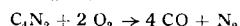
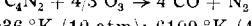


Binäre Polonium-Metallverbindungen beschreibt *I. M. Goode*. ZnPo entsteht bei der Reaktion von Zn mit Polonium beim Aufdampfen des letzteren in einer Quarzkapillare. Es kristallisiert im Zinkblendegeitter mit $a_0 = 6,28 \pm 0,02 \text{ \AA}$, Dichte $7,39 \text{ g/cm}^3$, im Vakuum bei 400°C flüchtig. PbPo bildet sich in alten Polonium-Metallpräparaten aus Po und dem beim α -Zerfall gebildetem Blei; Kochsalzgitter mit $a_0 = 6,60 \text{ \AA}$, Dichte $9,64 \text{ g/cm}^3$. Die Existenz von Na_2Po wurde röntgenographisch bewiesen. Seine Struktur ist vom CaF_2 -Typ, kubisch-flächenzentriert mit $a_0 = 7,473 \pm 0,004 \text{ \AA}$, Dichte $4,08 \text{ g/cm}^3$. Natriumpolonid entsteht u. a. bei der Reduktion von Natrium-haltigem Gas durch α -Strahlung des Poloniummetalls. PtPo_2 entsteht aus den Elementen und besitzt hexagonale Struktur, Dichte $12,47 \text{ g/cm}^3$. Platinpolonid zersetzt sich zwischen 450 und 600°C . Ebenfalls hexagonal kristallisiert Nickelpolonid (NiPo), Dichte $11,53 \text{ g/cm}^3$. Silberpolonid scheint in zwei Modifikationen zu existieren, Zersetzung bei $559 \pm 5^\circ\text{C}$ unter Verflüchtigung von Polonium. Im System Polonium-Wismut wurden eine Reihe von Phasen mit eigenen Röntgendiagrammen festgestellt, die jedoch nicht näher identifiziert werden konnten. Ta, Au, Be, Fe und Al reagierten unter den untersuchten Bedingungen nicht mit dem Polonium. (Mound Laboratory Miamisburg, Ohio. Report MLM-677 [1952] — Deklassifiziert 16. Nov. 1955). —Wg. (Rd 307)

Temperaturen zwischen 5000 und 6000°K liefern die Verbrennung von Kohlenstoffsubnitrid (Acetylendicarbonsäuredinitril), C_4N_2 ($K_p 76,5^\circ\text{C}$, $F_p 20,5^\circ\text{C}$, $d_{4}^{25} 0,9703$), mit verschiedenen O_2 - und O_3 -Gemischen. *A. D. Kirshenbaum* und *A. V. Grosse* fanden für die Reaktion



bei verschiedenen Drucken folgende Verbrennungstemperaturen: 5261°K (1 atm); 5573 (10 atm); 5748°K (40,8 atm). Für die Reaktion



5516°K (1 atm); 5936°K (10 atm); 6100°K (40,8 atm). Die hohe Verbrennungstemperatur des Dinitriles kommt durch seine stark endotherme Bildungswärme von -149 kcal/mol Gas (25°C) in Kombination mit einem ebenfalls endothermen Oxydationsmittel zustande. Ionisierung der Verbrennungsprodukte tritt wegen ihrer Thermostabilität auch bei 6000°K noch nicht auf. (J. Amer. chem. Soc. 78, 2020 [1956]). —Gä. (Rd 325)

Als Geruchsindikatoren für Neutralisationstitrionen können Substanzen wie Natriumbutyrat, Natriumsulfid, Chinolin oder Pyridin verwendet werden, aus denen am Umschlagspunkt die starkkriechende Säure bzw. Base in Freiheit gesetzt und mit Hilfe des Geruchssinns wahrgenommen wird. Die Indikatormenge soll $0,1 \text{ cm}^3$ einer $0,01 \text{ M}$ Lösung betragen. Die Abweichung für die Einzelbestimmung wird mit maximal $0,2\%$ angegeben. Ammoniumchlorid liefert ungenauere Werte. Die Geruchsindikatoren werden für die Titration schwächer Säuren bzw. Basen und für gefärbte Lösungen empfohlen. (Acta chem. scand. 10, 495 [1956]). —Eb. (Rd 328)

