

zweier verschiedener Ionen in Eintausch gegen ein drittes zu beobachten ist. Ferner wurde auf flüssige Ionenaustauscher als einem neuartigen Ionenaustauschertyp hingewiesen und schließlich auf die in den letzten Jahren entwickelten Molekelsiebz. Zeolithe eingegangen, welche interessante Trennungen von Stoffen in der Gas- und Dampfphase ermöglichen.

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]

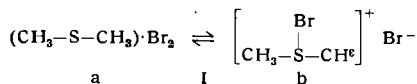
[VB 853]

GDCh-Ortsverband Stuttgart

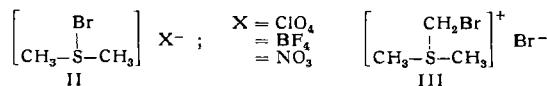
am 22. November 1956

H. BÖHME, Marburg: Über die Halogenadditionsprodukte von Thioäthern.

Die Umsetzung von Chlor und Schwefel-haltigen Verbindungen verläuft über primär entstehende Additionsprodukte vom Typ des 1865 von *A. Cahours*¹⁾ erstmals beschriebenen Dimethylsulfid-dibromids (I). Die von *G. M. Bennet* und *F. S. Statham*²⁾ stammende Hypothese eines salzartigen Baus (Ib) entspricht dem reaktiven Verhalten dieser Verbindungen am besten³⁾.



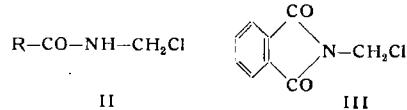
Lösungen von I in flüssigem Schwefeldioxyd zeigen eine Leitfähigkeit von der Größenordnung eines Sulfonium- bzw. Ammoniumsalzes. Es gelang mit *E. Boll* beim Arbeiten in geschlossener Apparatur durch Umsetzung mit Alkali- oder Erdalkalisalzen in methanolischer Lösung einen Anionenaustausch herbeizuführen und Bromo-dimethyl-sulfonium-salze mit verschiedenen Anionen (II) darzustellen. Schließlich reagierten Thiophäther-Halogen-Addi-



tionsprodukte auch mit aliphatischen Diazo-Verbindungen, z. B. I mit Diazomethan unter Bildung von Dimethyl-brommethyl-sulfoniumbromid (III), analog zur Umsetzung sekundärer Oxoniumsalze⁴). [VB 867]

sehr reaktionsfähige Halogenatome ausgezeichnet. Besprochen wurden vor allem die Umsetzungen mit Organomagnesium-Verbindungen oder Lithiumphenyl sowie mit β -Dicarbonyl-Verbindungen und anderen Stoffen, die durch reaktionsfähige Wasserstoff-Atome ausgezeichnet sind. Ein Teil der erhaltenen Reaktionsprodukte ist mit Hilfe der bisher bekannten Aminomethylierungs-Reaktionen nicht zugänglich. α -halogenierte Amine eignen sich ferner zur Aminomethylierung aromatischer Verbindungen.

Den α -halogenierten Aminen sind auch die durch ähnliches Reaktionsvermögen charakterisierten Acylamido-chlormethane zuzurechnen, die aus Acylamido-methanolen mit chlorierenden Mitteln erhalten werden, z. B. II oder III. Sie reagieren, wie mit *F. Eiden* gefunden wurde, gleichfalls mit Stoffen, die durch reaktionsfähige Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen charakterisiert sind, z. B. β -Dicarbonyl-Verbindungen. Die Reaktionspro-



dukte lassen sich durch Solvolyse in die primären Amine überführen und sind einer Reihe von weiteren Umwandlungen zugänglich; sie verdienen damit als Zwischenprodukte Interesse.

