

Die Bildung der Stickstoff-Sauerstoff-Atmosphäre der Erde dürfte zeitlich wesentlich nach der Bildung der festen Erdkruste durch Entweichen von ursprünglich vorhandenem, überschüssigem und anschließend durch Entweichen von chemisch-physikalisch aus NH_3 und H_2O freigesetztem Wasserstoff aus dem Schwerefeld der Erde zustande gekommen sein. Die Dauer für die Bildung unserer heutigen Atmosphäre wird mit rd. $2 \cdot 10^9$ Jahren angenommen. Der Zerfall des Methans, Ammoniaks und Wassers läßt sich durch die Ionisierung der Stratosphäre und die photochemische Wirkung der Sonnenstrahlung erklären. Für die Entstehung des Lebens auf der Erde ist diese Annahme deswegen von Interesse, weil, wenn sie zutrifft, zur Zeit und unmittelbar nach Entstehung der Erdkruste eine reduzierende Atmosphäre vorlag, in der Wasser, Ammoniak und Kohlenwasserstoffe an Stelle von freiem Stickstoff und Sauerstoff vorhanden waren, was für die Bildung organischer Verbindungen und schließlich des Lebens günstiger war. (Werner Kuhn, Chem. Ber. 89, 303 [1956]). —Gä. (Rd 53)

Absinken des p_{H} -Wertes in Boden und Gewässern durch Atom-bomben-Explosionen befürchtet H. Harrassowitz¹⁾. Schon die reichlichen Niederschlagsmengen der letzten Jahre sollen diesen Wert deutlich erniedrigt haben. Nach Messungen des Autors an geeigneten Regen-, Tau- und Schnee-Proben aus Gießen und dem Westerwald sollen zwei Häufigkeitsmaxima auftreten, ein großes zwischen p_{H} 4,2 und 4,5 und ein kleines bei $p_{\text{H}} \sim 5,2$. Daraus wird auf das Vorkommen von mindestens zwei verschiedenen Säuren in den Niederschlägen geschlossen. Da im Rauchpils von Atom-bomben-Explosionen beachtliche Mengen Salpetersäure vorhanden sind, erscheinen in Zukunft noch erhebliche Erniedrigungen des p_{H} -Wertes in den Niederschlägen, und damit im Boden und in Gewässern, nicht ausgeschlossen. Dies würde aber zu Schäden für Landwirtschaft und Fischzucht führen. (Naturwissenschaften 43, 11 [1956]). —Mö. (Rd 69)

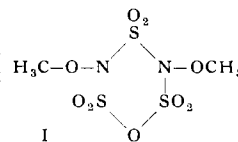
Verwendung von Arsentribromid als Immersionsflüssigkeit prüft R. Meyrowitz. Die Mischung von AsBr_3 , S (Se, HgS) und As_2S_3 besitzt einen hohen Brechungsindex. Die Immersionsflüssigkeit wird hergestellt durch Lösen von Se und As_2S_3 in AsBr_3 und Erwärmen auf 100°C . Nach einigen Stunden wird die trübe Lösung filtriert und gut verschlossen aufbewahrt. Physikalische Daten (Präparat 6 AsBr_3 , 2 Se, 2 As_2S_3): Brechungsindex n_D^{25} 2,11; Temperaturkoeffizient dn/dT $6 \cdot 10^{-4}$; Dispersion $288 \cdot 10^{-4}$. Die dunkelrote, viscosc Flüssigkeit besitzt in dünner Schicht eine hellgelbe Farbe. Durch Mischen entspr. Komponenten können noch höhere Brechungsindizes erreicht werden. (Science [Washington] 122, 1272 [1956]). —Gä. (Rd 74)

Den Einfluß hoher Drucke auf die Halbleitereigenschaften des Isoviolanthrons untersuchte Hiroo Inokuchi. Einkristalle polycyclischer Aromaten sind schwer herzustellen, weshalb man den elektrischen Widerstand am gepreßten Pulver mißt. Die Druck-Widerstands-Kurve zeigt einen Knick; sie sinkt bis 80 kg/cm^2 steil ab, dann nur mehr wenig. Der steile Kurventeil entspricht vermutlich dem „Kontaktwiderstand“, d. h. bei 80 kg/cm^2 liegt dichteste Packung vor, der flache Teil dem „inneren Widerstand“ der Substanz. Steigert man den Druck weiter, so nimmt der „innere Widerstand“ reversibel und kontinuierlich ab und beträgt bei 8400 kg/cm^2 nur mehr $1/600$ des Wertes bei Normaldruck. Als Inkrement der Leitfähigkeit bei hohen Drucken wird eine Deformation des Molekelgitters und ein Überlappen der Elektronenwolken angenommen. (Bull. chem. Soc. Japan 28, 570 [1955]). —Pe. (Rd 79)

