

Neue Isotope von Einsteinium konnten G. B. Harvey, A. Chelam-Strode jr. und Mitarbeiter isolieren. Sie beschossen ^{249}Bk mit Helium-Ionen und konnten die vier Isotopen ^{249}E , ^{250}E , ^{251}E , ^{252}E isolieren. Sie verwendeten eine besondere Rückstoßmethode, um die entstehenden Elemente von der beschossenen Probe zu trennen; es war daher möglich, das beschossene Material wiederholt zu verwenden. ^{249}E , ^{251}E und ^{252}E sind α -Strahler mit einer Energie von 6,75, 6,48 bzw. 6,64 MeV und einer Halbwertszeit von 2 bzw. 8 h, beim ^{250}E von ungefähr 140 Tagen. (Physic. Rev. 104, 1315 [1956]). — Wi. (Rd 527)

Die Molwärme von 99,8proz. Dysprosium wurde zwischen 15 °K und 300 °K von M. Griffel, R. E. Skochdopole und F. H. Spedding untersucht. Bei 174 °K und 83,5 °K zeigt die Molwärme je ein ausgeprägtes Maximum, die sich beide auf Grund früherer magnetischer Untersuchungen eindeutig erklären lassen. Bei 174 °K zeigt die Suszeptibilitätskurve des Dy eine scharfe Spitze, der thermische Ausdehnungskoeffizient ändert bei derselben sprunghaft seinen Wert und der Hall-Koeffizient erreicht ein Maximum. Das zweite Maximum der Molwärme bei 83,5 °K ist nicht eindeutig, es hängt von der Vorbehandlung der Metallprobe ab, es steht aber sicherlich im Zusammenhang mit der Temperatur von 85 °K, bei der Dy eine spontane Magnetisierung zeigt. (J. chem. Physics 25, 75 [1956]). — Wi. (Rd 512)

Über Wasserstoff-Verbindungen des Thalliums berichten E. Wiberg und Mitarbeiter. Wasserfreies Thallium(III)-chlorid setzt sich in ätherischer Lösung bei -15 °C zu Lithiumthallanat LiTH_4 um, das bei 0 °C allmählich in ein Gemisch von LiH und $(\text{TH}_3)_x$ zerfällt, welches seinerseits rasch unter Wasserstoff-Abspaltung in braunen Thallium(I)-wasserstoff $(\text{TH})_x$ übergeht. Reines $(\text{TH}_3)_x$ kann man aus LiTH_4 und TiCl_3 erhalten. $(\text{TH})_x$ entsteht direkt aus einer ätherischen Lösung von TiOC_2H_5 mit Diboran als brauner Niederschlag, der erst oberhalb 270 °C in die Elemente zerfällt. Thallium(I)-boranat bildet sich aus Thallium(I)-äthylat und LiBH_4 in Äther, ein Thallium(III)-boranat $\text{TiCl}(\text{BH}_4)_2$ aus TiCl_3 und LiBH_4 , das dritte Chlor-Atom läßt sich nicht ersetzen. $\text{TiCl}(\text{BH}_4)_2$ zerfällt oberhalb -95 °C in Thallium(I)-chlorid, H_2 und BH_3 . Die analogen Thalliumalunate wurden ebenfalls hergestellt. (Z. Naturforsch. 12b, 60 [1957]). — Eb. (Rd 520)

Elektrolytische Iridium-Plattierungen lassen sich nach P. J. Ovenden nach folgendem Verfahren erreichen: 0,6 g Ammoniumborat, 1,4 g Ammoniumfluorid und 1 g Iridiumchlorid werden in 100 ml H_2O gelöst, dann werden 0,5 ml Äthanol zugefügt und gekocht bis der Alkohol-Geruch verschwunden ist. Nach Filtration wird mit 0,1 ml konz. NH_3 und mit H_2O auf 100 ml aufgefüllt. Die Plattierung wird bei Zimmertemperatur mit einer Stromdichte von 20 mA/cm² ausgeführt. Man erhält so eine gut haftende dunkelgraue Iridium-Schicht auf der benutzten Stahlelektrode. (Nature [London] 179, 39 [1957]). — Gä. (Rd 507)

