

werden können. Die sog. Blattbräune ist auf Kali-Mangel zurückzuführen; stark wachsende Trauben reichern in sich das Kali an und entziehen es somit den Blättern. Man kann in Trockenzeiten auch Kalimangel der Pflanzen trotz ausreichendem Kaligehalt in der Krume beobachten; hier ist Vorratsdüngung zur Versorgung der tieferen Wurzelpartien mit Kali angebracht. Inter-costale Verfärbungen und in akuten Fällen ringförmig angeordnete Nekrosen sind die Merkmale von Magnesium-Mangel (meist auf sauren Böden). Besonders beachtenswert ist hier der Ionen-antagonismus zwischen Kalium und Magnesium. Mangel an Bor hat bei der Rebe wie bei anderen Pflanzen die Bildung typischer, brauner Flecken auf den Blättern und das Verkümmern der Vegetationspunkte zur Folge. Die Pollenkeimung ist von der Anwesenheit von Bor abhängig. Dem in vielen Weinbaugebieten schwere Schäden verursachenden Bormangel kann mit Borax-Düngung gesteuert werden, wobei allerdings eine Überdüngung auch wieder zu Schäden führen kann.

Aussprache:

Lindemann, Mannheim: Sind die natürlichen Mineralgehaltsschwankungen von Most und Wein im Normalbereich bereits so groß, daß sich ausgesprochene Mangelzustände nicht signifikant bemerkbar machen? — *Votr.*: Die Mineralgehalte von Trauben und Most lassen nicht mit Sicherheit auf das Vorliegen von Nährstoffmangel schließen. Kali wird z. B. von den Trauben auf Kosten und zum Nachteil der Blätter gespeichert. Bei Bor scheinen allerdings Minimalwerte in Trauben und Most das Vorliegen von Bor-Mangel zuverlässig anzuzeigen. — *Böhringer*, Neustadt: Die Frostresistenz der Reben wird gefördert durch Kali und Phosphat-Düngung. Dagegen bewirkt überschüssige Stickstoff-Gabe starke Anfälligkeit der Rebe gegen Erfrierungen. Steigerung der Frostresistenz der Rebe durch erhöhte Kali-Versorgung und Phosphat-Düngung ist experimentell nachgewiesen.

E. KUCHINKE, Schriesheim/Bergstraße: Zur Kenntnis der Potasan G-Vergiftung.

Ein Vergiftungsfall durch das Kartoffelspritzmittel „Potas an G flüssig“ (W. Z.) gab Anlaß zu eingehenden Untersuchungen. „Potas an G flüssig“ enthält Hexachloreyclohexan und das eigentliche „Potas an“, 4-Methyl-7-oxyeumarin-thiophosphorsäure-diäthylester. Während durch Wasserdampfdestillation nur das Hexachloreyclohexan abgetrennt werden konnte, zersetzte sich bei der Hochvakuumdestillation der Thioester leicht und das Hexachloreyclohexan ließ sich nicht restlos erfassen. Einwandfreie Trennung gelang jedoch durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd: Im mittleren Teil der Säule blieb das Potasan, im oberen Teil der Emulgator und im Durchlauf fand sich das Hexachloreyclohexan. Auch aus Potasan-Staub wurde der Thiophosphorsäureester isoliert. Das bei der Verseifung entstehende 4-Methyl-7-oxyeumarin gab mit verdünnter Natronlauge eine kornblumenblaue Fluoreszenz, die unter der Quarzlampe noch bei einer Verdünnung von 0,5 mg/ml zu erkennen war. Diese sehr empfindliche Fluoreszenzreaktion trat auch im Urin des Vergifteten auf, während eine Reihe anderer toxischer Substanzen diese Reaktion auch im Urin nicht gaben. Von „Potas an G flüssig“, Potasan und Methyl-oxyeumarin wurden mit dem Spektralphotometer (Firma Zeiss-Opton M_4O_2) Absorptionskurven aufgenommen. Auch der papierchromatographische Nachweis von Potasan und Methyl-oxyeumarin gelang nach der Methode von *Hübner* und *Pfeil*. Bei einem R_f -Wert von 0,23 bis 0,24 zeigten die Substanzen auf dem Chromatogramm die charakteristische blaue Fluoreszenz. Bei dem Vergiftungsfall wurde nun das Hexachloreyclohexan aus den Organen durch Wasserdampfdestillation isoliert, während der Rückstand nach Extraktion-

