

An Hand von Klein-Filter-Versuchen wurden Einzeleffekte und auch das Zusammenwirken verschiedener Effekte an Beispielen mit Gemischen einiger organischer Farbstoffe experimentell erläutert. [VR 853]

nis des Virialkoeffizienten möglich ist. Für den Schmelzpunkt des Goldes ergab sich $1064,76 \pm 0,1^\circ\text{C}$. (Z. Physik 147, 76 [1957]). —Wi. (Rd 514)

Hochspezifisches Ätzmittel für Versetzungen an Lithiumfluorid-Kristallen. J. J. Gilman und W. G. Johnston konnten die Versetzungen durch Ätzen mit einer Lösung, die 100 Tle. konz. HF, 100 Tle. Eisessig, 160 Tle. konz. HNO_3 und 2 Tle. Brom enthält und bereits an Germanium-Kristallen erprobt war, bei nur 250facher Vergrößerung sehr deutlich sichtbar machen. Um zu schnelle Reaktion zwischen der Ätzflüssigkeit und dem LiF zu verhindern, ist die Anwesenheit von Eisen-Ionen notwendig. Lithiumfluorid-Kristalle lassen sich leicht spalten, liefern also ausgezeichnete kristallographische Oberflächen (001) und eignen sich gut zum Studium der Kristallplastizität und anderer Struktureigenschaften. Die Ätzungen ergeben pyramidenförmige Vertiefungen, die den Versetzungen im Kristall genau entsprechen. Sie machen sowohl Kanten- wie auch Schraubenversetzung sichtbar, die sich durch die Symmetrie der Ätzungen unterscheiden. Durch doppeltes Ätzen wird das Gleiten der Versetzungen unter Druck, sowie ihr Steigen beim Erhitzen sichtbar gemacht. (J. Appl. Physics 27, 1018 [1956]). —Eb. (Rd 492)

Die Cyan-Sauerstoff-Flamme wird von B. L. Vallee und A. F. Batholomay bei flammenphotometrischen Untersuchungen verwendet. Die Temperatur beträgt etwa 4600°C . Die Anregungsbedingungen entsprechen weitgehend denen des Gleichstrombogens. Auch beim Versprühen von Aluminium- und Magnesium-Lösungen werden Linienspektren erhalten. Wider Erwarten sind die Störungen durch CN-Banden gering. Die hohe Giftigkeit des Brenngases und die Tatsache, daß z. Z. ausreichende Mengen Cyan nicht ohne weiteres erhältlich sind, stehen einer allgemeineren Anwendung noch entgegen. (Analytic Chem. 28, 1753 [1956]). —Bd. (Rd 460)

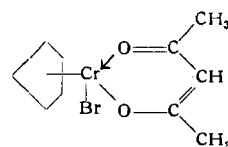
Eine neue Borwasserstoff-Verbindung. B_9H_{15} , glauben R. E. Dickerson, P. J. Wheatley und Mitarbeiter gefunden zu haben. Sie setzten B_2H_6 der stillen elektrischen Entladung aus und trennten das entstehende Gemisch verschiedener Borwasserstoffe durch fraktionierte Kondensation. Dabei erhielten sie eine Fraktion, deren Fp von -20°C zwischen denen des B_6H_{10} und $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ liegt und auf eine Verbindung B_9 oder B_9 schließen läßt. Nach röntgenographischer Analyse, dem Molekularvolumen und genauer Diskussion der Bildungsverhältnisse am Modell liegt B_9H_{15} vor. (J. chem. Physics 25, 606 [1956]). —Wi. (Rd 513)