Über neue 5-wertige Uran-Verbindungen, Alkoxyde und komplexe Chloride, berichten D. C. Bradley, B. N. Chakravarti und A. K. Chatterjee. Aus dem Pentachlorid-thionylchlorid, $\text{UCl}_5 \cdot \text{SOCl}_2$, wurde durch Umsetzung mit Alkohol, Sättigen der Lösung mit HCl-Gas und Pyridin-Zusatz der hellgrüne, krist. Komplex $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2\text{UOCl}_5$ (I) erhalten. Reaktion von I mit Alkohol und NH_3 bietet eine neue Möglichkeit zur Darstellung von U-Pentaalkoxyden, $\text{U}(\text{OR})_5$; Pentaäthoxyd, braune Flüssigkeit; Pentaäthoxypropoxyd, goldgelbe Kristalle. Sie entstehen durch Disproportionierung der primär gebildeten Oxydalkoxyde. Das neue Oxytrichlorid-Alkoholat, $\text{UOCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, wurde aus I und absolutem Alkohol erhalten; dunkelbraunes Pulver. I stellt anscheinend das erste Beispiel einer Verbindung mit dem 5-wertigen Ion $[\text{UOCl}_5]^{2-}$ dar. (J. inorg. nuclear Chem. 3, 367 [1957]). — Ma. (Rd 528)

Extrem große Flüssigkeitslamellen erzeugte H. J. Rodewald. Alterungsbeständige, gesättigte Mersolat-Lösungen eignen sich vorzüglich zu ihrer Herstellung. Beim Hochziehen von Zylinderlamellen aus Lösungen mit Hilfe eines Ringes von 60–80 cm Durchmesser konnten Reißhöhen bis über 6 m erreicht werden, durch eine andere Technik Kugelblasen mit 2 m Durchmesser. Es handelt sich in allen Fällen um echte Flüssigkeitslamellen. Die Sättigungskonzentration des benutzten „Emulgator E 30“ (Leuna) betrug 65 g/100 ml H_2O , wo auch das Minimum der Oberflächenspannung gefunden wurde. Die Dichte der gesättigten Lösung lag bei 1,06, über 10 atü und unter 1 atü wurden Fließanomalien beobachtet. Die Lösungen waren thixotropiefrei. Die Lamellenbeständigkeit ist der Viskosität der Lösungen symbat,

der Oberflächenspannung antibat, insgesamt jedoch von einer großen Anzahl von Faktoren abhängig. (Melliand Textilber. 38, 197–201 [1957]). — Se. (Rd 536)

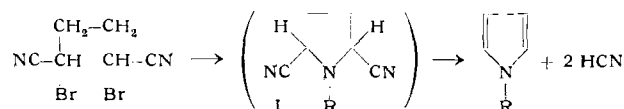
Polymere Bor-Verbindungen bilden sich nach T. Wartik und R. M. Rosenberg, wenn man Trichlorboran und CO in einem Entladungsrohr (Ozonisatortyp) 160 h bei 11000 V reagieren läßt. An der Wand scheidet sich ein hellgelber Belag ab, der nicht flüchtig ist und einen Erweichungspunkt von etwa 115 °C aufweist. Aus der Druckabnahme läßt sich auf eine Zusammensetzung $\text{BCl}_3 \cdot 2 \text{CO}$ schließen. Die Verbindung ist unlöslich in CCl_4 und Äther, leicht löslich in Äthanol, wobei sich dessen Beweglichkeit nicht ändert. Die Lösung in Wasser (5 mg/l H_2O) zeigt hingegen eiweißartige Konsistenz. — Ähnliche CO-Verbindungen des SiCl_4 scheinen unter den gleichen Bedingungen zu entstehen. (J. inorg. nuclear Chem. 3, 388 [1957]). — Eb. (Rd 535)