Hochspannungskurzschlußfunken zur Synthese von Siliciumchloriden verwenden Hans Kautsky und Hans Kautsky jun. Die Apparatur: ein Regeltrafo (0–220 V, Leistung max. 5 kV·A) führt dem Hochspannungssötrafo (I) (max. 10 kV bei 5 kV·A) primär die für den im Gefäß (II) auszuführenden Versuch notwendige Energie zu. Zwischen I und II liegt ein Kondensator von 0,05 μF in Parallelschaltung. Aus Silicium und Siliciumtetrachlorid ließen sich nach beendetem Funkenspiel zwischen den Elektroden (10–30 h) verschiedene Siliciumchloride fraktionieren, die bis zum $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ destillierbar waren (0,1 Torr). Bei Heiztemperaturen über 210°C trat Disproportionierung im Destillierkolben ein unter Bildung niederer Chloride und gelbem Polysiliciummonochlorid (SiCl_n). $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ konnte so zum erstenmal rein gewonnen und analytisch charakterisiert werden. (Chem. Ber. 89, 571 [1956]). —Gä. (Rd 55)

¹⁾ Ein erster Hinweis auf das Problem stammt bereits von Ch. N. Martin; s. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 239, 1287 [1954].

Über ein neues Ringsystem aus Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff berichten Margot Goehring und H. K. A. Zahn. In den meisten Schwefel-Stickstoff-Ringen liegt Stickstoff mit der Oxydationszahl –3 vor. Um einen Ring mit Stickstoff der Oxydationszahl –1 zu erhalten wurde O-Methyl-hydroxylamin mit Sulfurylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß umgesetzt. Das entstandene N,N'-Dimethoxy-sulfamid (Fp $100,5^\circ\text{C}$) bildet mit SO_3 (verd. mit trockenem N_2) N,N'-Dimethoxy-sulfamid-disulfonsäure-anhydrid (I), in Form farbloser, stark lichtbrechender Kristalle; Reinigung gelingt durch wiederholte Sublimation bei $40^\circ\text{C}/0,01 \text{ Torr}$. I ist bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß völlig beständig; Fp 91°C unter Zersetzung. Entzündet leicht beim Erhitzen an der Luft. Solvolyse von I mit Diäthyläther ergibt den entspr. Ester als gelbliches Öl; Hydrolyse liefert Schwefelsäure. (Chem. Ber. 89, 179 [1956]). —Gä. (Rd 58)

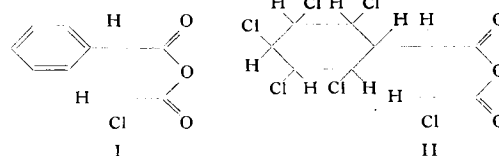


Tetrakis(hydroxymethyl)-phosphonium-chlorid bildet hervorragende feuerresistente Harze mit Aminen, Phenolen, polybasischen Carbonsäuren und -anhydriden. Das zu schützende Gewebe wird mit den wasserlöslichen, monomeren Reaktionsprodukten imprägniert und danach einige Minuten bei über 100°C geräuchert, wobei Polymerisation und Verharzung eintritt. Die Polymerisation wird katalytisch (z. B. durch 4-Amino-4-methyl-2-pentanol) stark beschleunigt. Als Amin-Komponente haben sich Harnstoff und Melamin bewährt. Mit Phenolen reagiert Tetrakis(hydroxymethyl)-phosphonium-chlorid ähnlich wie Formaldehyd, die Reaktionsprodukte sind meist unschmelzbar und — im Gegensatz zu den Formaldehyd-Phenol-Harzen — feuerresistent. (W. A. Reeves und J. D. Guthrie, Ind. Engng. Chem. 48, 64 [1956]). —Gä. (Rd 76)