Neue Fluoride des Iridiums. IrF_3 , $\text{IrF}_5 \cdot \text{SF}_4$, $\text{IrF}_5 \cdot \text{SO}_2$, $(\text{NO})_2\text{IrF}_6$, $(\text{NO})_2\text{IrF}_6$, $(\text{NO})_2\text{IrF}_5$ und $(\text{NO})_2\text{IrF}_5$, erhielten P. L. Robinson und G. J. Westland. IrF_3 entstand durch 12–18 h Erhitzen von IrF_4 mit SF_4 in Glas unter trockener Luft auf $430-450^\circ\text{C}$ oder durch Reduktion von IrF_4 bei $350-400^\circ\text{C}$. IrF_3 ist in Wasser und verd. Säuren unlöslich. IrF_4 reagierte mit flüssigem SF_4 bei -60°C unter Bildung von $\text{IrF}_5 \cdot \text{SF}_4$, einem hellbraunen Pulver, das mit Wasser sofort Hydrolyse erleidet. Aus der Lösung von IrF_5 in flüssigem SO_2 wurde $\text{IrF}_5 \cdot \text{SO}_2$, orangebraune Kristalle, isoliert, das durch Wasser sofort hydrolysiert wird. Trockenes NO und IrF_6 reagierten langsam bei -75°C , schneller bei 60°C miteinander unter Bildung von Nitrosonium-hexafluorid, $(\text{NO})_2\text{IrF}_6$, einem blaßgelben Pulver, das heftig mit Wasser reagiert. Die Verbindung gab beim Erhitzen auf $250-300^\circ\text{C}$, unter Abspaltung eines F-Atoms, $(\text{NO})_2\text{IrF}_5$, dessen Verhalten für ein komplexes Fluorid von Ir^{III} , $(\text{NO})_2\text{IrF}_5^+$, spricht. Es löst sich in Wasser unter Zersetzung. N_2O_4 - und IrF_5 -Dämpfe reagierten unter Bildung einer weißen Substanz, Nitronium-hexafluorid, $(\text{NO}_2)_2\text{IrF}_6$, das beim Erhitzen im Vakuum eine Verbindung $(\text{NO}_2)_2\text{IrF}_5$ lieferte. (J. chem. Soc. [London] 1956, 4481). —Ma. (Rd 485)

Eine neue kolorimetrische Mangan-Bestimmung wurde von A. R. Tourky, I. M. Issa und I. F. Hewaidy geprüft. Frisch gefälltes Mangandioxyd löst sich in alkalischer Titanat-Lösung je nach Konzentration orange bis dunkelrot. Die rote Verbindung noch unbekannter Zusammensetzung entsteht auch durch Oxydation von zweiwertigem Mangan in 2,5 m Alkalilauge durch die entspr. Menge H_2O_2 in Gegenwart von 4 Mol Tellursäure pro Mol Mn; Mangan ist darin 4-wertig. Die Reaktion scheint für biochemische Untersuchungen geeigneter als die Permanganat-Titration. — Das Beersche Gesetz ist innerhalb einer Mn-Konzentration von $1,886 \cdot 10^{-4}$ bis $7,54 \cdot 10^{-4}$ M erfüllt. Praktisch können bis zu $2,6 \cdot 10^{-3}$ M/l Mn(II) mit $\pm 1\%$ Fehler kolorimetriert werden. (Anal. chim. Acta 16, 151 [1957]). —Eb. (Rd 493)

Cyclopentadienylchrom-acetylacetonatbromid, ein neues Cyclopentadienyl-Derivat eines Übergangsmetall, beschreibt J. C. Thomas. Es ist die erste Verbindung, in der ein Übergangsmetall an eine Cyclopentadienyl-Gruppe gebunden und gleichzeitig Teil

eines Chelat-Ringes ist. Die Herstellung gelingt unter trockenem N_2 durch Umsetzung von Cyclopentadienyl-Mg-bromid mit der äquivalenten Menge Cr^{III} -Acetylacetonat in Benzol bei 25°C , Extraktion des festen Produktes mit Äther und Sublimation des Extrakteindampfrückstandes bei $165-170^\circ/1$ mm; $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrCrO}_2$,



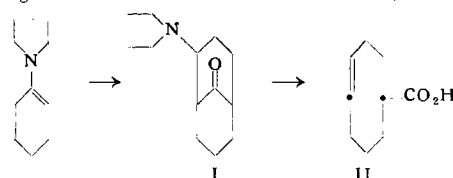
dunkelgrüne Kristalle (Benzol-n-Hexan), Fp 190°C (Zers.). Die Verbindung ist in trockenem N_2 und wahrscheinlich auch in trockener Luft beständig. Wasser zersetzt sie bei Raumtemperatur rasch unter Bildung von Br^- und Cyclopentadien. Das IR-Spektrum steht mit der angenommenen Konstitution in Einklang. (Chem. and Ind. 1956, 1388). —Ma. (Rd 487)