Der spektroskopische Nachweis von N_2 -Radikalen ist D. E. Milligan, H. W. Brown und G. C. Pimentel gelungen. Man hatte schon lange angenommen, daß dreiatomiger Stickstoff ein wesentlicher Bestandteil des aktiven Stickstoffs sei und als Zwischenprodukt bei der Photolyse von HN_3 aufträte. Die Autoren unterwarfen N_2 bei geringem Druck (ungefähr 0,2 mm) einer elektrischen Entladung bei 4 °K. Der bei dieser Temperatur gebildete Film aus festem Stickstoff zeigt Linien bei 2150 cm^{-1} , 962 cm^{-1} und 737 cm^{-1} , die bei der Erwärmung auf 35 °K verschwinden; sie sind also instabilen Verbindungen zuzuordnen. Die Linie bei 2150 cm^{-1} kann der Streckschwingung des linear gebauten N_3 zugeordnet werden. Durch Verwendung von ^{15}N trat die von der Theorie geforderte Linienverschiebung auf. Die beiden anderen Linien konnten bis jetzt nicht überzeugend gedeutet werden. (J. chem. Physics 25, 1080 [1956]). — Wi. (Rd 525)

Metall-Chelat-Verbindungen höherer Ringe untersuchten Akit-sugu Nakahara, Jinsai Hidaka und Ryutarō Tsuchida. Verbindungen mit funktionellen Gruppen in 1,4- oder 1,5-Stellung sind zur Chelat-Bildung besonders geeignet. An drei neuen Cu-Chelatverbindungen sollte die Stabilität in Abhängigkeit von der Ringgröße bestimmt werden. Bis- γ -aminobuttersäures Cu(II), $[\text{Cu}(\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \text{COO})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Bis- δ -aminovaleriansäures Cu(II), $[\text{Cu}(\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \text{COO})_2]$, und Tetrakis- ϵ -carboxyheptylamino-Cu(II)-perchlorat, $\text{Cu}(\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \text{COOH})_4 (\text{ClO}_4)_2$, wurden alle in nichtwässrigen Lösungsmitteln wie Äther oder Chloroform hergestellt. Die ersten zwei Verbindungen enthalten einen 7- bzw. 8-Ring, die letzte stellt hingegen einen Ammin-Komplex dar. Daraus läßt sich folgern, daß bei Cu-Chelatverbindungen, zumindest dieses Typs, mehr als 8-gliedrige Ringe nicht mehr stabil sind. (Bull. chem. Soc., Japan 29, 925 [1956]). — Eb. (Rd 521)

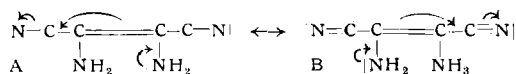
Über die quantitative Bestimmung fluorierter Kohlenwasserstoffe durch Gaschromatographie berichtet W. G. Percival. Die untersuchten leichtflüchtigen Halogen-Kohlenwasserstoffe (Trichlorfluormethan, Dichlor-difluormethan usw.) ließen sich innerhalb 30 min reproduzierbar und genau ($\pm 0,5\%$) analysieren. Genau zu kontrollieren sind nach dem Autor besonders Geschwindigkeit und Druck des Elutionsgases (H_2), ebenso die Stromstärke für die thermische Leitfähigkeitszelle. Als Säulenfüllung wird Al_2O_3 oder Celite 545/Di-n-octylphthalat (2:1) verwendet; Säulenlänge 1–2 m. Verunreinigungen durch Luft bis herab zu $5 \cdot 10^{-3}\%$ konnten erfaßt werden. Die beschriebene gaschromatographische Methode zeichnet sich durch geringeren Kostenaufwand gegenüber spektrophotometrischen Verfahren aus. (Analytic. Chem. 29, 20 [1957]). — Gä. (Rd 522)

Eine neue Pyrrol-Synthese beschreiben A. Treibs und F. Neumayr. α, α' -Dibrom-adipinsäure-dinitril (aus dem Dicarbonsäurechlorid \rightarrow Dibromsäure-chlorid \rightarrow Dibromsäure-diamid \rightarrow Dinitril) wurde mit prim. Aminen zu N-Alkyl(-Aryl)-pyrrolen umgesetzt. Die als Zwischenverbindungen auftretenden Diacyanpyrrolidine I können nicht isoliert werden, da sie unmittelbar Blausäure abspalten und in Pyrrole übergehen.