[VB 868]

GDCh-Fachgruppe Körperfarben und Anstrichstoffe

14. Lacktechnischer Diskussionsabend Hamburg

am 5. Dezember 1956

W. KLAUSCH, Hamburg: *Säureanhydride in Polyestern.*

methanischer Lösung einen Anionenaustausch herbeizuführen und Bromo-dimethyl-sulfonium-salze mit verschiedenen Anionen (II) darzustellen. Schließlich reagierten Thioäther-Halogen-Additionsprodukte auch mit aliphatischen Diazo-Verbindungen, z. B. I mit Diazomethan unter Bildung von Dimethyl-brommethyl-sulfoniumbromid (III), analog zur Umsetzung sekundärer Oxonium-salze⁴. [VB 867]

GDCh-Ortsverband Südwürttemberg
am 23. November 1956

H. BÖHME, Marburg: Aminomethylierungen mit α -halogenierten Aminen.

Die durch Spaltung von Aminalen mit Chlor oder Halogenwas-
serstoffen gut zugänglichen α -halogenierten Amine bzw. resonanz-
stabilisierten Imonium-Carbenium-salze (I)⁵ sind durch das

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ N-CH_2Cl \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} R \\ | \\ N-CH_2 \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} R \\ | \\ N=CH_2 \end{array}^+ Cl^-$$

I

⁴ Liebigs Ann. Chem. 135, 354 [1865].

D. H. R. BROWN, H. BÖHME, Marburg, Südwürttemberg, im Druck.

Die Gegenwart primärer Hydroxyl-Gruppen führt bei der Säure-
zahlbestimmung Anhydrid-haltiger Substanzen zur Halbester-
bildung und somit zur Verfälschung der Titrationsergebnisse
(scheinbare Säurezahl). Können Anhydride vorhanden sein, so
muß die Säurezahlbestimmung unter völligem Ausschluß primärer
Alkohole geschehen (effektive Säurezahl). Aus der Differenz der
scheinbaren und der effektiven Säurezahlen einer Substanz läßt
sich einfach ihr Anhydrid-Gehalt berechnen. Derart wurde der
Anhydrid-Gehalt im Verlaufe verschiedener Modellreaktionen zur
Polyester-Bildung verfolgt. Als Modellreaktionen wurden Poly-
kondensierungen von Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure und Iso-
phthalsäure mit verschiedenen mehrwertigen Alkoholen (Glyeerin,
Äthylenglykol und Triäthylenglykol) gewählt. Gleiche Konden-
sationsreaktionen wurden bei verschiedenen Reaktionstempera-
turen isotherm ausgeführt und der Verlauf der Umsetzung durch
Untersuchung von Proben verfolgt. Bei Kondensierungen mit einer
Anhydrid-bildenden Dicarbonsäure traten beachtliche Anhydrid-
Mengen im Laufe der Reaktion auf. Weder durch Alkohol-Über-
schuß bis zu 20 % über das Äquivalentverhältnis hinaus noch
durch Verwendung von NaOH als Veresterungskatalysator ließen
sich Anhydrid-Bindungen in den Polyestern verhindern. Es wird
der Schluß gezogen, daß es sich bei dem Anhydrid-Gehalt der
Polyester weder um inter- noch intramolekulare Anhydrisierung,
sondern um freies Phthalsäureanhydrid handelt, das entsprechend
den Gesetzmäßigkeiten des Kondensationsgleichgewichtes wäh-
rend der Reaktion laufend über freie Phthalsäure rückgeschildert wird.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 135, 354 [1865].
²⁾ J. chem. Soc. [London] 1931, 1690.

³⁾ *H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank*, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 [1949], *H. Böhme u. M. Clement*, ebenda 576, 61 [1952], *H. Böhme u. H. J. Gran*, ebenda 577, 68 [1952], 587, 133 [1953].
⁴⁾ *F. Klages u. H. Meuresch*, Chem. Ber. 85, 863 [1952].
⁵⁾ *H. Böhme, E. Mundlos u. W. Lehners*, diese Ztschr. 68, 224 [1956].

¹⁰ See, for example, *W. H. H. Stoddard, The American Renaissance, 1830-1860*, 1933, 1961.

Rundschau

Rundschau

Rundschau

Radioaktiver Schwefel, ^{35}S , entstanden durch die Einwirkung der kosmischen Höhenstrahlung, konnte im Regenwasser von P. S. Goel nachgewiesen werden. ^{35}S (ein β -Strahler mit 87 d Halbwertszeit) setzt damit die Reihe der Reaktionsprodukte der kosmischen Höhenstrahlung mit Sauerstoff-, Stickstoff- oder Argon-Kernen der Atmosphäre fort, wobei instabile Isotope des Wasserstoffs, Kohlenstoffs, Berylliums und Phosphors entstehen. Da Regenwasser oft einen beträchtlichen Gehalt an stabilem Schwefel aus ozeanischen Versprühungen oder Industrieabgasen in der Größenordnung von 0,08–0,7 mg/l hat, war der Nachweis des energiearmen ^{35}S infolge Selbstabsorption in den Präparaten schwierig. Die Radioaktivität des Schwefels, dessen Isolierung aus jeweils 150–200 l Regenwasser mittels Amberlite IRA-400 über die Fällung als BaSO_4 , Überführung in H_2S , Absorption in NH_4OH und Abscheidung in elementarer Form geschah, wurde zu etwa 70 Teilchen/h gefunden. Dies würde etwa einer Aktivität von durchschnittlich 1,9 Zerfällen pro Minute entsprechen, umgerechnet auf 1 l Regenwasser. Die Bildung des ^{35}S darf analog

