kondensate und dimeres Benzo-cyclobutadien berichten M. P. Cava und D. R. Napier. Das schon von H. Finkelstein (1910) aus $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-o-xylol (I) und Natriumjodid dargestellte 3,4-Dibrom-1,2-benzocyclobuten (II) wurde in reiner Form erhalten. Bromierung lieferte I, mit Maleinsäure reagiert II nicht. Aus der Reaktionsmischung konnten als neue Verbindungen ein 1:1 Molekel-Komplex (III) von II mit dem entspr. Jod-bromid IV, und eine Substanz C₁₆H₁₂BrJ₃ erhalten werden. Die Zinkstaub-Enthalogenierung von II und III ergab außer Polymeren dimeres Benzo-cyclobutadien C₁₆H₁₂ (VI) in 73% Ausbeute. Aromatisierung von VI mit N-Brom-succinimid liefert 1,2-Benzo-biphenylen (VII). Aus IV läßt sich ein Dibromid (VIII) herstellen, das durch Basen in das Monobrom-Derivat (IX) umgewandelt wird. Aromatisierung von IX mit N-Brom-succinimid führt zu 3-Brom-1,2-benzo-biphenylen (X).

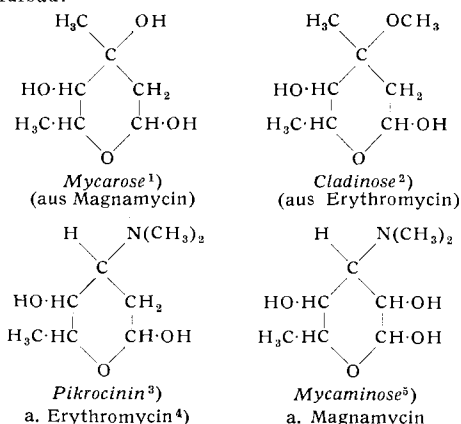


(Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 63 O, 107). —Gä. (Rd 691)

d,l-Spartalupin, das dritte mögliche Racemat der Spartein-Gruppe, haben M. Carmack, B. Douglas, E. W. Martin und H. Suss neben d,l-Sparte in und d,l- α -Isosparte in, den beiden anderen, bisher bekannten Racematen der Spartein-Gruppe, synthetisiert. Es diente zum Vergleich mit l-Spartalupin, das erstmals aus *Lupinus sericeus* Pursh isoliert werden konnte und dessen Struktur durch Epimerisierung in d-Sparte in und d- α -Isosparte in erwiesen wurde. (J. Amer. chem. Soc. 77, 4435 [1955]). —Bm. (Rd 714)

Gonyleptidin, ein flüchtiges Antibiotikum aus dem Cephalothorax-Drüsensekret einer südamerikanischen Spinne (Familie Gonyleptidae), wurde von C. Estable, M. J. Ardao und N. P. Brasil (Universität Montevideo, Uruguay) isoliert. Es konnte durch Destillation des gefrorenen Sekrets als gelbe bei 12 °C schmelzende Substanz, die offenbar ein Gemisch verschiedener Chinone ist, gewonnen werden. Dieses hemmt das Wachstum von *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *B. anthracis* und *Bacterium coli* in Konzentrationen bis herab zu 3 γ /cm³, von *B. tuberculosis* und *Trypanosoma cruzi* in solchen von rund 100 γ /cm³. Mäuse vertragen 1 mg-/Tag/Tier gut, wobei intestinale Parasiten (Lamblia-Erreger, Trichomonaden u. a.) zerstört werden. L. F. Fieser analysierte Gonyleptidin genauer und fand darin 2,3-Dimethyl-1,4-benzochinon (Hauptmenge), 2,3,5-Trimethyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dimethyl-1,4-benzochinon und 2,3,6,7-Tetramethyl-1,4-naphthochinon. Drei dieser Chinone wurden nicht als solche, sondern als entspr. Hydrochinonacetate isoliert. Diese Chinone zeigten auch *in vivo* eine vielversprechende Aktivität, die weit höher ist als die aller bisher geprüften Chinone. Es ist ein sonderbarer Zufall, daß gerade diese einfachen Verbindungen — bei der großen Zahl von Chinonen, die bis jetzt auf bakteriostatische Wirkung ausgetestet wurde — nicht schon früher untersucht worden sind. (J. Amer. chem. Soc. 77, 4942 [1955]). —Mö. (Rd 735)