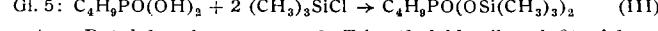
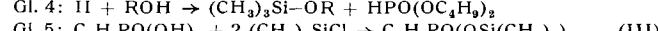
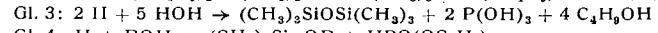
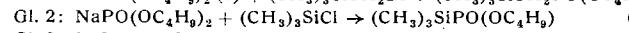
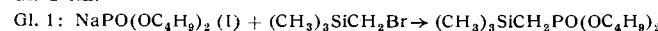
Dischwefel-dinitrid, S_2N_2 (I) und Polyschwefelstickstoff (SN_x (II)) stellten *M. Goehring* und *D. Voigt* dar. I wird gewonnen durch thermische Spaltung von S_4N_4 , das hierzu bei 10^{-3} Torr über auf 300°C erhitzte Ag-, Cu- oder Quarzwolle geleitet wurde. Ausbeute 50 — 58% . Konstitution von I: $\text{S}=\text{N}-\text{S}=\text{N}$. Die Oxydationszahl des Schwefels im S_2N_2 beträgt $2,8$ — $2,9$ (durch Umsetzung mit J^- in $\text{HCOOH}^{\text{H}+}$). I ist eine farblose, kristallisierte Substanz, detoniert beim Erhitzen auf 30°C , ist leicht flüchtig und sublimiert bei Raumtemperatur im Vakuum von 10^{-2} Torr. I ist löslich in Alkohol, Benzol, CCl_4 , Äther, Dioxan. Hydrolyse in Benzol mit verd. Alkali führt zu $\text{S}_3\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, NH_3 . Mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ reagiert es zu $[\text{Ni}(\text{NS})_4]$. II entsteht aus I durch Aufbewahren im Vakuum über CaCl_2 nach einigen Wochen in fast 100% iger Ausbeute. II ist diamagnetisch, kristallin, mit blau-schwarzem metallischem Glanz; Dichte (25°C) $2,19 \text{ g/cm}^3$. Gepréßtes Polyschwefelstickstoff-Pulver betätigt sich als Halbleiter. (NS_x) ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. NaOH greift die Substanz nur langsam an. (Z. anorg. allg. Chem. 285, 181 [1956]). —Gä. (Rd 321)

Eine elektrochromatographische Trennung der Alkali- und Erdalkali-Ionen auf Filterpapier (Whatman No. 1) mit Äthanol/ 8n Essigsäure/ 1n Ammoniumacetat im Verhältnis 8:1:1 als Lösungsmittel beschreiben *H. Seiler*, *K. Artz* und *H. Erlenmeyer*. Sie chromatographierten 13 h aufsteigend, legen dann für 2 h ein elektrisches Feld (600 V , ca. 3 bis 7 mA) senkrecht zur Wanderungsrichtung der Front an und chromatographieren anschließend

¹⁾ *M. Goehring*, Chem. Ber. 80, 110 [1947].

nochmals 2 h ohne elektrisches Feld. Zum Nachweis der Kationen wird das Papier mit Violsäure-Lösung besprüht; die Flecken können im UV-Gegenlicht umrandet werden. In vielen Fällen ist außerdem ein Nachweis der Anionen auf der der Anode zugekehrten Hälfte des Papierstreifens durch Besprühen mit geeigneten Reagentien möglich. (Helv. chim. Acta 39, 783 [1956]). —He. (Rd 329)

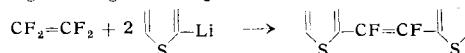
Einführung von P in siliciumorganische Verbindungen nach *W. H. Keeber* und *H. W. Post* gab interessante neue Substanzen. Umsatz von Na-Phosphonsäure-dibutylester (I) mit Trimethylbrommethylsilan führt zu Trimethyl-silylmethyl-phosphonsäure-dibutylester (Gl. 1), der sich zur freien Säure hydrolysieren lässt. Trimethylechlorsilan und I ergeben Trimethylsilyl-phosphonsäure-dibutylester II (Gl. 2). Aus II entsteht mit H_2O Hexamethyl-disiloxan neben phosphoriger Säure (Gl. 3), mit Alkoholen, wie auch mit Phenol und Butylmtereaptan tritt Aufspaltung nach Gl. 4 ein.



Aus Butylphosphonsäure und Trimethylechlorsilan lässt sich nach Gl. 5 ein Ester III gewinnen. (J. org. Chemistry 21, 509 [1956]) —Kö. (Rd 278)