Die Ausbeuten sind infolge Nebenreaktionen nur bei Benzylamin (30–40%) und Anilin ($\sim 20\%$) einigermaßen gut. Die Synthese dürfte jedoch noch ausbaufähig sein. (Chem. Ber. 90, 76 [1957]). — Gä. (Rd 534)

Tetramere Blausäure. H. Brederick und Mitarb. befassen sich mit Darstellung, Konstitution und Reaktionen der tetrameren Blausäure. Sie leiten ein Blausäure/Äther-Gemisch bei Raumtemperatur über einen Al_2O_3 -Kontakt, dieser wird danach mit Äther eluiert und das Rohprodukt schließlich aus Wasser umkristallisiert: 20–25 % Ausbeute an $(\text{HCN})_4$; p_H der 0,01 m-Lösung in H_2O 6,7. Im stark sauren und alkalischen Milieu erfolgt rascher Zerfall. Der Konstitution der $(\text{HCN})_4$ werden aus chemischen (Acyl-Derivate) und physikalischen (IR-Spektrum) Gründen am besten die mesomeren Formen A und B gerecht. α -Dicarbonyl (wie Benzil) können



Pyrazin-Derivate bilden, während Acylierungsmittel Mono-, Di- und Triacyl-Derivate der tetrameren Blausäure liefern, z. B. Triacetat, Tp 191 °C. Mit Acetimidoeater entsteht unter milden Bedingungen der entspr. substituierte Imidoester, der beim Kochen der Anisollösung in ein Imidazol-Derivat übergeht. Alkohol-HCl überführt die aus $(\text{HCN})_4$ gewonnenen ringförmigen Dinitrile (mit Aldehyden, HNO_2 , COCl_2 dargestellt) an nur einer Nitril-Gruppe in die Imidoester-Gruppe (Pinner-Reaktion). (Liebigs Ann. Chem. 600, 81 [1956]). — Gä. (Rd 506)

Eine Fluoreszenzreaktion zum Nachweis und zur Bestimmung von Verbindungen des Typs $\text{R}(\text{O}')(\text{PO})\text{F}$ oder $(\text{R}_2\text{N})(\text{O}')(\text{PO})\text{CN}$ (Nervengasen) geben B. Gehauf und J. Goldenson an. Bei der Reaktion eines Nervengases, z. B. Sarin, Soman, Tabun, mit Alkaliperborat und Indol in Aceton-Wasser entsteht Indoxyl, das bei UV-Bestrahlung (3000–4000 Å) eine intensive blaugrüne Fluoreszenz zeigt. Die volle Intensität entwickelt sich innerhalb einer Minute. Der Nachweis ist mindestens 50fach empfindlicher als die beste verfügbare kolorimetrische Methode und auch für quantitative Messungen geeignet. Es konnten z. B. noch 0,05 γ Sarin in 10 cm^3 Lösung bestimmt werden. (Analytic. Chem. 29, 276 [1957]). — Ma. (Rd 531)

Aminosäuren in Meeresboden-Sedimenten. Nachdem Aminosäuren bisher nur in fossilen Muscheln und Knochen gefunden wurden, untersuchten J. G. Erdman, E. M. Marlett und W. E. Hanson Meeresboden-Sedimente des Golfs von Mexiko aus etwa 120 cm Bodentiefe (Alter einige tausend Jahre) und (zum Vergleich) ein Meeres sediment von vor 30 Mio Jahren (Oligocän-Epoche), das aus etwa 1500 m Tiefe in Texas erhoben wurde. Nach Hydrolyse und Fremdsalzentfernung wurde mit reinen Aminosäuren als Vergleich ein- und zweidimensional papierchromatographiert. Es wurden gefunden: Leucin, Alanin, Glutaminsäure, Glycin, Prolin, Valin, Asparaginsäure in beiden Sedimenten. Die Konzentrationen sind dabei in den Sedimenten neueren Datums 6mal so groß wie in den alten Sedimenten. Tyrosin, Phenylalanin und Arginin sind nur in den jüngeren Sedimenten enthalten, in Übereinstimmung mit ihrer reaktiveren Natur. Diese Befunde stimmen überein mit anderen Untersuchungen¹⁾, wonach Aminosäuren bei gewöhnlichen Temperaturen eine lange „Lebensdauer“ besitzen. (Science [Washington] 124, 1026 [1956]). — Gä. (Rd 504)