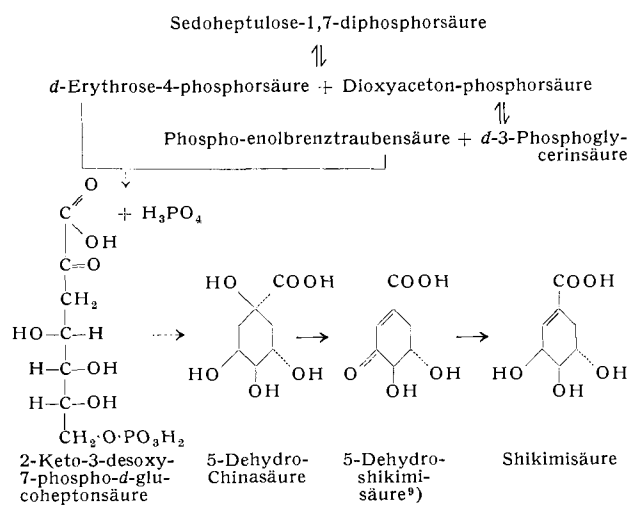
Methylpentosen von ähnlicher, aber höchst ungewöhnlicher Konstitution sind verschiedene Abbauprodukte aus den Antibiotica Magnamycin, Erythromycin, Pikrocinin und Carbomycin, wie Forschern der Chas. Pfizer Co. und des Lily Research Lab. sowie H. Brockmann und Mitarb. fanden. So erwiesen sich Mycarose und Cladinose als Dimethylpentosen, Pikrocinin und Mycaminose als N-Dimethylamino-monomethylpentosen, von folgendem speziellen Aufbau:



Die Konstitution wurde hauptsächlich durch Abbau mit HJO₄, UV- und IR-Spektroskopie und — bei den Aminozuckern — durch alkalische Abspaltung der Dimethylamino-Gruppe bewiesen. Die optische Konfiguration ist noch nicht völlig festgelegt. Es ist anzunehmen, daß die neuen Pentosen — wohl durch eine gemeinsame in ihnen vorkommende Atomanordnung — für die Aktivität der Antibiotica, aus denen sie isoliert wurden, von ausschlaggebender Bedeutung sind, zumal alle diese ein ähnliches Wirkungsspektrum besitzen. —Mö. (Rd 737)

Wesentliche Einblicke in die biologische Synthese der Shikimisäure gelangen P. R. Srinivasan, M. Katagiri und D. B. Sprinson. Sie konnten zeigen⁶⁾, daß Sedoheptulose-1,7-diphosphorsäure durch einen Ultraschall-Extrakt aus der *Escherichia coli*-Mutante

83—24 von B. D. Davis⁷⁾, die Shikimisäure anhäuft, quantitativ in die schon von letzterem⁸⁾ als Vorstufe erkannte 5-Dehydroshikimisäure umgewandelt wird, in einer Reaktionsfolge, bei der sich Cozymase als notwendig, Natriumfluorid als hemmend erwies. Die Vermutung — es handele sich um eine Zwischenreaktion, die auch bei der Glykolyse abläuft — ist jetzt bestätigt worden: die Reaktion muß als die Dismutation von Dioxy-aceton-phosphorsäure zu Phospho-enolbrenztraubensäure und d-3-Phosphoglycerinsäure angesehen werden. Damit ergibt sich folgendes Schema für die Shikimisäure-Synthese in *E. coli*:



(J. Amer. chem. Soc. 77, 4943 [1955]). —Mö.