Die Trennwirkung bei der Chromatographie organischer Säuren an Ionenaustauschern kann nach *C. W. Davies* und *B. D. R. Owen* durch Verwendung gemischter organisch-wässriger Lösungsmittel wesentlich gesteigert werden. Der Austauscher adsorbiert Wasser bevorzugt gegenüber dem organischen Lösungsmittel; dadurch stellt sich innerhalb des Austauschers eine Wasserkonzentration ein, die größer ist als die in der Lösung. Dieser Effekt drängt die molekulare Adsorption undissoziierter organischer Säuren zurück, die sich bei der Chromatographie in rein wässriger Lösung dem echten Austausch überlagert und oft störend wirkt. Als Beispiel geben die Autoren eine Trennung Propionsäure/Essigsäure/Phenyllessigsäure/Ameisensäure an Amberlite IRA-410 mit 35 proz. wässrigen Dioxan als Lösungsmittel an. (J. chem. Soc. [London], 1956, 1681). —He. (Rd 331)

Fluorolefine geben mit lithiumorganischen Verbindungen neue Olefine unter LiF-Abspaltung, wie *S. Dixon* feststellte. Der organische Rest wird dabei an das Fluor-reichste C-Atom der Doppelbindung addiert (z. B.: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li} + \text{CF}_2=\text{CFCl} \rightarrow \text{LiF} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CF}=\text{CFCl}$), wie u. a. die kerumagnetische Resonanzmessung beweist. Perfluoräthylen ergibt Difluorstilben ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}=\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_5$), unter schärferen Bedingungen jedoch Triphenylfluor- bzw. Tetraphenyl-äthylen. Außer verschiedenen aromatischen wurden auch aliphatische und heterocyclische Li-Verbindungen erfolgreich umgesetzt:



Cyclische Olefine reagieren ebenfalls glatt, wie etwa:



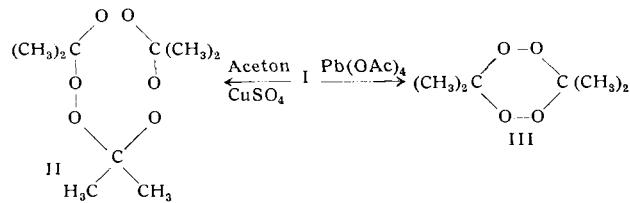
(J. org. Chemistry 21, 400 [1956]). —Kö. (Rd 279)

Erhöhung der Löslichkeit bzw. Quellfähigkeit von Elektronen-austauschern auf Vinylhydrochinon-Basis erreichen *M. Erin* und *H. G. Cassidy* durch Einführen hydrophiler Gruppen in das Redox-Polymer. Die nach früher angegebenen Verfahren¹⁾ hergestellten unvernetzten und löslichen bzw. vernetzten und quellbaren Polymere werden mit konzentrierter Schwefelsäure sulfoniert. Die Produkte weisen neben Redox-Eigenschaften auch die von Kationenaustauschern auf. (J. Amer. chem. Soc. 78, 2525 [1956]). —He. (Rd 330)

Ein drittes, kristallisiertes Acetonperoxyd (I) synthetisierten *R. Criegee* und *K. Metz*. Sie gewannen das bisher unbekannte Peroxyd aus dem ebenfalls noch nicht $(\text{CH}_3)_2\text{C-O-O-C(CH}_3)_2$ beschriebenen Diisopropenyläther (hergestellt durch 2-stufige HCl-Abspaltung (I)) $\text{OOH} \quad \text{OOH}$ aus 2,2'-Dichlor-diisopropyläther mit NaOH und Triäthanolamin; $\text{Kp} 75$ — 76°C , $n_D^{20} 1,4097$) durch Oxydation mit ätherischem H_2O_2 . Das nach Entfernen des Äthers zurückbleibende peroxydische Öl führt durch Vakuumdestillation oder Extraktion mit Petroläther zu kristallisiertem I, $\text{Fp} 34$ — 35°C . Die Bildung des Peroxyds

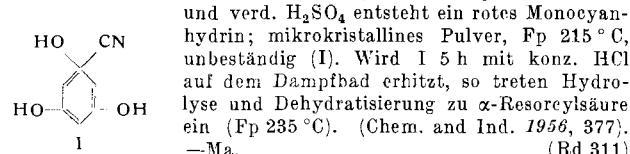
¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 1610 [1953].

verläuft wahrscheinlich über hydrolytische (oder hydroperoxydatische) Spaltung des ungesättigten Äthers unter Bildung von Aceton. Dementsprechend gelang es auch, aus Aceton und 85 % H₂O₂ unter strengem Ausschluß von Säure I zu erhalten. Bisher war so nur ein trimeres Peroxyd (III) zu gewinnen, während das dimere Peroxyd (II) aus Aceton und Caroscher Säure gebildet wird. I läßt sich in Aceton mit CuSO₄ in das trimere Peroxyd überführen, das dimere Peroxyd entsteht mit Pb(OAc)₄ in Eisessig.