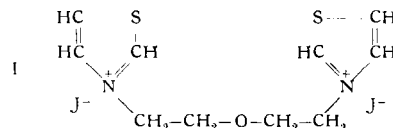
Eine neue natürliche Aminosäure, 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure, erhielt L. F. Burroughs bei der chromatographischen Untersuchung der Aminosäuren des Mostes bestimmter Birnen- und Äpfelsorten. Sie wurde durch Adsorption des Mostes an Zeocarb 225 (H^+ -Form), Elution der Aminosäuren mittels 1n NH_3 und weitere Fraktionierung an Zeocarb isoliert. Die neue Verbindung, Zers. > 200 °C, kristallisiert in Nadeln, hat die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, gibt beim Erhitzen mit Ninhydrin eine braune Färbung, die in der Kälte in Violett übergeht, mit Alloxan eine Rosafärbung, enthält eine COOH -Gruppe, wird durch Ozon nicht gespalten und liefert bei der katalytischen Hydrierung α -Aminobuttersäure, α -Amino-isobuttersäure und ein noch nicht identifiziertes Produkt. Die Säure wurde durch Synthese, ausgehend von Äthylenbromid und Malonsäure-diäthylester, als 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure erkannt. Die Säure tritt während der letzten 3–4 Wochen der Reifung der Früchte am Baum auf. (Nature [London] 179, 360 [1957]). — Ma. (Rd 532)

Nicotin- und Glutaminsäure, Nicotinamid und Glutamin im Zigarettenrauch. D. A. Buyske und Mitarb. fanden bei Untersuchungen über die N-haltigen Inhaltsstoffe von Tabakrauch die angeführten Substanzen. Die Zigaretten wurden nach dem üblichen standardisierten Verfahren abgeraucht; eine Ninhydrin-positive Fraktion wurde chromatographiert (Dowex 50) und mit 2 n HCl

eluiert. Papierchromatographischer Vergleich des Eluates mit authentischen Präparaten führte zur Identifizierung von Glutaminsäure und Glutamin. Quantitativ wurde im Virginia-Tabak 10 μg Glutaminsäure und 7 μg Glutamin/Zigarette gefunden. Der in einer CO_2 /Aceton-Falle gesammelte, in Äther gelöste Rauch wurde mit HCl extrahiert, auf p_H 10 gebracht, mit Äther extrahiert (Entfernung restlicher Alkaloide), neutralisiert und auf mit Na-citrat getränktem Papier chromatographiert. Die das Nicotinamid und die Säure enthaltende Stelle wurde mit Äthanol extrahiert; der Extrakt eingedampft, mit H_2O aufgenommen und mikrobiologisch (*Lactobacillus arabinosus* 8014) geprüft: es wurden zwischen 9–15 μg Nicotinsäure und 6–7 μg Nicotinamid/Zigarette gefunden. (Science [Washington] 124, 1080 [1956]). — Gä. (Rd 505)