(Rd 736)

Ein neuer Weg der biologischen Aneurin-Synthese wurde von D. L. Harris in *Neurospora crassa* entdeckt. Bisher war angenommen worden¹⁰⁾, daß bei der Synthese dieses Vitamins sowohl ihre Thiazol- wie ihre Pyrimidin-Komponente fertig gebildet und dann zum Aneurin miteinander vereinigt werden. Harris beobachtete nun eine Doppelmutter, die „Thiazol“ und „Pyrimidin“ zum Wachstum benötigt, obgleich sie die beiden Komponenten in gleicher Menge synthetisiert wie der Wildstamm. Außerdem reichert die Mutante eine Vorstufe der Thiazol-Komponente an, die sich als Antagonist nicht nur von „Thiazol“ selbst, sondern auch von „Pyrimidin“ erwies. Des weiteren existieren Mutanten, die eine Aneurin-ähnliche Substanz anreichern, bzw. zum Wachstum benötigen. Die Analyse hat zu dem Schluß geführt, daß in *Neurospora* ein zweiter Syntheseweg für Aneurin vorliegt. Danach bildet sich aus der Thiazol-Vorstufe nicht nur „Thiazol“, sondern sie vereinigt sich auch direkt — wahrscheinlich mit Hilfe desjenigen Enzyms, das „Thiazol“ und „Pyrimidin“ miteinander vereinigt — zu einer Aneurin-artigen Molekel, die dann anschließend erst in Aneurin selbst umgewandelt wird. Dieser Weg der Aneurin-Synthese scheint nicht nur in *Neurospora*, sondern auch in einer Reihe anderer Mikroorganismen den Hauptweg für die Synthese dieses Vitamins darzustellen. (Arch. Biochem. Biophys. 57, 240 [1955]). —Mö. (Rd 733)

Reproduktionsversuche Moewuscher Experimente. Während des Aufenthaltes von Franz Moewus und Frau im Laboratorium von F. J. Ryan, Department of Zoology, Columbia University, New York, wurden von den Mitarbeitern F. J. Ryans gleichgestimmte, gewissenhafte Versuche unternommen, eine Anzahl seiner Versuche über monözische und diözische Stämme von *Chlamydomonas eugametos*, einige Mutanten der letzteren und einen monözischen Stamm von *Polytoma wella* zu wiederholen. Kulturflüssigkeiten männlicher und weiblicher *C. eugametos* und die Substanzen Phenylalanin, Rutin, Isorhamnetin und Paeonin wurden benutzt; für jede von diesen waren spezifische Wirkungen angegeben worden. Material und Bedingungen waren die gleichen wie bei Moewus, die Experimente waren von ihm gewählt und er beteiligte sich an einigen von ihnen. Jedoch ist nach 16 Monaten keine greifbare Bestätigung zur Hand; sogar für die Experimente die Herr und Frau Moewus ursprünglich im Ryanschen Labor ausgeführt hatten (F. Moewus, Biol. Bull. 107, 293 [1954]) mußten die Wiederholungsversuche aufgegeben werden. Eine genaue Beschreibung der Versuche kann von F. J. Ryan angefordert werden. (Science [Washington] 122, 470 [1955]). —Mi. (Rd 716)

⁷⁾ J. biol. Chemistry 191, 315 [1951].

⁸⁾ I. I. Salamon u. B. D. Davis, J. Amer. chem. Soc. 75, 5567 [1953].

⁹⁾ U. Weiss, B. D. Davis u. E. S. Mingioli, ebenda 75, 5572 [1953].

¹⁰⁾ S. z. B. E. F. Möller, Fortschr. chem. Forsch. 2, 152 [1951].

¹⁾ P. P. Regna, F. A. Hochstein, R. C. Wagner u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 75, 4625 [1953].

²⁾ P. F. Wiley u. O. Weaver, ebenda 77, 3422 [1955].

³⁾ H. Brockmann, H. B. König u. R. Oster, Chem. Ber. 87, 856 [1954].

⁴⁾ E. H. Flynn, M. V. Sigal, P. F. Wiley u. K. Gerzon, J. Amer. chem. Soc. 76, 3121 [1954].

⁵⁾ F. A. Hochstein u. P. P. Regna, J. Amer. chem. Soc. 77, 3353 [1955].

⁶⁾ D. B. Sprinson in W. D. McElroy u. B. Glass: Amino acid metabolism, John Hopkin Press, Baltimore, Md. 1955, S. 817.