der Bildung von ^{32}P durch kosmische Radioaktivierung von atmosphärischem Argon angenommen werden, aber auch ein Beitrag aus nuklearen Explosionen dürfte vorhanden sein. (Nature [London] 178, 1458 [1956]). — Mz. (Rd 495)

Die exakte Bestimmung des Schmelzpunktes von Gold ist H. Moser, J. Otto und W. Thomas gelungen. Vor 30 Jahren wurde der Schmelzpunkt auf 1063 °C festgelegt als Mittelwert der damals vorliegenden — bis zu 3 °C streuenden Messungen. Die Messungen wurden nach einer neuen gasthermometrischen Methode konstanter Gefäßtemperatur vorgenommen. Die wesentliche Verbesserung gegenüber allen bisherigen Messungen besteht darin, daß das doppelwandige Thermometergefäß aus Quarzglas vollständig in schmelzendes Gold eintaucht, wodurch beste räumliche Temperaturkonstanz erzielt wird. Systematische Fehler wurden durch Verwendung verschiedener Füllgase (N₂, Ar, CO₂, Kr, Xe) erfaßt. Die Messungen wurden bei verschiedenen Drucken vorgenommen, so daß eine Extrapolation auf den idealen Zustand auch ohne Kennt-

nis des Virialkoeffizienten möglich ist. Für den Schmelzpunkt des Goldes ergab sich $1064,76 \pm 0,1$ °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 enthielt 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-lonen 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 Gifigkeit 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, 1758 [1956]). — Bd. (Rd 460)

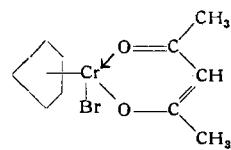
Eine neue Borwasserstoff-Verbindung, B_9H_{15} , glauben R. E. Dickerson, P. J. Wheatley und Mitarbeiter gefunden zu haben. Sie setzten B_2H_6 der stillen elektrischen Entladung aus und trennten das entstehende Gemisch verschiedener Borwasserstoffe durch fraktionierte Kondensation. Dabei erhielten sie 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_8 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 , IrF_5SF_4 , IrF_5SO_2 , $(\text{NO})_2\text{IrF}_6$, $(\text{NO}_2)_2\text{IrF}_6$, $(\text{NO})_2\text{IrF}_5$ und $(\text{NO}_2)_2\text{IrF}_5$, 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 °C oder durch Reduktion von IrF_4 bei 350 – 400 °C. IrF_3 ist in Wasser und verd. Säuren unlöslich. IrF_4 reagierte mit flüssigem SF_4 bei -60 °C unter Bildung von IrF_5SF_4 , einem hellbraunen Pulver, das mit Wasser sofort Hydrolyse erleidet. Aus der Lösung von IrF_6 in flüssigem SO_2 wurde IrF_5SO_2 , orangefarbene 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-hexafluoroiridat, $(\text{NO})_2\text{IrF}_6$, einem blaßgelben Pulver, das heftig mit Wasser reagiert. Die Verbindung gab beim Erhitzen auf 250 – 300 °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_6 -Dämpfe reagierten unter Bildung einer weißen Substanz, Nitronium-hexafluoroiridat, $(\text{NO}_2)_2\text{IrF}_6$, 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 ± 1 % Fehler kolorimetriert werden. (Anal. chim. Acta 16, 151 [1957]). — Eb. (Rd 493)

Cyclopentadienylchrom-acetylacetonatbromid, ein neues Cyclopentadienyl-Derivat eines Übergangsmetalls, 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 °C/1 mm; $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrCrO}_2$,