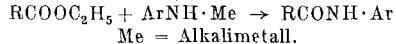
(Chem. Ber. 89, 1714 [1956]). —Gä. (Rd 326)

Eine neue Synthese der α -Resoreylsäure geben W. T. Gradwell und A. McGookin an. Bei Behandlung von Phloroglucin mit KCN



und verd. H₂SO₄ entsteht ein rotes Monoeyanhydrin; mikrokristallines Pulver, Fp 215 °C, unbeständig (I). Wird I 5 h mit konz. HCl auf dem Dampfbad erhitzt, so treten Hydrolyse und Dehydratisierung zu α -Resoreylsäure ein (Fp 235 °C). (Chem. and Ind. 1956, 377). —Ma. (Rd 311)

Eine Methode zur Überführung reaktionsträger Ester in Acylarylamide gibt E. S. Stern an. Die neue, allgemein anwendbare Methode zur Umwandlung auch schwer reagierender Ester in die entsprechenden Acyl-arylamide besteht in der Umsetzung mit den Alkalimetall-Derivaten der Amine:



Die Metallverbindungen sind durch Einwirkung von Metall oder Metallamid auf die Amine in einem inerten Lösungsmittel erhältlich. Sie können ohne vorherige Isolierung mit den Estern umgesetzt werden. Die Kondensation verläuft z. B. glatt mit Estern schwacher Säuren, wie Diäthyl-malonsäure, und substituierter Aminosäuren, wie N,N-Diäthyl-glycin. Selbst sterisch gehinderte Amin-Derivate, wie Na-2,6-Dimethylanilid, reagieren ohne Schwierigkeit. Die Ausbeuten liegen bei 65—90 %. Die Reaktion eignet sich u. a. zur Charakterisierung von Estern und zur Darstellung von Arylamiden aus Estern säurelabiler Säuren. (Chem. and Ind. 1956, 277). —Ma. (Rd 310)

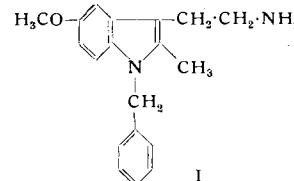
Chelat-hildende Substanzen zur Behandlung des Gas-Gangräns empfehlen M. Moskowitz, M. W. Dovell und R. McKinney. Sie konnten nachweisen, daß subkutane Injektion von „Versen“ (α -Äthylendiamino-tetraessigsäure) bei Mäusen totalen Schutz gegenüber lethalen Dosen des „ α -Toxins“ von *Clostridium perfringens* Typ A (des Gasgangränerregers) ausübt. Diese Schutzwirkung ließ sich durch Zugabe von Zn²⁺, Co²⁺ oder Mn²⁺, nicht aber von Ca²⁺, wieder aufheben. Die Befunde stützen die Theorie, daß das reine α -Toxin mit einer durch 2-wertige Metallionen aktivierbaren Lecithinase identisch ist und daß seine Giftwirkung enzymatisch zustandekommt. Tatsächlich ließen sich auch Lecithinase-Präparate durch „Versen“ hemmen, und diese Hemmung konnte wiederum nur durch die im Tierversuch als wirksam erkannten Metallionen aufgehoben werden. Man vermutet deshalb daß als natürliche Aktivatoren der Lecithinase eher Zn²⁺, Co²⁺ oder Mn²⁺, nicht aber Ca²⁺ — wie bisher angenommen — fungieren. (Science [Washington] 123, 1077 [1956]). —Mö. (Rd 319)

Ein neues Amino-Analogon des Inosits („Inosamin“) aus einem Antibioticum, das dem Hygromycin¹⁾ ähnlich ist, wurde nach Hydrolyse mit konz. HCl von J. B. Patrick, R. P. Williams, C. W. Waller und B. L. Hutchings isoliert. Nach der Elementaranalyse liegt ein Mono-Inosamin-chlorhydrat vor. Es schmilzt unter Zersetzung bei 217—221 °C. Die optische Drehung der freien Base ist, auch in Anwesenheit von NH₄-molybdat, gleich Null. Ein Versuch, die Verbindung mit Hilfe von *d*-Campbersulfonsäure in optische Antipoden zu spalten, war ebenfalls erfolglos. Demnach handelt es sich um ein meso-Derivat. Von den 8 möglichen meso-Inosaminen sind bisher nur 3 hergestellt worden, von denen keines mit dem neuen identisch ist. Durch Periodat-Oxydation, die ohne Formaldehydbildung verläuft, und durch Analyse der Phtalimido- und Carbobenzoxo-Derivate, konnte nebenstehende Struktur bewiesen werden.

¹⁾ R. L. Mann, R. M. Gale u. F. R. van Abeele, Antibiotics and Chemotherapy 3, 1279 [1953].