Die Identifizierung von Aminen als Tetraphenylborate empfiehlt Fr. E. Crane. Bekanntlich fällt Na-Tetraphenylmetaborat K- und NH_4 -Ionen sowie verschiedene Alkaloide quantitativ aus saurer Lösung. Diese Reaktion ist allgemeiner Anwendung fähig. Jedes organische Amin, das eine positive Ladung am N-Atom trägt, ist mit 0,6 %igem Na-Tetraphenylmetaborat aus der Lösung der Halogenide oder quartären Halogenide fällbar, wie die Untersuchung von ca. 120 wasser- und säurelöslichen Verbindungen zeigte. Der Test ist sehr empfindlich und spezifisch. 4-Methylpicoliniumjodid ist noch in 10^{-5} mol. Konzentration nachweisbar. Es werden basische Amine erfaßt, deren basische Ionisationskonstante mindestens 10^{-11} beträgt. 2,4-Dinitroanilin gibt keine Fällung mehr. Gegenwart wasserlöslichmachender Gruppen im Amin-Ion kann die Fällung verhindern. Onium-Verbindungen, wie Methyl-diäthylsulfoniumjodid und S-Benzyl-thiuroniumchlorid, stören (Fällung). Für die Bestimmung des Gehaltes der Niederschläge an Tetraphenylborat-Ion, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$, wurde eine potentiometrische Methode entwickelt (Titration mit AgNO_3), die in Verbindung mit der Fp-Bestimmung eine schnelle Identifizierung der Amine ermöglicht. (Analytic. Chem. 28, 1794 [1956]). —Ma. (Rd 481)

Bestimmung organischer Disulfid-Gruppen gelingt nach C. R. Stahl und S. Siggia durch Reduktion mit Na-Borhydrid und AlCl_3 . Die durch Reduktion gebildeten Mercaptane werden in wäßriger, natronalkalischer und ammoniakalischer Lösung potentiometrisch mit 0,1 n AgNO_3 titriert. Überschüssiges Reduktionsmittel wird nacheinander mit NaOH und HNO_3 quantitativ zerstört. Genauigkeit der Methode $\pm 1\%$. Sie übertrifft damit die bisher bekannten reduktiven Methoden ($\sim 4\%$). Mercaptane und Sulfide stören nicht, da erstere gesondert titriert werden können, letztere unter den angewandten Bedingungen nicht reagieren. Dauer der Reduktion etwa 30–60 min. (Analytic. Chem. 29, 154 [1957]). —Gä. (Rd 509)

Borsäureester begünstigen unter Wasserabspaltung verlaufende Reaktionen. Zusatz solcher Ester zu Reaktionsgemischen, die Wasser bilden, verschiebt nach I. Kollonitsch und I. Vita das Gleichgewicht in Richtung des gewünschten Produktes. Bei Veresterung von Benzoesäure werden z. B. Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeute stark erhöht. Sek. Butylbenzoat entsteht in Gegenwart einer äquimolaren Menge sek. Butylborat in 82 % Ausbeute, ohne Borat überhaupt nicht. Die Veresterung von Aminosäuren, wie Glycin, Glutaminsäure, threo- β -p-Nitrophenylserin, Glycylglycin, mit Benzylalkohol gelingt in Gegenwart von Benzylborat und p-Toluolsulfosäure mit fast quantitativer Ausbeute. Benzaldehyd-dimethyl- und -diäthylacetal entstehen mit 60 % Ausbeute (ohne Borat: 30 %), Cyclohexanon-dimethylketal mit 65 % Ausbeute (ohne: 30 %). Das Diamylketal mit 40 % (ohne: 0 %) Ausbeute, wobei je Mol CO-Verbindung 3 Mol Alkohol und 1 Mol Borat + etwas HCl angewendet werden. (Nature [London] 178, 1307 [1956]). —Ma. (Rd 483)

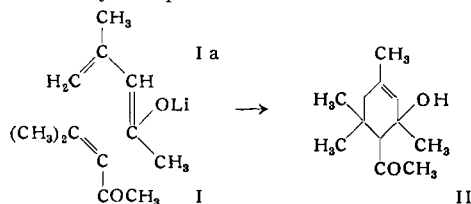
Eine neue Methode zur Ringerweiterung beschreiben G. Stork und H. K. Landesmann. Diese führt von einem Keton zu einer ungesättigten Säure mit zwei weiteren C-Atomen, z. B.: Reaktion



des Pyrrolidin-Enamins von Cyclohexanon mit 1 Äquivalent Acrolein in Dioxan (0°C) gibt Verbindung I, Kp₁₅ $145-147^\circ\text{C}$;

Pikrat, Fp 171–172 °C. Beim Erhitzen von I-Methojodid mit wässrigem Alkali tritt Umwandlung zu 4-Cyclo-octencarbonsäure (II) ein, Kp_{0,4} 118–120 °C. Katalytische Reduktion von II gibt die bekannte Cyclo-octancarbonsäure. Cyclopentanon liefert bei dieser Reaktionsfolge 4-Cyclo-heptencarbonsäure, Fp 65 bis 67 °C. (J. Amer. chem. Soc. 78, 5129 [1956]). —Ma. (Rd 482)