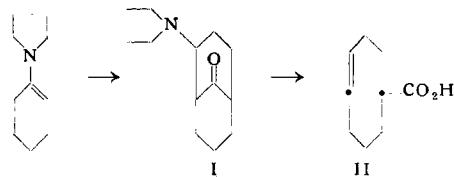
dunkelgrüne Kristalle (Benzol-n-Hexan), Fp 190 °C (Zers.). Die Verbindung ist in trockenem N_2 und wahrscheinlich auch in trockener Luft beständig. Wasser zersetzt sie bei Raumtemperatur rasch unter Bildung von Br^- und Cyclopentadien. Das IR-Spektrum steht mit der angenommenen Konstitution in Einklang.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

Die Identifizierung von Aminen als Tetraphenylborate empfiehlt Fr. E. Crane. Bekanntlich fällt $\text{Na-Tetraphenylmetaborat}$ 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 ± 1 %. Sie übertrifft damit die bisher bekannten reduktiven Methoden (~ 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-Toluoulfosäure 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)

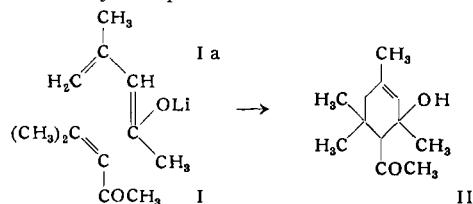
Eine neue Methode zur Ringerweiterung beschreiben G. Stork und H. K. Landesmann. Diese führt von einem Keton zu einer ungesättigten Säure mit zwei weiteren C-Atomen, z. B.: Reaktion



des Pyrrolidin-Enamins von Cyclohexanon mit 1 Äquivalent Acrolein in Dioxan (0 °C) gibt Verbindung I, K_{p15} 145–147 °C;

Pikrat, Fp 171–172 °C. Beim Erhitzen von I-Methojodid mit wässrigem Alkali tritt Umwandlung zu 4-Cyclo-octencarbonäure (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)

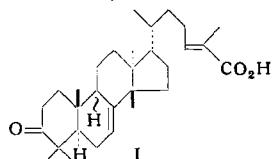
Eine interessante Dienaddition beschreiben E. A. Braude, B. F. Goffon, G. Lowe und E. S. Waight. Mesityloxyd dimerisiert sich exotherm unter dem Einfluß von Li zu 2-Acetyl-1,3,3,5-tetramethyl-cyclohexen-(5)-ol-(1) (II), Fp 74 °C und anderen Produkten. Die Reaktion kann als Dienaddition zwischen dem Enolat 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)

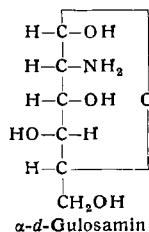
Ein neues Verfahren zur Darstellung von Aminosäurechlorid-hydrochloriden (Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Aminosäureestern), fanden M. Brenner und I. Photaki. Sie überführen die Aminosäuren mit Phosgen (in Dioxan) in Aminosäure-N-carboxyanhydride, die durch einen peinlich getrockneten HCl- oder HBr-Strom (in Dioxan) in die entspr. Halogenid-hydrohalogenide übergehen, welche — außer dem D,L-Valins-Derivat — direkt und analysenrein auskristallisieren. Voraussetzung für das neue Verfahren ist völliger Ausschuß 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-Dinitrophenylhydrazone, Fp 245 °C. (J. chem. Soc. [London] 1956, 4150). — Ma. (Rd 486)

Die Konfiguration der Gulose 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 Antibiotika Streptothricin und Streptolin B entsteht, 2-Amino-2-desoxy-α-d-Gulosamin (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 geringerer 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. Falcone fanden in den Mitochondrien einer Mutante von *Candida albicans*, die wohl Zellwachstum (filamentöses Wachstum), aber keine Zellsprossung 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 Epoxyde vom Typ $\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{CF}_2 \end{array}$ 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 groÙe 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 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \text{F} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \text{F} \end{array}$ — aus Pentaerythrit — bei -20 °C in CH₃Cl, CF₂Cl₂ 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 Schmelzspinnverfahren lassen sich Fasern gewinnen, die verstrekt 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 Sulfonylamiden, die sicherlich auch noch andere Mechanismen beeinflussen. Beim Menschen sind einmalige Dosen von etwa 100 mg wirksam. Ob Indolyessigsäure 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].