Damit ist erstmals ein mono-Inosamin in der Natur gefunden worden; bekanntlich sind die in den beiden Antibiotika Streptomycin und Neomycin enthaltenen Analoga des Inosits beide Diamine. (J. Amer. chem. Soc. 78, 2652 [1956]). —Mö. (Rd 320)

Anti-Serotonine. Schon 1952 vertraten D. W. Woolley und E. W. Shaw die Ansicht, daß eine der Ursachen der essentiellen Blutdruckerhöhung ein Überschuß von Serotonin im Organismus ist. Sie schlugen deshalb vor, diese Krankheit mit einem Antagonisten von Serotonin zu bekämpfen und stellten jetzt eine Anzahl solcher Anti-Serotonine her. Das wichtigste ist 1-Benzyl-2,5-dimethyl-serotonin (I). Die Verbindung zeigte sich im Tierversuch peroral als sehr wirksam; sie verhinderte bei Hunden den

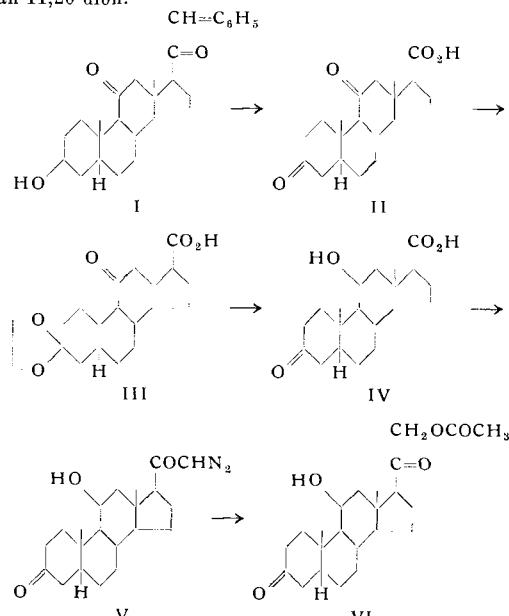


(Chem. Ber. 89, 1714 [1956]). —Gä. (Rd 326)

Blutdruckanstieg nach Serotonin-Injektionen. Dabei kann man Benzyldimethyl-serotonin nicht als blutdrucksenkende Substanz bezeichnen, denn sie senkt den normalen Blutdruck von Hunden und Menschen nicht wesentlich. Erste klinische Versuche bestätigten die Theorie der Autoren. Bei Hypotonikern genügten zur Senkung kleine Dosen, die keine unangenehmen Nebenwirkungen verursachten. (Science [Washington] 124, 34 [1956]). —Wi. (Rd 308)

Die Aminosäure-Folge eines melanophorenstimulierenden Peptids klärten J. Ieuau Harris und Paul Roos auf. Das kürzlich aus Schweinehypophysenhinterlappen-Extrakten isolierte hoch-wirksame melanophorenstimulierende Polypeptid besteht aus 18 Aminosäure-Resten. Ihre Anordnung konnte mit Hilfe der Edmanschen Phenyl-thiohydantoin-Methode, der Carboxypeptidase-Methode und durch Untersuchung der auf enzymatischem Wege und durch partielle Säurehydrolyse erhaltenen Peptid-Fragmente aufgeklärt werden: Asp. Glu. Gly. Pro. Tyr. Lys. Met. Glu. His. Phe. Arg. Try. Gly. Ser. Pro. Pro. Lys. Asp. Die Sequenz 7—13 kommt auch in den Corticotropinen vor. (Nature [London] 178, 90 [1956]). —Ma. (Rd 309)

Neue Corticosteron-Synthesen untersuchten E. P. Oliveto und Mitarb. Ausgangssubstanz I wird bei —70 °C ozoniert. Das Reaktionsprodukt II liefert mit Äthylenglykol und SeO₂ in Methylenchlorid das Äthylenketal III in guter Ausbeute. Dessen Reduktion mit Na-borhydrid und anschließende saure Spaltung des Ketals ergibt IV. Überführung in das Säurechlorid und Behandlung mit Diazomethan führt ohne Schutz der empfindlichen 11-Hydroxyl-Gruppe in befriedigender Ausbeute zum Diazoketon V. V mit Essigsäure erwärmt ergibt VI, dessen Umsatz zu Corticosteron bereits bekannt ist. Schutz der Keto-Gruppen durch Ketalbildung gestattet die Darstellung von VI auch aus 3 α ,21-Dihydroxy-pregn-11,20-dion.



(J. Amer. chem. Soc. 78, 1414 [1956]) —Kö. (Rd 283)