und Aufarbeitung eine mit der Potasan G-Kurve gut übereinstimmende Absorptionskurve ergab. Der Rückstand enthielt nach Trennung nach *Stas-Otto* Methyl-oxyeumarin und geringe Mengen Barbiturat. Das Methyl-oxyeumarin wurde durch chromatographische Absorption an Aluminiumoxyd isoliert.

Aussprache:

Lindemann, Mannheim: Ist der vielfach zu beobachtende, vom Normalen abweichende, etwas muffige Geruch und Geschmack von Kartoffeln auf Potasan zurückzuführen? — *Steiff*, Mannheim: Potasan kommt beim Sprühen nur auf das Laub, nicht an die Frucht. *Wilhelm*, Freiburg: Der Geruch der Kartoffeln wird hauptsächlich durch ungenügend reine Hexachloreyclohexan-Mittel hervorgerufen. Hexachloreyclohexan wandert bzw. wird in der Pflanze transportiert, so daß ganz gelegentlich auch lediglich bei Laubbehandlung die Kartoffeln einen muffigen Geruch annehmen können.

U. SCHAIBLE, Stuttgart: Was läßt sich auf Grund der chemischen Analyse über das Verhalten eines Wassers gegen Metalle und Beton aussagen?

Die Zerstörung eines Betons kommt durch das Einwirken aggressiver Elemente aus dem Wasser auf den aus dem zugemischten Zement stammenden Kalk zustande und ist nicht nur von der Menge dieser Bestandteile, sondern auch von der mit dem Zementgehalt abnehmenden Porosität des Betons abhängig. Der Angriff wirkt sich in Auflösungen und chemischen Umsetzungen aus, wobei zwischen Beton-Anmachwasser und Grundwasser zu unterscheiden ist. Bei Grundwasser können vor allem aggressive Kohlensäure, daneben auch Mineralsäuren (p_H unter 6) und ihre Ammonsalze, freies Chlor, Huminsäuren, Sulfate (Gipstreiben), Magnesium-Verbindungen in größeren Mengen und auch fette Öle stören. Für Anmachwasser sind bedenklich hohe Sulfat-Gehalte, freie Säuren und organische Stoffe verschiedener Art in geringsten Mengen (z. B. Zucker). Es empfiehlt sich bei der Untersuchung von Wässern auf Beton-Aggressivität p_H -Wert, Sulfate, Permanganat-Verbrauch, bei Anmachwasser auch den Abdampfdruckstand, bei Grundwasser u. U. noch kalkaggressive Kohlensäure, Ammoniak-Verbindungen, Härte, Magnesia (wenn die Härte über 30 DH°), Sulfide, Huminstoffe, (wenn Permanganat-Verbrauch hoch) und Chloride zu bestimmen. Schließlich sei auf die Richtlinien für die Beurteilung der Betonschädlichkeit von Wässern (DIN 4030, September 1954, Fachnormenausschuß Bauwesen) hingewiesen.

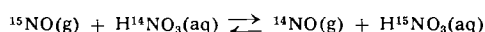
Wesentlich für Korrosionen durch Angriff von Wasser auf Metall ist das Ausbleiben der Bildung einer richtigen und gut haftenden Schutzschicht. Votr. ging auf Einzelheiten der Korrosionserscheinungen ein.