Cyclopentadienyl-stickoxyd-Verbindungen des Chroms und Mangans wurden von T. S. Piper und G. Wilkinson dargestellt und untersucht. Sie setzten jeweils das wasserfreie Chlorid mit Cyclopentadien-natrium und weiter mit NO in Tetrahydrofuran um. Im $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ ist nach dem IR-Spektrum das Chrom über eine „sandwich bond“ mit dem Ring verbunden, es hat 14 Valenzelektronen auf den 3d-, 4s- und 4p-Bahnen. Aus dem Diamagnetismus der Molekel geht hervor, daß zwei von den 4p-Elektronen nicht zur Bindung verwendet werden. Für die grüne Mangan-Verbindung (C_5H_5) $_2\text{Mn}(\text{NO})_2$ erscheint nach dem IR-Spektrum eine Struktur wahrscheinlich, in der die beiden Metallatome über den Stickstoff einer NO-Gruppe verknüpft sind. Auf Grund der Malesäure-Aktivität wird für einen Cyclopentadienyl-Ring eine σ -Bindung zum Metall angenommen. (Inorgan. nuclear Chem. 2, 38 [1956]). —Pe. (Rd 63)

Einen Tüpfeltest für Gold arbeiteten Ph. W. West und T. McCoy aus. Die Probelösung wird mit Kaliumchlorid gesättigt und mit Butylalkohol versetzt. Wenn man einen Tropfen der Lösung mit einem Tropfen Naphthylamin zusammen bringt, tritt bei Anwesenheit von Gold nach 3 min Violettfärbung auf; Erfassungsgrenze $1 \mu\text{g}$. Die Methode ist besonders für Blutproben von Arthritiskranken wichtig, da Goldpräparate zuweilen als schmerzlinderndes Mittel gegeben werden. (Chem. Engng. News 34, 340 [1956]). —Pe. (Rd 78)

Die Photochlorierung des Benzols in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid untersuchten G. G. Ecke, L. R. Buzbee und A. J. Kolka. Während bei der Chlorierung im Licht Benzol in Hexachlorcyclohexan und Maleinsäureanhydrid in α,α' -Dichlor-bernsteinsäureanhydrid übergehen, entsteht bei der Photochlorierung einer Mischung der beiden α -Phenyl- α' -chlorbernsteinsäureanhydrid (I) und wahrscheinlich α -(2,3,4,5,6-Pentachlor-cyclohexyl)- α' -chlorbernsteinsäureanhydrid (II). Die Reaktion soll über einen Radikalketten-Mechanismus ablaufen, da sie durch Licht und Peroxyd



in Gang gebracht, aber durch molekularen Sauerstoff gehemmt wird. I läßt sich mit 30 bis 35proz. Ausbeute zu Phenyl-malein-

säure-anhydrid III enthalogenieren. Durch die billigen Ausgangsmaterialien ist diese Darstellung von III, trotz der relativ niedrigen Ausbeute eine bequeme Methode. (J. Amer. chem. Soc. 78, 79 [1956]). —Bm. (Rd 65)

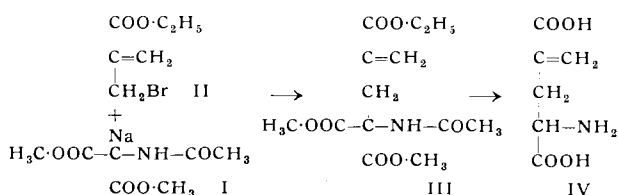
Hexafluor-azomethan wurde von O. Glemser, H. Schröder und H. Haeseler nach einem neuen Verfahren dargestellt. CNCl wurde im Stickstoff-Strom über AgF_2 geleitet, wobei sich $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ neben etwas blauem $\text{F}_3\text{C}-\text{NO}$ bildete. Letzteres ist vermutlich durch einen Oxyd-Gehalt des AgF_2 entstanden. Hexafluor-azomethan ist eine farblose, gegen Wasser und Alkalilauge bemerkenswert stabile Substanz vom Kp -31°C und Fp -130°C . (Z. anorgan. allg. Chem. 282, 80 [1955]). —Pe. (Rd 62)

Eine Modifizierung der Oberfläche von Polyäthylen-Folie erzielte K. Rossmann durch elektrische Glimmentladung im Vakuum und Behandlung mit Tesla-Entladungen bei Normaldruck. Dadurch wird die Aufnahmefähigkeit für Drucktinte (Verpackungen) erhöht. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß Doppelbindungen und C=O-Gruppierungen entstehen, von denen die letzteren für die Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit von Bedeutung sind. Auch Ozon wirkt nach längerer Zeit modifizierend, jedoch weit langsamer als die Tesla-Entladungen. (J. Polymer Sci. 19, 141 [1956]). —Se. (Rd 81)

