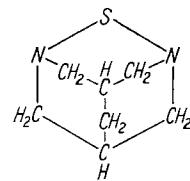
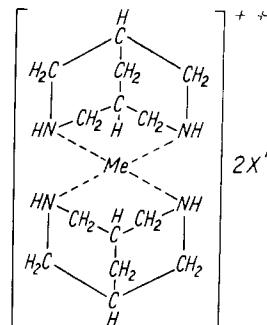


Durch Umsetzung von Bispidin mit Sulfoxylsäureester konnte 2-Thia-1,3-diaza-adamantan als neues Ringsystem mit Urotropin-Struktur und entspr. Eigenschaften erhalten werden.



Bispidin gibt mit Kupfer- und Nickel-Salzen stabile Komplexe der allgem. Formel:



denen ebenfalls Urotropin-Struktur zukommt. Diese Komplexe erweisen sich als stabiler als entspr. Komplexe mit Äthylendiamin.

[VB 795]

Rundschau

Silicon-Filme an der Ausflußöffnung von Mikrobüretten und -pipetten verhindern das lästige Hochkriechen von Flüssigkeitströpfchen an der Außenwand der Öffnung, das durch die hydrophile Natur des Glases begünstigt sein dürfte. Der Silicon-Film schafft eine hydrophobe Oberfläche, so daß z. B. mit der Koch-Mikrobürette Volumina von nur 0,0001 ml bequem abgemessen werden können. Vor allem bei Eichungen und Volumenbestimmungen kleinstter (etwa biologischer) Körper, oder auch der quantitativen Ultra-Mikroanalyse müßte der Beseitigung solcher Störungen Bedeutung zukommen. (Mary H. Pugh, Analytic. Chem. 28, 557 [1956].) —Gä. (R 244)

„Bikini-Asche“ und Uran-Spaltprodukte wurden papierchromatographisch untersucht von *S. Nakano*. Vortrennungen am Ionen-austauscherharz Amberlit I-R 120 führten zu vier Gruppen: I. Anionen und Ruthenium, II. Zirkon-Gruppe (Zirkon, Niob usw.), III. die Seltenen Erden und Cäsium und IV. die Erdalkalien. Die einzelnen Gruppen wurden in den Lösungsmittelgemischen iso-Amylalkohol 74/konz. HCl 26 bzw. Methanol 9/konz. HNO_3 oder 1 % Oxin in Eisessig papierchromatographiert. In der „Bikini-Asche“ konnte auf diese Weise ^{106}Ru und ^{91}Y nachgewiesen werden. Das Ruthenium verhält sich in verschiedenen Chromatographiergemischen unterschiedlich. So werden in iso-Amylalkohol/HCl zwei gut voneinander getrennte Flecke erhalten, während sich in Methanol/ HNO_3 das Ruthenium stärker verteilt. Aus der Leber von Thunfischen konnte ^{45}Ca extrahiert werden, die Aktivitäten waren aber zu gering, um im Papierchromatogramm sicher nachgewiesen werden zu können. (Bul. chem. Soc. Japan 29, 219 [1956]).

Einen neuen Kettenotyp in der Kristallstruktur des hochpolymeren Silicates Rhodonit wiesen *W. Hilmer, F. Liebau, E. Thilo und K. Dornberger-Schiff* nach. Aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen eines Rhodonits, $[(\text{Mn, Ca})\text{SiO}_3]_x$, der Zusammensetzung $4,03 \text{ MnO}, 0,97 \text{ CaO}, 5 \text{ SiO}_2$ ergaben sich die Gitterkonstanten $a = 6,68 \text{ \AA}$, $b = 7,66 \text{ \AA}$, $c = 12,20 \text{ \AA}$, $\alpha = 111,1^\circ$, $\beta = 86,0^\circ$, $\gamma = 93,2^\circ$ und in Verbindung mit der Dichte $d = 3,65 \text{ g/cm}^3$ in der Elementarzelle die Zahl der Formeleinheiten $(\text{Mn, Ca})\text{SiO}_3$ zu $X = 10$. Die Patterson-Projektion ist bezüglich Anordnung und Form der Maxima der des $(\text{NaAsO}_3)_x$ sehr ähnlich, so daß beide Ketten und die Kationenlagen eine strukturelle Übereinstimmung zeigen. Jedoch umfaßt die Periodizität der Rhodonit-