So greifen Chlor-Ionen in größeren Mengen Eisen, Zink, Aluminium und Kupfer an, unter Umständen auch nach Durchdringen der Schutzschicht. Sulfate sind vor allem für Eisen und Zink gefährlich, während Nitrate und Nitrite auf Zink und auch Kupfer einwirken. Kationen können durch Komplexsalzbildung korrosionsbeschleunigend wirken, z. B. NH_4 -Ionen, oder Lokalelementbildung, z. B. Kupfer-Ionen auf Eisen an Übergangsstellen von Stahlröhren zu Kupferboilern. Schäden entstehen auch leicht durch Änderung der Wasserzusammensetzung gegen früher, z. B. durch zugesetzte Reinigungs- oder Aufbereitungsmittel. Bei entspr. Wasseranalysen sind vor allem zu prüfen: p_H -Wert, Härte, freie und rostschutzverhindernde Kohlensäure, Chloride bei allen Metallen, Sulfate bei Zink und Eisen, Nitrate und Ammoniak-Verbindungen bei Zink und Kupfer, wenn möglich Sauerstoff. (Nähere Richtlinien vgl. Gas und Wasserfach, Heft 4, Febr. 1956).

[VB 789]

Rundschau

Die Herstellung von 99,8proz. ^{15}N gelang *W. Spindel* und *T. J. Taylor* durch chemischen Austausch. Sie benützten die Reaktion



in einem System von zwei Thermodiffusionssäulen. In die erste Säule werden oben 15 ml/min 10-molarer Salpetersäure mit natürlichem ^{15}N -Gehalt gegeben. Die kondensierten Produkte am Ende der Säule werden — automatisch kontrolliert — mit SO_2 durchspült, um die für den kontinuierlichen Austausch notwendige Menge NO zu erzeugen. Als Nebenprodukte bilden sich NO_2 und H_2SO_4 . Diese erste Säule wird ungefähr drei Tage allein betrieben, bis der ^{15}N -Überschuß am unteren Ende 6,75 % beträgt. Dann werden mit Hilfe einer Pumpe 4 % der am Boden der Kolonne kondensierten Flüssigkeit in die zweite Kolonne gegeben, in der sich dieselbe Reaktion abspielt. Das anfallende NO wird mit Wasser und Luft in HNO_3 übergeführt. Nach ungefähr 14 Tagen hat sich am Boden der zweiten Säule 99,8proz. ^{15}N angereichert.

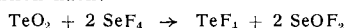
Diagramme über die Abhängigkeit der ^{15}N -Konzentration von der Zeit sind angegeben. (J. chem. Physics 24, 626 [1956]). —Wi. (Rd 228)

Die kurzlebigen Zinn-Isotopen 130,131 und ^{132}Sn konnten *A. C. Pappas* und *D. R. Wiles* in Spaltprodukten finden. Die Existenz dieser Isotopen, insbes. des ^{132}Sn ist von Interesse, da Spaltprodukte mit geschlossenen Schalen von entweder 50 Protonen oder 82 Neutronen bei der Spaltung bevorzugt entstehen müßten. ^{132}Sn hat aber beides, so daß dafür trotz der hohen Neutronenzahl (8 mehr als stabiles ^{124}Sn) eine meßbare Halbwertszeit von etwa 5 min vorausgesagt wurde. Zur Isolierung der Sn-Isotope von anderen Spaltprodukten wurde ein 45 sec-Verfahren ausgearbeitet: Sn wird als Dithizon-Komplex mit Tetrachlorkohlenstoff aus weinsaurer Lösung extrahiert und das Tochterelement Antimon wird durch Schütteln mit gepufferter Tartrat-Lösung fortlaufend entfernt. Als Halbwertszeiten wurden gefunden: ^{130}Sn $2,6 \pm 3$ min;

^{131}Sn 3,4 \pm 0,5 min; ^{132}Sn 2,2 \pm 0,3 min; für das Tochterelement Antimon: ^{130}Sb 10,0 \pm 0,5 min; ^{132}Sb 2,0 \pm 0,2 min. (J. Inorgan. Nucl. Chem. 2, 69 [1956]) —Pe. (Rd 194)