Tri-(en)-cadmiumhydroxyd, als neues farbloses, wäßriges Lösungsmittel für Cellulose, geben G. Jayme und K. Neuschäffer an. Während der Cd-Aminhydroxyd-Komplex nur unter besonderen Bedingungen eine gewisse geringe Lösungskraft für Cellulose zeigt, löst der Äthylendiamin-Komplex, $[\text{Cd}(\text{en})_3](\text{OH})_2$, „Cadoxen“, bereits bei normaler Temperatur. Herstellung des Lösungsmittels: 15 min Schütteln von CdO mit der 10fachen Gewichtsmenge 30 Gew.-Proz. Äthylendiamin-Lösung und Zentrifugieren (ca. 4,5 % Cd in Lösung). „Cadoxen“ löst bei Raumtemp. etwa 3 % Reyonzellstoff (DP 670) zu einer hochviscosen Flüssigkeit. Auch ungelöster Sulfatzellstoff kann, unter teilweiser Mitlösung von Lignin (Gelb- bis Braunfärbung), fast vollständig in Lösung gebracht werden. Das neue Lösungsmittel scheint für die Schnellanalyse von Zellstoffen geeignet zu sein. (Naturwissenschaften 44, 63 [1957]). — Ma. (Rd 530)

Quartäre Thiazoliumsalze mit Curare-Wirkung. Wegen der Ähnlichkeit, die in vieler Beziehung zwischen Pyridin und Thiazol besteht, suchten J. Metzger und H. Kuhn nach Analogien der pharmakologischen Wirkung der quartären Salze beider Verbindungen. N,N'-2,2'-Bis(thiazoliumsalze)-diäthyläther, z. B. I, und Derivate wurden hergestellt.



Alle Verbindungen zeigten eine ausgesprochene Curare-Wirkung ohne Nicotin- oder Muscarin-Nebenwirkung. Durch Substitution am Thiazol-Ring ließ sich die Wirkung modifizieren. Bei Methylthiazolium und besonders Benzthiazolium-Verbindungen war die Giftigkeit herabgesetzt. Die stärkste Wirkung hat das unsubstituierte Thiazol-Derivat. Die Versuche wurden an Fröschen ausgeführt. Genauere Wirkungsunterschiede müssen durch Versuche an Säugetieren geklärt werden. (Z. Naturforschg. 12b, 27 [1957]). — Wi. (Rd 537)

Echinomyein. Aus Kulturbrühen von *Streptomyces echinatus*, einem Stamm aus einer in Angola gesammelten Bodenprobe, erhielten R. Corbaz, L. Ellinger, E. Gümman, W. Keller-Schierbein, F. Kradolfer, L. Neipp, V. Prelog, P. Reusser und H. Zähler ein gegen grampositive Mikroorganismen hochaktives Antibiotikum, das sie Echinomyein nannten. Es ist eine lipophile, neutrale, farblose, stark linksdrehende Verbindung der Summenformel $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{N}_7\text{S}$. Die Verbindung ist offenbar peptidartig gebaut und makrocyclisch. Durch saure Hydrolyse wurde je 1 Mol „unnatürliches“ D-Serin und L-Alanin und außerdem N-Methylvalin erhalten. Die alkalische Hydrolyse lieferte neben ungefähr 1 Mol Ammoniak 1 Mol Chinoxalin-carbonsäure, die zum ersten Male als Bestandteil eines Naturstoffes nachgewiesen wurde. Ungeklärt blieb der Rest: $\text{C}_5\text{H}_7\text{S}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ und 2-CO- . (Helv. chim. Acta 40, 199 [1957]). — Wi. (Rd 524)

Die Konstitution des Alkaloids Spherophysin klärten A. J. Birch, D. G. Pettit und R. Schofield auf. Spherophysin (I), $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4$, aus *Sphaerophysa salsula*, gibt ein Dihydro-Derivat. Bei alkalischer Hydrolyse desselben sowie von I entstehen Harnstoff und die Amine $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ bzw. $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ersteres wurde als Isopentyltetramethyldiamin identifiziert, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$. Das aus I erhaltene Amin besitzt das gleiche Gerüst und eine Doppelbindung, und auf Grund der Synthese aus Isopentylbromid und Tetramethyldiamin die Konstitution $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$. I hat die Konstitution $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$. (J. chem. Soc. [London] 1957, 410). — Ma. (Rd 529)

¹⁾ P. H. Abelson, Science [Washington] 119, 576 [1954].