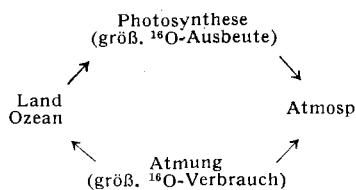
Kette wegen des Inhalts der Elementarzelle 5 SiO_4 -Tetraeder. Im Rhodonit liegt demnach neben den bereits bekannten Zweierketten (Diopsid) und Dreierketten (Bustamit, β -Wollastonit) ein noch nicht beschriebener Typ von Fünferketten vor, der auch mit den Spaltbarkeiten der Rhodonit-Kristalle gut übereinstimmt. (Naturwissenschaften 43, 177 [1956]). — Ma. (Re 208)

Die komplexometrische Titration von Ni(II)-, Cu(II)- und Co(II)-chloriden in wasserfreien Lösungsmitteln beschreiben B. D. Brummet und R. M. Hollweg. Die wäßrige Lösung der Metallchloride wird eingedampft, mit Methanol aufgenommen, mit dem Chelat-Komplexbildner versetzt und mit dem 4fachen Volumen (des Methanols) an Benzol verdünnt. Dann wird potentiometrisch mit 0,1 n NaOH-Lösung in Methanol/Benzol(1:4) titriert. Als Komplexbildner wurden untersucht: Dimethylglyoxim, 8-Oxychinolin, Dithizon, 1-Nitroso-2-naphthol. Die Genauigkeit der Methode entspricht der im System starke Base-starke Säure. Die mittlere Abweichung bei der Titration von NiCl_2 mit Dimethylglyoxim betrug z. B. 0,2 %. Es ist zu erwarten, daß sich das Verfahren auf weitere Metalle ausdehnen läßt, und daß auch Gruppenanalysen von Metall-Ionen ausgeführt werden können. (Analytic. Chem. 28, 448 [1956].) —Gä. (Rd 243)

Die potentiometrische Titration schwacher Säuren mit Tetra-butyl-ammoniumhydroxyd (I) in wasserfreien Lösungsmitteln untersuchen *G. A. Harlow, C. M. Noble, G. E. A. Wyld und R. H. Cundiff* sowie *P. C. Markunas*. I wird dargestellt entweder durch Passieren von Tetra-butyl-ammoniumjodid (II) durch einen Anionenaustauscher (in der OH-Form), oder durch Umsatz von II mit Ag_2O in Methanol oder Äthanol. Als geeignete Lösungsmittel für I erwiesen sich Isopropylalkohol und Benzol/Methanol (10:1)-Gemisch. Vorteile des Verfahrens: Die Salze von I mit den schwachen Säuren bilden im Gegensatz zu den K- und Na-salzen keine Niederschläge, außerdem wird die Empfindlichkeit der benutzten Glaselektrode durch das schwächer alkalische I nicht beeinflußt. Das Verfahren gestattet die potentiometrische Differenzierung dibasischer Säuren wie Oxal-, Wein-, Malein-, Bernstein-, Fumar- und Phthal-säure, deren Dissoziations-Konstante sich nur um rd. 10^2 unterscheiden; ferner wurden titriert Phenol, Aminosäuren, Imide, Thiole, Aminen usw. Als Lösungsmittel für die Säuren eignen sich Isopropylalkohol, Äthyläther, Aceton und Methyläthylketon. (Analytic. Chem. 28, 787, 792 [1956]). —Gä. (Rd 242)