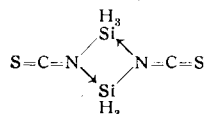
Die Bildung eines Tantalhydrides konnten T. R. Waite, W. E. Wallace und R. S. Craig bei Untersuchungen über Struktur und Phasenbeziehungen am System Tantal-Wasserstoff feststellen. Schon Kelley (J. chem. Physics 8, 316 [1940]) fand bei Messungen der spezifischen Wärme von Tantal mit verschiedenem H_2 -Gehalt starke Anomalien. Die Ergebnisse von Kelley lassen sich nach Waite, Wallace und Craig zwanglos deuten durch die Annahme, daß sich bei tiefen Temperaturen aus der bei Zimmertemperatur existierenden festen Lösung des H_2 in Tantal ein Hydrid abscheidet. Die Hydridphase hat eine Zusammensetzung, die nahezu der Formel Ta_2H entspricht. Röntgendiagramme zeigen, daß die feste Lösung kubisch-raumzentriert, das Hydrid tetragonal kristallisiert. (J. chem. Physics 24, 634 [1956]). —Wi. (Rd 229)

Eine einfache präparative Methode zur Herstellung von Tellur-tetrafluorid geben R. Campbell und P. L. Robinson an. Die Darstellung von TeF_4 durch Reduktion von TeF_6 mit Te oder Einwirkung von Nitrilfluorid auf Te ist infolge der sehr langen Reaktionszeiten unbefriedigend und liefert nur kleine Mengen. Einfacher erhitzt man TeO_2 mit SeF_4 auf 80 °C im Vakuum, wobei unter lebhafter Reaktion nach:



Umsetzung zu TeF_4 eintritt. SeF_4 und SeOF_2 werden durch Destillation und anschließendem Erhitzen auf 100 °C/10⁻² mm restlos abgetrennt, wobei kristallisiertes TeF_4 zurückbleibt. (J. chem. Soc. [London] 1956, 785). —Ma. (Rd 201)

Pseudohalogen-Derivate von Monosilan untersuchte A. G. MacDiarmid. Beim Überleiten von Silyljodid über Silbercyanid entsteht Silyl-isocyanid und nicht, wie bisher angenommen wurde, Silylcyanid. Die Substanz bildet farblose Kristalle, ist nicht selbstentzündlich, aber brennbar. Der Fp beträgt 32,4 °C, der Kp wurde zu 49,9 °C, der Dampfdruck bei 0 °C zu 41,4 mm Hg und die Troutonsche Konstante zu 22,2 berechnet. Silyl-isothiocyanat wurde ebenso aus Silyljodid und Silberthiocyanat als farblose Flüssigkeit vom Kp -51,8 °C dargestellt. Nach dem IR-Spektrum ist die Struktur $\text{Si} \leftarrow \text{N} = \text{C} = \text{S}$ mit einer sehr festen π -Bindung zwischen Stickstoff und Silicium wahrscheinlich; die hohe Troutonsche Konstante läßt auf Assoziation, etwa in dieser Art schließen:



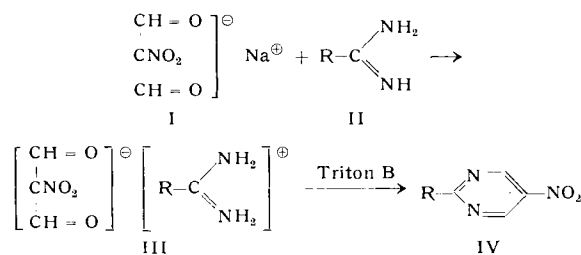
(J. Inorgan. Nucl. Chem. 2, 88 [1956]). —Pe. (Rd 195)

Photoelektrische Eigenschaften von Kupferphthalocyanin untersuchten Hiroaki Baba, Kazuo Chitoku und Keiji Nitta. Als Lichtquellen dienten eine Wolframdrahtlampe sowie Quecksilber- und Natriumdampflampen. Durch Verwendung geeigneter Filter ließ sich beweisen, daß sowohl UV als auch das nahe IR und sichtbares Licht photoelektrisch wirksam sind. Zur Leitfähigkeitsmessung wurde eine Oberflächenzelle benutzt. Die organische Verbindung war auf eine Quarzplatte aufgedampft, die sich zwischen den Goldelektroden der Zelle befand. Die Elektronenbeweglichkeit wurde mit einer Zelle vom „sandwich-Typ“ gemessen. Auf einem Platinscheibchen befand sich der zu untersuchende Kristall und darauf wurde ein dünner Goldfilm gedampft, der sich bei Belichtung negativ auflädt. Das Oberflächenpotential wurde mit einem Vibrations-Kapazitätselektrometer bestimmt. Feste Elektrode war eine mit der organischen Substanz bedeckte Platinscheibe. Je nach Belichtung ändert sich das Oberflächenpotential in gleicher Weise wie bei Germanium und anderen Halbleitern. Ähnliche Erscheinungen wurden auch an metallfreiem Phthalocyanin beobachtet. (Nature [London] 177, 672 [1956]). —Pe. (Rd 196)