Eine interessante Dienaddition beschreiben E. A. Braude, B. F. Gofton, G. Lowe und E. S. Waight. Mesityloxyd dimerisiert sich exotherm unter dem Einfluß von Li zu 2-Acetyl-1,3,3,5-tetramethyl-cyclohexen-(5)-ol-(1) (II), Fp 74 °C und anderen Produkten. Die Reaktion kann als Dienaddition zwischen dem Enolat Ia, das sich an der Metalloberfläche bildet und als Dien wirkt, und dem Keton I, das als dienophile Komponente dient, angesehen werden. Die Konstitution des Dimeren II, das eine sterisch gehinderte CO-Gruppe enthält, ergibt sich aus spektroskopischen Daten und Abbaureaktionen, einschließlich der Umwandlung in 2,3,4,6-Tetramethylacetophenon.

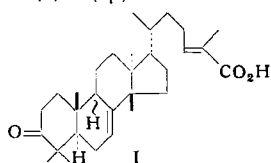


(J. chem. Soc. [London] 1956, 4054). —Ma.

(Rd 484)

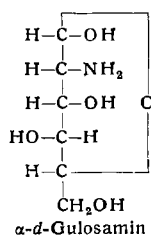
Ein neues Verfahren zur Darstellung von Aminosäurechlorid-hydrochloriden (Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Aminosäureestern), fanden M. Brenner und I. Photaki. Sie überführen die Aminosäuren mit Phosgen (in Dioxan) in Aminosäure-N-carboxyanhydride, die durch einen peinlich getrockneten HCl- oder HBr-Strom (in Dioxan) in die entspr. Halogenid-hydrohalogenide übergehen, welche — außer dem DL-Vahn-Derivat — direkt und analysenrein auskristallisieren. Voraussetzung für das neue Verfahren ist völliger Ausschluß von Feuchtigkeit; dies wird durch Verwendung eines Doppel-Schlenk-Rohres nach Wittig und Clausnizer erreicht. (Helv. chim. Acta 39, 1525 [1956]). —Gä. (Rd 459)

Isolierung und Konstitution von Masticadienonsäure, einer neuen Triterpensäure, beschreiben D. H. R. Barton und E. Seoane. Aus Mastixgummi wurde eine neue Triterpensäure (I) isoliert und durch Abbau als Tirucallen-(7)-ol-(3β)-Derivat identifiziert. Sie enthält



eine CO-Gruppe in 3-Stellung und am Ende der C₈-Seitenkette eine α,β-ungesättigte Säurefunktion. Zusammen mit anderen Befunden ergibt sich für I hieraus die angegebene Konstitution. I, C₃₀H₄₆O₃, Fp 178 °C, [α]_D -76°, λ_{max} 214 mμ; Methylester, Fp 125 °C; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Fp 245 °C. (J. chem. Soc. [London] 1956, 4150). —Ma. (Rd 486)

Die Konfiguration der Glucose wurde erstmals in der Natur angetroffen. E. E. van Tamelen, J. R. Dyer, H. E. Carter, J. R. Pierce und E. E. Daniels erkannten, daß die stark reduzierende Substanz, die neben anderen bei saurer Hydrolyse der Antibiotica Streptothricin und Streptolisin B entsteht, 2-Amino-2-desoxy-α-d-glucose (α-d-Gulosamin¹) ist.



Ein weiteres Hydrolyse-Produkt wurde als der 1,6-Anhydrozucker des α-d-Gulosamins identifiziert. (J. Amer. chem. Soc. 78, 4817 [1956]). —Mö. (Rd 471)

¹) α-d-Gulosamin ist inzwischen auch synthetisch erhalten worden: R. Kuhn, W. Kirschenlohr u. W. Bister, diese Ztschr. 69, 60 [1957].

Früchte in Äthylen-Atmosphäre. Bei der Einwirkung eines Äthylen-Luft-Gemisches (1:1000) auf Früchte, fanden D. R. Buhler, E. Hansen und C. H. Wang das ¹⁴C-markierte Äthylen vornehmlich in Schale und Fruchtfleisch wieder, und zwar hauptsächlich in Form organischer Säuren. Fumar- und Bernsteinsäure wurden chromatographisch (Silicagel-Säule) isoliert. Die Carboxyl-C-Atome beider Säuren enthielten je 38,4% ¹⁴C, die inneren C-Atome je 11,6%. Die Gesamtaufnahme an radioaktivem Äthylen war jedoch sehr gering, so daß angenommen wird, daß Äthylen, das bekanntlich von verschiedenen Früchten in unreifem Zustand in geringer Konzentration entwickelt wird, im Stoffwechsel ein Endprodukt darstellt. Über den Mechanismus der Einwirkung von Äthylen-Gas auf unreife Früchte, deren Reifungsprozeß mit Äthylen künstlich beschleunigt werden kann, ist bis jetzt nichts bekannt. (Nature [London] 179, 48 [1957]). —Gä. (Rd 508)