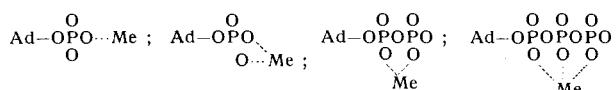
Phenylfluoron als Säure-Base-Indikator empfiehlt *M. N. Sastri*. 2,3,7-Trioxy-9-phenyl-6-fluoron eignet sich als Indikator für die Titration starker Säuren mit starken Basen. Der Farbumschlag beim Übergang vom alkalischen in den sauren Bereich ist rosa \rightarrow gelb. Die Indikatorlösung wird aus 50 mg der Verbindung in 5 cm³ 0,1 n NaOH und Wasser ad 100 cm³ hergestellt. Titrationen von n-0,1 n Lösungen gaben gute Übereinstimmung mit solchen unter Verwendung von Methylrot. (Naturwissenschaften 43, 179 [1956]). —Ma. (Rd 209)

Einen **Sauerstoff-Isotopen-Kreislauf** ähnlich dem Sauerstoff-Kreislauf in der Natur stellen *G. A. Lane* und *M. Dole* auf. Der Anteil an ¹⁸O im photosynthetischen Sauerstoff beträgt 0,203%, für die Atmosphäre 0,209%. Daraus ergibt sich ein Faktor von 1,018 für die ¹⁶O-Produktion, der im stationären Zustand gleich dem Fraktionierungsfaktor (d. h. der Bevorzugung eines Isotopen) bei der Atmung sein muß. In der Tat ergaben biologische Untersuchungen der Atmungsluft verschiedener Organismen (*Homo sapiens*, Frosch, Pilze, Bakterien) Werte, die sehr nahe bei dem theoretischen liegen (größere Abweichungen lediglich bei Bakterien). Die Autoren postulieren daher einen Cyclus folgender Art:

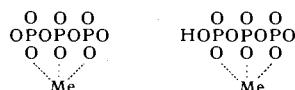


Das Verhältnis von ¹⁸O/¹⁶O für den stationären Zustand in der Atmosphäre wird also weder durch Photosynthese noch durch Atmung gestört, da sich beide gegenseitig gerade aufheben. Es gibt also nicht nur physikalische und chemische Isotopen-Fraktionierungsmethoden, sondern auch „natürliche“: das Zusammenspiel Photosynthese-Atmung. (Science [Washington] 123, 574 [1956]). —Gä. (Rd 245)

Die Stabilitätskonstanten von Ca- und Mg-Komplexen mit Adenosinphosphaten (mono-, di- und tri-) und anorganischen Triphosphat (Tripolyphosphat, TP) haben *A. E. Martell* und *G. Schwarzenbach* gemessen. Es zeigte sich, daß die Stabilität der Komplexe vom AMP über ADP zum ATP und TP ansteigt: lg K_{Ca} 1,42 (AMP), 2,78 (ADP), 3,60 (ATP), 4,95 (TP); lg K_{Mg} 1,69 (AMP), 3,11 (ADP), 4,00 (ATP), 5,80 (TP), während die gefundenen Werte für die Metall-hydrogen-Komplexe ein schwächeres Ansteigen erkennen lassen. Deutung: Das Metall wird von den mittelständigen Phosphat-Resten chelat-artig gebunden, während das Proton an der Amino-Gruppe des Adenosin-Restes haftet.

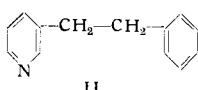
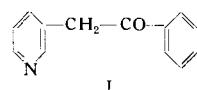


Auch das Triphosphat wird als „dreizahnig“ (terdentate) formuliert:



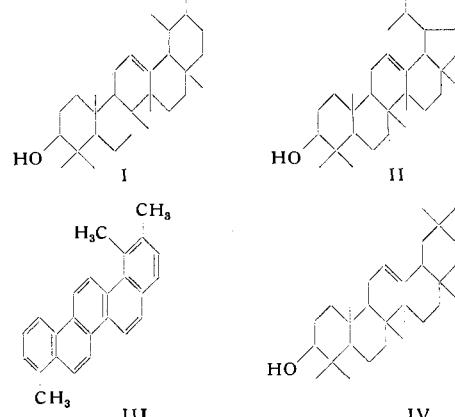
Im Hydrogen-Komplex des TP sitzt das Proton endständig wie das Adenosin beim ATP, was auch die Übereinstimmung der Stabilitätskonstanten von ATP-Me und TP-HMe beweist. Diese Untersuchungen interessieren im Hinblick auf die Wirkung von ATP auf Calcifikationsvorgänge oder etwa die Giftigkeit von Be²⁺ gegenüber der Phosphatase-Tätigkeit, wo Be²⁺ das Mg²⁺ aus dem ATP-Mg-Komplex verdrängt. (Helv. chim. Acta 39, 653 [1956]). —Gä. (Rd 248)

Die direkte Acylierung des β -Picolins gelang *A. D. Miller*, *C. Osuch*, *N. N. Goldberg* und *R. Levine*. Aromatische und heterocyclische Carbonsäureester reagieren mit β -Picolin zu β -Picolylketonen, wenn Kaliumamid in flüss. NH₃ als Kondensations-



mittel verwendet wird. So liefert z. B. Benzoesäure-methylester 40% 3-Phenacyl-pyridin (I), dessen Struktur durch Reduktion zu 1- β -Pyridyl-2-phenyl-äthan erwiesen wurde. (J. Amer. chem. Soc. 78, 674 [1956]). —Bm. (Rd 213)

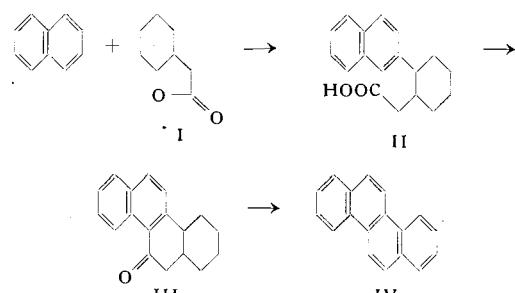
Die Synthese des 1,2,9-Trimethylpicens (III) durch Donald D. Phillips und D. E. Tuites ermöglichte Rückschlüsse auf die Konstitution des α -Amyrins. Wenn Formel I (Ruzicka) richtig ist, sollte III bei der Dehydrierung entstehen. Das synthetische III



war aber mit dem aus I erhaltenen Dehydrierungsprodukt, das man auch aus β -Amyrin (IV) erhielt, nicht identisch, so daß I nicht zutreffen kann und man einer von Spring für das α -Amyrin vorgeschlagenen Formel II den Vorzug geben muß. (Chem. and Ind. 1956, R. 29). —Bm. (Rd 211)

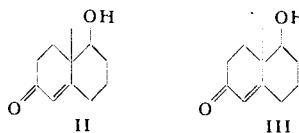
Bei der Synthese von Squalen (I) aus natürlichem und synthetischem Nerolidol nach einem modifizierten Verfahren von P. Karrer und A. Helfenstein (Helv. chim. Acta 14, 78 [1931]) fanden O. Isler, R. Ruegg, L. Chopard-dit-Jean, H. Wagner und K. Bernhard, daß das über sein Thioharnstoff-Addukt gereinigte Produkt in den physikalischen und chemischen Konstanten sowie im biologischen Verhalten (Cholesterin-Synthese) mit natürlichem (I) übereinstimmt, bei dem vier der sechs Doppelbindungen trans-Konfiguration aufweisen. Das aus seinem Hexahydrochlorid regenerierte (I) vermag die Cholesterin-Synthese nicht zu beeinflussen. — Syntheseweg: Ausgehend von Aceton wird über 3-Methyl-3-hydroxybutin-(1), 3-Methyl-1-brom-but-2-en-(2), 6-Methyl-hepten-(5)-on-(2) und α -Dehydro-linalool das α -Linalool dargestellt, das mit PBr₃ in Petroläther Geranyl-bromid liefert. Dieses, mit Na-acetessigester kondensiert, ergibt nach Verseifen des Kondensationsproduktes Geranylaceteton. Durch Kondensation mit NaC≡CH in flüss. NH₃ und Partialhydrierung des gebildeten α -Dehydro-nerolidols gelangt man zum α -Nerolidol. Aus dem synthetischen wie dem natürlichen Nerolidol erhält man mit PBr₃ in Petroläther Farnesylbromid und daraus durch Kondensation mit Li in Äther und Moleküldestillation (I). Zur weiteren Reinigung wurde in gesättigter methanolischer Thioharnstoff-Lösung gelöst und das ausfallende Addukt mit H₂O gespalten. Das IR-Spektrum des so erhaltenen synthetischen Squalens stimmte in allen Einzelheiten mit dem reinen natürlichen Squalens überein. (Helv. chim. Acta 39, 897 [1956]). —Gä. (Rd 249)