Die Isolierung von Anthracen-Homologen aus Erdöl gelang W. Carruthers. Aus einem Kuweit-Rohöl wurden durch fraktionierte Vakuumdestillation, Extraktion der Destillate mit wäßrigem Aceton, Abtrennung der Anthracen-Derivate in Form alkalilöslicher Maleinsäure-Addukte und Reinigung der bei der Zerlegung erhaltenen Produkte durch Kristallisation oder Chromatographie an Al_2O_3 folgende Verbindungen erhalten: 2,6-Dimethylantracen, Kp 355—357,5 °C; 2,7-Derivat, Kp 357,5 bis 360 °C; 2,3,6-Trimethylantracen, Kp. 365—367,5 °C; 1,3,5,7-Tetramethylantracen, Kp 380—382,5 °C; 1,3,6,7-Derivat, Kp 385—387,5 °C; 2,3,6,7-Derivat, Kp 385—387,5 °C. Vier weitere Anthracene wurden nicht identifiziert. (J. chem. Soc. [London] 1956, 603). —Ma. (Rd 200)

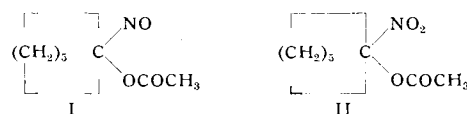
Über die wahrscheinliche Ursache der Flüchtigkeit von Schwermetallen im Erdöl berichten J. G. Erdman, V. G. Ramsay und W. E. Hanson. Eine Theorie¹⁾ behauptet, daß die Metalle rein mechanisch während der Destillation mitgerissen werden, die andere²⁾, daß sie in Form metallorganischer Verbindungen tatsächlich destillieren oder sublimieren. Als Argument für die 2. Theorie ist das Vorkommen von Metallporphyrinen im rohen Erdöl, das bereits A. Treibs³⁾ 1934 gefunden hatte, herangezogen worden⁴⁾. Zwar ist die (ohne Zersetzung verlaufende) Sublimierbarkeit von Porphyrinen schon lange bekannt und erstmals vor 30 Jahren von H. Fischer und J. Klaver⁴⁾ beim Ätioporphyrin beobachtet worden; ihre Metallkomplexe wurden jedoch bisher auf diese Eigenschaft nicht untersucht. Die Autoren fanden nun, daß neben Ätioporphyrin I auch dessen Komplexe mit V, Cu, Ni und Fe — den wichtigsten in Erdöldestillaten vorkommenden Metallen — bei 210 bis 316 °C (unter bestimmten Bedingungen) fast quantitativ in einer Stunde sublimieren. Dabei tritt keine Zersetzung ein, was durch Spektralanalyse der Sublimat (zwischen 220 und 700 m μ) nachgewiesen wurde. Somit ist ein neues, weit ausschlaggebenderes Argument zugunsten der 2. Theorie gewonnen. (Science [Washington] 123, 502 [1956]). —Mö. (Rd 189)