Sauerstoff enthaltende Gruppen an Ruß- und Aktivkohle-Oberflächen bestimmen M. L. Studebaker, E. W. D. Huffman, A. C. Wolfe und L. G. Nabors durch Umsetzung mit Diazomethan. Durch saure Hydrolyse lassen sich die gebildeten, ester- oder ätherartigen Methoxyl-Gruppen unterscheiden, während der Gesamt-Methoxyl-Gehalt durch Spaltung mit HJ ermittelt wird. Aus Chinon-Gruppierungen stammender Sauerstoff wird durch Reduktion mit NaBH_4 und Messung des unverbrauchten NaBH_4 bestimmt: ungefähr 18 % des Gesamt-Sauerstoff-Gehaltes von Rußen und Aktivkohle liegt 1,4-chinoid vor, etwa 5–15 % als Carboxyl-Gruppe. Phenolischer Sauerstoff ergab sich zu rd. ein Drittel des Carboxyl-Sauerstoffes. Die Kenntnis des Sauerstoff-Gehaltes von Rußen ist für die Technik der Vulkanisation wichtig, z. B. verzögern organische Säuren die Vulkanisation. Die Anwesenheit von 1,4-Chinonen dürfte die H_2S -Konzentration während der Vulkanisation beeinflussen. (Ind. and Engng. Chem. 48, 162 [1956]). —Gä. (Rd 75)

Den Disulfid-Austausch in Polysulfid-Polymeren untersuchten E. R. Bertozzi, F. O. Davis und E. M. Fettes. Aus organischen Dihalogeniden und Na_2S_2 wurden Linearpolymere mit —SS-Verknüpfungen innerhalb der Kette hergestellt. Nach Einwirkung von Butyl-Derivaten (Chlorid, Disulfid, Mercaptan, Sulfid) in Gegenwart von Na_2S_2 wurden Verkürzungen der Ketten beobachtet, da Kettensegmente mit Butyl-Endgruppen auftreten. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema: —SS— + RSSR = —SSR + —SSR. Butylmercaptan ist ohne Na_2S_2 -Zusatz wirksam. Allgemein können Thiole den Auswechselmechanismus in ähnlicher Weise wie dargestellt herbeiführen. So sind Polysulfid-Polymere jedes gewünschten Molgewichtes mit verschiedenen funktionellen Endgruppen darstellbar. Voneinander verschiedene Polysulfid-Polymere ergeben mit Na_2S_2 Copolymere. Auch aus dem biologischen Bereich ist das Auftreten der oben erwähnten Reaktionen bekannt geworden. Es wird z. B. die Denaturierung des Ovalbumins und des Rinderplasma-Albumins der Bildung von Disulfid-Querverbindungen zugeschrieben. Dabei soll die Reaktion einer Thiol-Gruppe der einen Molekel mit der intramolekularen Disulfid-Bindung einer anderen zu einer Disulfid-Querverbindung führen. Thioglykolsäure vermag gebundenes Cystin in Keratin in gebundenes Cystein zu überführen. (J. Polymer Sci. 19, 17 [1956]). —Se. (Rd 80)

γ -Methylen-glutaminsäure, IV, präparativ zugänglich. IV, die 1952 in Erdnußpflanzen entdeckt, auch in Tulpen und im Hopfen nachgewiesen wurde, spielt eine wichtige Rolle im Stickstoff-Stoffwechsel der Pflanze. H. Hellmann und F. Lingens haben nun Acetamino-malonester (I) durch α -Brommethyl-acrylester (II)



mit 90proz. Ausbeute zu dem α -Methylen-glutarsäure-Derivat III alkyliert, das in 85proz. Ausbeute zum IV-Hydrochlorid hydrolysiert werden kann. Durch Ausfällen mit Ammoniak läßt sich die freie Säure gewinnen, die mit dem racemisierten Naturprodukt (das in der L-Form vorliegt) identisch ist. (Chem. Ber. 89, 77 [1956]). —Bm. (Rd 51)

Hemmung der „in vitro“-Hämoglobin-Synthese durch „Lost“, „N-Lost“ und ähnliche β -Chloräthyl-Derivate fanden Cl. Paoletti, R. Truhaut und M. Tubiana. Als Muttersubstanzen des Hämoglobins wurden α - ^{14}C -Glykocoll und $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ -Citrat verwendet, das Synthese-System bestand aus an Reticuloeyten angereichertem Blut in Borat-Puffer von $\text{pH} = 7.4$. 50proz. Hemmung der Hämoglobin-Synthese wurde erzielt mit 2 Mol Di-(β -Chloräthyl)-sulfid, 0,7 Mol Tri-(β -chloräthyl)-amin und 0,5 Mol Methyl-di-(β -chloräthyl)-amin. Es konnte eindeutig gezeigt werden, daß (jedenfalls bei höherer Konzentration der Hemmstoffe) nicht die Resorption der Muttersubstanzen, sondern vornehmlich die Synthese des Hämoglobins betroffen ist, insbes. da Anreicherung von Nicht-Hämin-Fe in den roten Blutkörperchen nachgewiesen wurde. Die Autoren nehmen an, daß die beobachtete Hemmung der Hämoglobin-Synthese eine wesentliche Ursache der Aplasie (des Schwunds) der hämatopoetischen Gewebe ist, einer Nebenwirkung, die bei der chemotherapeutischen Anwendung dieser Substanzen gegenüber gewissen Krebsformen der hämolympheiden Gewebe und bei Hodgkinseher Krankheit (Pseudoleukämie) beobachtet wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 242, 567 [1956]). —Mö. (Rd 67)