Neue Chrysen-Synthese. Da aus dem handelsüblichen Cyclohexen-oxyd leicht das 2-Hydroxy-cyclohexan-essigsäurelacton (I) herzustellen ist, kann das Chrysen-Ringsystem in einer neuen einfachen Synthese aufgebaut werden. Friedel-Crafts-Reaktion von I mit Naphthalin und Acetylen-tetrachlorid ergibt nach D. D. Phillips 80% 2-(β -Naphthyl)-cyclohexanessigsäure (II), die in 72% Ausbeute zu dem Keton III cyclisiert werden kann. Reduktion von III mit LiAlH₄ und Dehydrierung bei 270 °C mit



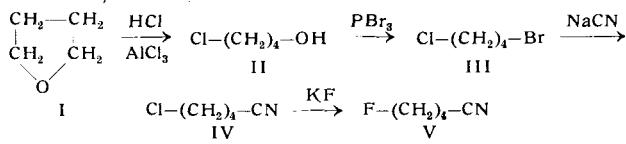
einem Pd/Kohle-Katalysator ergibt eine Gesamtausbeute von 40% Chrysen. Die Synthese sollte sehr variablenfähig sein und deshalb Chrysen-Derivate zugänglich machen. (Chem. and Ind. 1956, 54). —Bm. (Rd 215)

Die stereospezifische Reduktion von (\pm) - Δ^4 -9-Methyl-octalin-dion-(3,8) (I) durch Mikroorganismen (*Curvularia falcata*) in Gegenwart von Luft führt nach V. Prelog und W. Acklin zum Gemisch der diastereomeren Δ^4 -9-Methyl-8-hydroxy-octalone-(3), die chromatographisch getrennt und in die enantiomeren Δ^4 -9-Methyl-octalindione-(3,8) mit CrO_3 -Pyridin-Komplex zurückoxydiert werden konnten. Durch Vergleich der molekularen Drehung und der Oxydationsgeschwindigkeit mit CrO_3 mit denjenigen der α -Homo-steroide wurden den rechts- bzw. linksdrehenden Diastereomeren die Konfiguration II bzw. III erteilt.



Die Untersuchung des Diketons (I) als potentiellem Ausgangsmaterial für Steroid-Synthesen ist daher von praktischer Bedeutung, da gewisse Steroid-Hormone durch mikrobiologische Reaktionen gewonnen werden, wobei eine ausgeprägte Struktur- und Stereospezifität zutage tritt. (Helv. chim. Acta 39, 748 [1956]). —Gä. (Re 246)