Amidine kondensieren mit Na-Nitromalonaldehyd zu 2-substituierten 5-Nitropyrimidinen. Nach P. E. Fanta und E. A. Hedman entsteht beim Verrühren wäßriger Lösungen von I und II-Hydrochlorid zunächst ein Salz III, daraus durch Erhitzen mit wenig Triton B (Benzyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd) in Wasser



oder Essigsäureanhydrid/Pyridin IV. Bei R=Aryl oder Aryl/Alkyl sind die Ausbeuten sehr gut, bei R=Alkyl jedoch gering, weil hier die Konkurrenzreaktion der Amidinsalzhydrolyse überwiegt. Katalytische Hydrierung von IV mit Pd (R = C_6H_5) gibt in hoher Ausbeute 2-Phenyl-5-aminopyrimidin, aus dem jedoch kein Diazoniumsalz darzustellen war. (J. Amer. chem. Soc. 78, 1434 [1956]). —Kö. (Rd 223)

Eine neue Reaktion von Ketoximen beschreiben D. C. Iffland und G. X. Criner. Oxime, wie z. B. Cyclohexanonoxim, Cyclopentanoxim, 2-Heptanonoxim, 4-Heptanonoxim, reagieren mit Pb-tetraacetat in Methylenchlorid oder Eisessig bei 5—10 °C unter Bildung unbeständiger, blauer, ölig Verbindungen, die bei Oxydation mit 30 %igem H_2O_2 und festem NaNO_2 in alkoholischer Lösung farblose, flüssige Verbindungen bilden. Auf



Grund deren Hydrolyse zu Keton und Essigsäure beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 kommt ihnen die Konstitution von Acetoxy-nitro-Verbindungen (II), den blauen Verbindungen die von Acetoxy-nitroso-Verbindungen (I) zu. 1-Acetoxy-1-nitrocyclopentan, Kp_{6mm} 98 °C, n_D^{25} 1,4510, d_4^{25} 1,172, Ausbeute 28 %; 1-Acetoxy-1-nitrocyclohexan, Kp 106 °C, n_D^{25} 1,4580, d_4^{25} 1,152, Ausb. 22 %; 2-Acetoxy-2-nitroheptan, Kp 110 °C, n_D^{25} 1,4327, d_4^{25} 1,023, Ausb. 20 %; 4-Acetoxy-4-nitroheptan, Kp 103 °C, n_D^{25} 1,4330, d_4^{25} 1,023, Ausb. 19 %. (Chem. a. Ind. 1956, 176). —Ma. (Rd 203)

Die Synthese eines cyclischen vierkernigen p-Kresolnovolaks beschreiben B. T. Hayes und R. F. Hunter. Ausgehend von 2-Brom-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan wurde über mehrere Zwischenstufen das lineare 4-kernige Resol I dargestellt. Beim Erhitzen in verd. essigsaurer Lösung mit HCl als Katalysator trat Cyclisierung zum Novolak II ein. II ist eine schwer

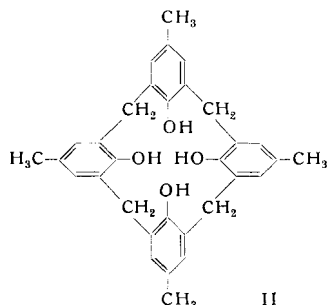
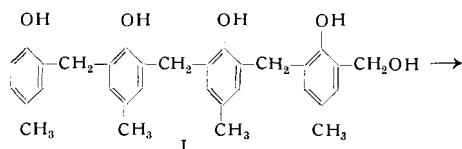
¹⁾ G. A. Mills, Ind. Engng. Chem. 42, 182 [1950]; P. H. Johnson u. K. L. Mills, ebenda 44, 1624 [1952].

²⁾ W. L. Nelson, Oil Gas J. 50, 160 [1951]; R. A. Woodle u. W. B. Chandler jr., Ind. Engng. Chem. 44, 2591 [1952].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 510, 42 [1934]; 517, 172 [1935].