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode für Cycloserin (D-4-Amino-3-isoxazolidinon) beschreibt L. R. Jones. Cycloserin reagiert im schwach sauren Medium mit Nitroprussidnatrium und gibt einen tief blaugefärbten Komplex, der für quantitative Bestimmungen bei 625 m μ geeignet ist. Die Farbe weicht geringfügig vom Beerschem Gesetz ab, ist aber reproduzierbar im Bereich von 5 bis 200 γ Cycloserin. Quantitativ bestimmt der Test Mengen von 2–3 γ mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$. Die Methode ist spezifisch für Cycloserin und geeignet zur Bestimmung in pharmazeutischen Präparaten im Blut, Urin und anderen biologischen Flüssigkeiten. (Analytic. Chem. 28, 39 [1956]). —Wi. (Rd 61)

Als Gegenspieler carcinogener aromatischer Kohlenwasserstoffe wurden bestimmte partielle Hydrierungsprodukte derselben von P. Kotin, H. C. Falk, W. Lijinski und L. Zechmeister erkannt. Als besonders wirksam (bei subkutanen Spindelzell-Sarkomen von C-51-Mäusen) erwiesen sich Dihydro- und Dekahydro-dibenzanthracen gegenüber Dibenzanthracen. Die carcinogene Wirkung des Methylholanthrens wurde viel weniger durch das 6,7-Dihydroals durch das 1,2,3,4,11,14-Hexahydro-Derivat desselben überwunden, vielleicht weil ersteres *in vivo* noch leicht in den aromatischen Kohlenwasserstoff zurückdehydriert werden kann. Perhydro-Derivate waren in jedem Fall wirkungslos. Nicht nur die Zahl der Tumoren war in Anwesenheit der partiell hydrierten Produkte geringer, sondern auch die Latenzzeit bis zum Angehen der Tumoren zeigte sich verlängert. Die Autoren nehmen an, daß der Wirkungsmechanismus für den neuen Antagonismus ein ähnlicher ist, wie derjenige beim Antagonismus zwischen Vitaminen und ihren Analoga. (Science [Washington] 123, 102 [1956]). —Mö. (Rd 68)

Identität des sog. Na-retinierenden Faktors mit Aldosteron nehmen J. A. Luetscher jr., R. Neher und A. Wettstein an. Dieser Hormon-artige Faktor, dessen Existenz zuerst von A. B. Deming und J. A. Luetscher¹⁾ erkannt worden war, wird von gesunden Personen nur in geringer, von Patienten mit gewissen Ödemen oder Herzfehlern in beachtlicher Menge im Harn ausgeschieden. Kürzlich konnte Aldosteron erstmals aus dem Harn eines an Nephrosis leidenden Kindes isoliert und identifiziert werden²⁾; nachdem dies jetzt ebenfalls bei zwei erwachsenen Patienten mit Blutstauungsfehlern möglich war, zweifeln die Autoren nicht mehr daran, daß Aldosteron den natürlichen Na-retinierenden Faktor darstellt. Die Isolierung gelingt durch Chloroform-Extraktion des Harns bei $\text{pH} = 1$, Papierchromatographie und Kristallisation aus Äther, Aceton und Wasser. Die Identität des isolierten Produkts mit einem authentischen Präparat von Aldosteron wurde durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes und durch Vergleich der IR-Spektren festgestellt. Die mittlere tägliche Ausscheidung an Aldosteron bei den beiden letzten Fällen erreichte schließlich einen Wert von 130 γ . (Experientia 12, 22 [1956]). —Mö. (Rd 70)

¹⁾ Proc. exp. Soc. Biol. Med. 73, 171 [1950].

²⁾ J. A. Luetscher jr., R. Neher u. A. Wettstein, Experientia 10, 456 [1954]; J. A. Luetscher jr., A. Dowdy, J. Harvey, R. Neher u. A. Wettstein, J. biol. Chemistry 217, 505 [1955].