Die Konstitution eines Hypertensins klärten D. F. Elliott und W. S. Peart auf. Durch Einwirkung von Kaninchenrenin auf Ochsenserum entsteht ein Hypertensin-Peptid, das kürzlich isoliert und rein dargestellt werden konnte. Die Zusammensetzung entspricht einer Decapeptid-Struktur, bestehend aus den Aminosäuren Leucin (1), Phenylalanin (1), Tyrosin (1), Prolin (1), Asparaginsäure (1), Arginin (1), Valin (2) und Histidin (2). Die Anordnung der Aminosäuren ergab sich auf Grund der Fluordinitrobenzol-Methode von Sanger, der Behandlung mit Carboxypeptidase, der partiellen Hydrolyse mit konz. HCl, dem stufenweisen Abbau nach Edman, der tryptischen Spaltung, der Chymotrypsin-Einwirkung und dem Verhalten bei der Behandlung mit Aminopeptidase: Asp. Arg. Val. Tyr. Val. His. Pro. Phe. His. Leu. Die Aminosäuren liegen in der L-Konfiguration vor. (Nature [London] 177, 132, 527 [1956]). —Ma. (Rd 210)



Ausbeuten: I \rightarrow III 70%; III \rightarrow IV 60%; IV \rightarrow V 63%; das Nitril (V) war bisher unbekannt (Eigenschaften: Kp_{10} 66°C; d_{20}^{20} = 0,987; n_D^{20} = 1,3996). Durch Verseifen mit 42% HCl gewinnt man aus (V) die entspr. Säure (85%), deren Veresterung mit Glycerin und ThO_2 als Katalysator zum Triglycerid führt. Letzteres kann auch aus dem Säurechlorid mit Glycerin in Pyridin gewonnen werden. Mit HCl/Äthanol entsteht aus (V) direkt der Äthylester zu 93%. (Helv. chim. Acta 39, 682 [1956]). —Gä. (Rd 247)

1,2,3-Triazol, eine bisher nur schwer zugängliche Substanz, ist nach *R. H. Wiley, K. F. Hussung* und *J. Moffat* nun auch in größeren Mengen bequem darstellbar. Aus Acetylendicarbon-säure und Benzylazid erhält man durch Kochen in Aceton in 92 %iger Ausbeute 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure. Diese lässt sich quantitativ decarboxylieren zu 1-Benzyl-1,2,3-triazol, welches mit Na in flüssigem NH₃, oder besser durch Hydrogenolyse bei 150 °C unter Abspaltung von Toluol zu 77 % in 1,2,3-Triazol übergeht. Die Reihenfolge von Decarboxylierung und Reduktion kann vertauscht werden. (J. org. Chem. 21, 190 [1956]. —K6. (D 295)

¹⁾ B. C. Saunders u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1949, 1471. A. Kandel u. M. B. Chenoweth, J. Pharmacol. experim. Therapeutics 104, 234 [1952].

Literatur

Ludwig Boltzmann, Mensch, Physiker, Philosoph, von *E. Broda*.
Verlag Franz Deutike, Wien, 1955. 1. Aufl., VIII, 152 S., geb.
DM 11.—.

Ludwig Boltzmann lebte und lehrte in einer Zeit, in der die atomistische Vorstellung der Chemiker den Physikern noch merkwürdig fremd und unbewiesen vorkam. Die von *Boltzmann* unermüdlich durchdachte und auf ihre Konsequenzen und Einwände hin untersuchte kinetische Theorie der Materie fand erst allgemeine Aufnahme nach seinem Tode. Der tragische Zug, der so seinem Schaffen und Ringen um die Anerkennung seiner Lieblingsidee anhaftet, ist zwar unverkennbar, doch überwiegt bei der Lektüre von *Brodas* willkommener Schrift das Gefühl der Befreiung und Erhebung, das die Berührung mit der Gedankenkraft eines überragenden Geistes stets wachruft. Der Mensch, der Physiker und der Philosoph *Boltzmann* kommen nacheinander zum Wort, so daß wir ein lebendiges Bild der achtunggebietenden Persönlichkeit dieses originalen Forschers in uns aufnehmen und den Wunsch verspüren, mit seinem Wesen und Wirken recht nahe bekannt zu werden. *Boltzmanns* e-Satz, das H-Theorem und der von ihm aufgedeckte Zusammenhang von Entropie und Wahrscheinlichkeit, den man heute mit Hilfe der Isotopie unmittelbar veranschaulichen kann, sind Richtungspunkte in der Entwicklung der Wissenschaft. So gehört *Ludwig Boltzmann* zu den nicht allzu zahlreichen Lehrten, deren Andenken einen vergänglichen Tagesruhm, der ihm kaum zuteil wurde, überlebt und deren Wertschätzung immer noch weiter wächst. Die vorliegende Schrift vermittelt uns diesen Eindruck auf das nachhaltigste. In ihr ist durch sorgfältig ausgewählte Zitate und eingestreute Erinnerungen hervorragender Zeitgenossen die Atmosphäre eingefangen, in der dieser große Österreicher sein Werk schuf.