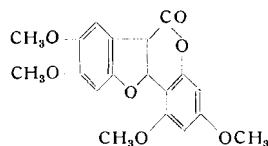
⁴⁾ Ebenda 450, 181 [1926].

schmelzbare Verbindung ($>300^{\circ}\text{C}$), deren IR-Spektrum die für eine 1,2,4,6-Tetrasubstitution charakteristische Bande zeigt, während die 1,2,4-Trisubstitutionsbande von I fehlt. Das Tetraacetat von II besitzt das erforderliche Molgew. und wiederum nur



die für Tetrasubstitution charakteristische Absorption. Die Synthese von II beweist, daß unter geeigneten Bedingungen beim Härten von Phenolformaldehydharzen cyclische Strukturen des angegebenen Typs entstehen können. (Chem. a. Ind., 1956, 193). —Ma. (Rd 202)

Wedelolacton wurde von T. R. Govindachari, K. Nagarajan und B. R. Pai aus *Wedelia calendulacea* isoliert und auf seine Struktur untersucht. Die Substanz enthält eine Methoxyl-Gruppe, bildet ein Triacetat und ein Tribenzoat und zeigt eine für ungesättigte δ -Lactone charakteristische Absorptionsbande. Erschöpfende Methylierung ergibt Tri-O-methylwedelolacton (vgl. Formel), dessen

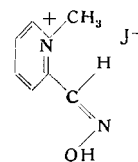


Struktur durch Ozonolyse und anschließenden alkalischen Abbau zu 6-Oxy-veratrumaldehyd und 2,4,6-Trimethoxy-benzoesäure sichergestellt ist. Die Methoxy-Gruppe im Wedelolacton ist noch nicht lokalisiert. (J. chem. Soc. [London] 1956 629). —Kö. (Rd 222)

Freie Schwefelsäure ist Ursache des extrem niedrigen p_{H} -Werts des Zellsaftes bestimmter Braunalgen bewies B. J. D. Meeuse. Extrakte und Preß-Säfte vieler Arten der Braunalgen-Gattung *Desmarestia* zeigen p_{H} -Werte zwischen 1 und 2 (tiefster beobachteter Wert 0,76). H. Kylin¹) wollte dies auf einen hohen Gehalt an freien organischen Dicarbonsäuren (Apfelsäure) zurückführen, während H. E. Wirth und G. B. Rigg²) das Vorliegen freier Schwefelsäure vermuteten. Durch Papierchromatographie, totale C-Analyse nach van Slyke-Folch, Bestimmung von organischen Säuren auf enzymatischem Wege, Alkali-Titrationskurve und das Gleichgewicht zwischen den wichtigsten Kationen und Anionen wurde die 2. Annahme bewiesen. — Freie Schwefelsäure war bisher im Pflanzenreich nur bei einer Begonia-Art gefunden worden (p_{H} des Zellsaftes 0,9 bis 1,36³). Im Tierreich scheint ihr Vorkommen nicht ganz so selten zu sein: verschiedene Schnecken (z. B. *Melanoidea*, *Caelaturia*) scheiden ein Sekret aus, das reich an freier Schwefelsäure ist⁴); besonders frappant ist der hohe Gehalt an freier Schwefelsäure in den sog. Vanadin-Zellen der Ascidien (Seescheiden)⁵). (Biochim. Biophys. Acta 19, 372 [1956]). —Mö. (Rd 188)

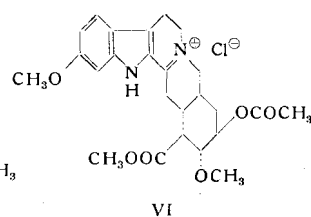
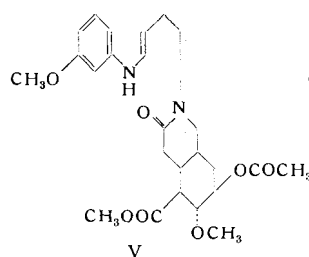
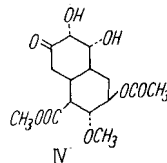
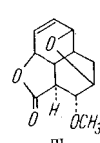
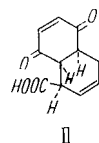
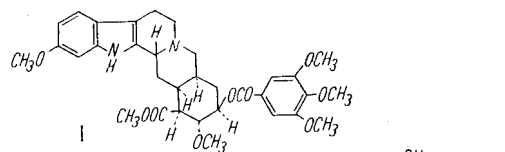
2-Pyridin-aldoxim-methojodid als Antagonisten für Cholinesterase-Inhibitoren synthetisierten I. B. Wilson, S. Ginsburg und H. Kewitz. Die Verbindung schützt Mäuse 100 %ig gegen Vergiftungen durch letale Dosen organischer Phosphor-Verbindungen, wie Diisopropylfluorophosphat oder des Insektizids Para-