Proteindisulfid-Reductase¹), ein für die Zellteilung spezifisches Enzym. W. J. Nickerson und G. Falcione fanden in den Mitochondrien einer Mutante von *Candida albicans*, die wohl Zellwachstum (filamentöses Wachstum), aber keine Zellspaltung und -teilung zeigt, keine Aktivität an Proteindisulfid-Reductase, die beim Wildstamm in diesen Partikeln in reichlicher Menge vorkommt. Anscheinend ist also das Enzym für den Sprossungs- und Teilungsprozeß wesentlich. Die Autoren nehmen an, daß das Substrat des Enzyms, ein Mannan-SS-Protein, das den Hauptbestandteil der Zellwand in Bäckerhefe, aber auch in *Candida*-Arten darstellt, infolge der Einwirkung des Enzyms (Aufhebung der SS-Kovalenzbindungen) elastischer wird, und daß erst dann Sprossung und Teilung möglich werden. Damit ist die Proteindisulfid-Reductase das erste Enzym, das direkt — nicht indirekt über den Energie- bzw. (Gerüst)Substanz-Stoffwechsel — auf die Zellteilung einwirkt. (Science [Washington] 124, 722 [1956]). —Mö. (Rd 473)

Fasern aus linearen Polyäthern gewann Y. Etienne. Perfluorierte

Epoxide vom Typ hat man ebenso wie perfluorierte

tert. Amine bisher nicht zu linearen Polyäthern öffnen können, da sie keine basischen Eigenschaften zeigen und man annimmt, daß die kationische Polymerisation cyclischer Äther über tert. Oxonium-Salze verläuft. Lineare Polymere von Äthylenoxyd, Oxetan, Tetrahydrofuran usw. besitzen einen zu tiefen Schmelzpunkt und zu große Empfindlichkeit gegenüber H₂O, um sie als Filme oder Fasern verwenden zu können. Die zwischenmolekulare Anziehung in Polyäthern kann aber durch Einbau von polaren oder voluminösen Gruppen gesteigert werden.

Polymerisation von 3,3-Bis-(fluormethyl)-oxetan — aus Pentaerythrit — bei -20 °C in CH₂Cl₂, CF₃Cl₂ etc. mit BF₃ (bei weniger als 0,05 m H₂O) liefert einen bei 135–137 °C schmelzenden linearen Polyäther, der sehr stark kristallin ist. Im Schmelzspinverfahren lassen sich Fasern gewinnen, die verstreckt werden können. Sie sind widerstandsfähig gegen Säuren und Laugen und oberhalb 80 °C in Aromaten, chlorierten Kohlenwasserstoffen und cyclischen Äthern löslich. (Chim. et Ind. 76, 126 [1956]). —Se. (Rd 457)

Hypoglykämische Wirkung des pflanzlichen Wuchsstoffs Indoly-3-essigsäure fanden I. A. Mirsky und D. Diengott. Die Substanz besitzt bei normalen Ratten (nicht Alloxan-diabetischen) und gesunden Menschen als auch Diabetikern (alle über 40 Jahre) peroral beachtenswerte hypoglykämische Wirkung. Da sie sich ferner *in vitro* und *in vivo* als starker Antagonist der Insulinase erwies, dürfte sie nur durch diese Eigenschaft therapeutisch wirksam sein, im Gegensatz zu den hypoglykämisch aktiven Sulfonyl-aminen, die sicherlich auch noch andere Mechanismen beeinflussen. Beim Menschen sind einmalige Dosen von etwa 100 mg wirksam. Ob Indolylessigsäure als Anti-Diabeticum brauchbar ist, kann erst entschieden werden, wenn seine toxischen Wirkungen (bes. bei langdauernder Applikation) näher bekannt sind. (Proc. Soc. exper. Biol. Med. 43, 109 [1956]). —Mö. (Rd 472)

Steigerung der trypanociden Wirkung des Aminonucleosids von Puromycin durch Ersatz der Dimethylamino-Gruppe (in 6-Stellung des Purin-Rings) durch analoge Gruppen fanden L. Goldman, J. W. Marsico und R. B. Angier. Besonders aktiv (4–8-mal aktiver als die Dimethylamino-) erwies sich die Diäthyl- und die Dipropyl-amino-Verbindung. (J. Amer. chem. Soc. 78, 4173 [1956]). —Mö. (Rd 476)

¹) S. diese Ztschr. 68, 717 [1956].