K. Clusius [NB 152]

Origins of Resistance to Toxic Agents, herausgegeben von M. G. Sevag, R. D. Reid u. O. E. Reynolds. Academic Press Inc., New York. 1955. 1. Aufl. XV, 471 S., geb. \$ 12.—.

Der Fragenkomplex Resistenz wird in diesem Tagungsprotokoll (Vorträge einschließlich Diskussionsbemerkungen) auf Grund einer geschickten Themenwahl auf breiter Basis erörtert. Früher kaum beachtet, hat er ja in der Ära der Chemotherapie

und Schädlingsbekämpfung sich plötzlich als entscheidender Faktor herausgeschält und sehr bald die anfänglich hochgespannten Hoffnungen bedeutend beschnitten, aber auch zu seiner Erforschung weiteste Kreise angeregt. Im vorliegenden Buch wird in einzelnen Abschnitten die Frage der Resistenz auf dem Gebiete der Mikrobiologie, der Herbizide und Insektizide, die Resistenz (Toleranz) gegenüber Drogen und Alkohol, weiterhin Resistenzfaktoren, Infektionsagentien und Krebszellen und schließlich ganz weit gefaßt die Frage der Resistenz vom physiologischen, chemischen und genetischen Standpunkt aus beleuchtet. So gewinnt diese Zusammenstellung beinahe den Charakter eines Handbuches umsormehr als jeweils umfangreiche Literaturhinweise gegeben werden.

J. Scholz [NB 145]

Die Gestalt großer Moleküle als Beispiel für das Wesen spezieller und allgemeiner Forschung, von Werner Kuhn. (Baseler Universitätsreden, Heft 36.) Verlag Helbing u. Lichtenhahn, Basel. 1955. 1. Aufl. 21 S., geh. sfr. 2.80.

Im 36. Heft der „Baseler Universitätsreden“ ist *Werner Kuhns* Rektorsrede der Jahresfeier 1955 der Baseler Universität erschienen. In dieser kleinen Schrift zeigt der Verfasser an seinem Spezialgebiet, der Theorie der Fadenmolekülen, wie sich letzten Endes die einzelnen Disziplinen der Wissenschaft zu einer gemeinsamen Aussage vereinigen. Sehr anschaulich wird das Perlchnurmodell einer Makromolekel geschildert, welche Gestalt sie in einem Einbettungsmedium einnimmt, wie sich diese Gestalt durch geringe und reversible chemische Änderungen des Mediums stark variieren läßt und wie sich in einem Netzwerk solcher Fäden Kontraktionen hervorrufen lassen, die im natürlichen Muskel in gleicher Größe und mit gleichen Kräften auftreten. Es führt also von der Mathematik der scheinbar so abstrakten Konfigurationsstatistik der Fadenmolekülen über theoretische und experimentelle Physik, organische und physikalische Chemie und Physiologie ein Weg zur Medizin. Es zeigt sich, daß schließlich irgendwie alles von allem abhängt.

Das kleine Heft zu lesen dürfte dem mit dem Gebiet Vertrauten, wie dem ihm ferner Stehenden gleichermaßen Freude bereiten.

G. Meyerhoff [NB 146]