oxon, und stellt möglicherweise ein Antidot für die sog. „Nervengase“ dar. Hydroxylamin und einfache Derivate desselben zeigen bereits eine gewisse reaktivierende Wirkung auf Cholinesterase, die durch organische Phosphor-Verbindungen des angegebenen Typs gehemmt ist, wobei Addition einer Phosphoryl-Gruppe an



die funktionelle Gruppe des Enzyms stattfindet. Diese muß bei der Reaktivierung wieder abgelöst werden. In der neuen Verbindung ist die Wirksamkeit von NH_2OH 10⁶mal gesteigert. Die Darstellung der Verbindung gelingt in einfacher Weise aus Pyridinaldehyd mit NH_2OH und Addition von Methyljodid. (Chem. Engng. News 34, 1446 [1956]). —Ma. (Rd 199)

Die Totalsynthese des Reserpins (I) gelang R. B. Woodward, F. E. Bader, H. Bickel, A. J. Frey und R. W. Kierstead. p-Benzochinon reagiert mit Vinylacrylsäure zu II, das sich über 6 Stufen in III umwandeln läßt. Bei dem über weitere 6 Stufen verlaufenden Schritt III \rightarrow IV wurden die einzelnen Zwischenprodukte isoliert und charakterisiert, genau wie von II \rightarrow III. Die Umwandlung IV \rightarrow V erfolgte ohne Isolierung der Zwischenverbindungen. Kochen von V mit POCl_3 führte zu dem quaternären Kation VI, das sich mit Natriumborhydrid zu dl-O-Acetyl-isoreserpinsäuremethylester (VII) reduzieren läßt, dessen IR-Spektrum mit dem l-Ester (VIIa) aus Reserpin identisch war. Durch Spaltung von VII mit Di-p-toluy-l-weinsäure wurde dann VIIa erhalten, das



durch Hydrolyse und Umsetzung mit HCl in Isoreserpinsäurehydrochlorid (VIII) verwandelt wurde. In einer 3-stufigen Reaktion wurde VIII zu Reserpinsäuremethylester umgesetzt, aus dem auf bereits bekanntem Weg mit 3,4,5-Trimethylbenzoylchlorid in Pyridin I gewonnen wurde. (J. Amer. chem. Soc. 78, 2023 [1956]). —Bm. (Rd 233)

N-Acetyl-l-asparaginsäure, die gebundene Form der Asparaginsäure im Gehirn. H. H. Tallan, St. Moore und W. H. Stein stellten kürzlich fest, daß ein großer Teil der Nicht-Protein-N-Fraktion im Gehirn von Katzen aus Asparaginsäure besteht, die aber nicht frei, sondern in gebundener Form vorliegt. Die Autoren konnten jetzt das „Konjugat“ unter Anwendung der Ionenaustausch-Chromatographie isolieren, und durch Fp, Elementaranalyse, optische Drehung und IR-Spektrum des p-Nitrobenzylesters als N-Acetyl-l-asparaginsäure identifizieren (Vergleich mit einem authentischen Präparat). Katzen- und Rattenhirn enthalten etwa 100 mg %, in Leber, Niere, Muskel und Harn von Katzen lassen sich jedoch höchstens 3 mg % nachweisen. Die Substanz dürfte also im Gehirn eine spezielle — bisher allerdings noch nicht erkannte — Rolle spielen. (J. biol. Chemistry 211, 927 [1954]; 219, 257 [1956]). —Mö. (Rd 191)

¹) Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 197, 7 [1931].

²) Amer. J. Bot. 24, 68 [1937].

³) E. F. Smith u. A. J. Quirk, Phytopathol. 16, 491 [1926].

⁴) S. z. B. G. R. Fish, Nature [London] 175, 733 [1955].

⁵) D. A. Webb, J. exper. Biol. 16, 499 [1939].