

netzung von  $\text{SnF}_6$ -Oktaedern vorhanden; nicht dagegen bei den binären Fluoriden  $\text{GaF}_3$  und  $\text{InF}_3$ , deren Struktur gleichfalls aufgeklärt wurde. Beide kristallisieren vielmehr im  $\text{RhF}_3$ -Typ.

Auch für ternäre Oxyde  $\text{Me}_n\text{Mo}_x$  lässt sich eine derartige Systematik entwickeln. Auf der Suche nach Übergangsgliedern zwischen Strukturtypen mit isolierten, nicht vernetzten Komplex-Ionen und Strukturtypen ohne erkennbare Komplexbildung wurden  $\text{LiInO}_2$  und  $\text{NaInO}_2$  dargestellt und röntgenographisch untersucht.  $\text{LiInO}_2$  zeigt eine tetragonale Überstruktur des  $\text{NaCl}$ -Typs,  $\text{NaInO}_2$  dagegen kristallisiert erwartungsgemäß im  $\text{NaFeO}_2$ - (bzw.  $\text{NaHF}_2$ -) Typ, der eine zweidimensionale Vernetzung der Komplex-Ionen aufweist.

G. GRIMMER, Hamburg: Reaktionskinetische Studien an den Hydroxyl-Gruppen der Steroid-Moleköl (Beiträge zur Konstitutionsermittlung unbekannter Steroide im Mikromafstab mit 0,3 bis 0,4 mg Substanz).

Von den Reaktionen an den Hydroxyl-Gruppen der Steroidmoleköl: Acetylierung, Umsatz mit Bernsteinsäureanhydrid, p-Nitroazobenzol-carbonsäurechlorid, Oxydationen mit  $\text{CrO}_3$ , Cyclohexanon/Al-Isopropylat usw. erscheint die Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  zur Konstitutionsermittlung besonders geeignet.

Im System  $\text{CrO}_3$  (3 Mikromole)—Eisessig (3 ml) wurde 1 Mikromol Steroid (ca. 0,3—0,4 mg) bei  $20^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ$  oxydiert und die Reaktion durch Abnahme der Extinktion ( $\text{CrO}_3$ ) bei  $350\text{ m}\mu$  in der temperaturkonstanten Küvette des Spektrophotometers (Zeiss PQ II) verfolgt.

5% Wasser oder 1 mg organischer Kationen zum Eisessig verlangsamen die Reaktion, so daß meßbare Halbwertszeiten vorliegen. Bei Hydroxy-Verbindungen mit 2 sek. (und tert. bzw. prim.) OH-Gruppen wird die rascher reagierende Hydroxyl-Gruppe beschleunigt, die langsamer stark verzögert. Erst ein Wasserrusatz von mehr als 10% oder ein Zusatz von Kationen bei geringerem Wassergehalt ergibt einen unabhängigen Reaktionsverlauf bei fast allen untersuchten Dihydroxy-Verbindungen. In 90proz. Eisessig ergibt sich folgendes:

1. Untersucht wurden alle Monohydroxy-Verbindungen (prim., sek.) von  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{21}$  mit Ausnahme der Stellung an  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_4$ .
2. Jede Reaktion an gesättigten (und der größte Teil der ungesättigten) Monohydroxy-steroiden verläuft nach 1. Ordnung.
3. Jede OH-Gruppe hat eine charakteristische Halbwertszeit der Reaktion zwischen 0,5 min (113) und 180 min (21).
4. Axiale Hydroxyl-Gruppen reagieren um ein Vielfaches rascher als entsprechende äquatoriale.

5. Der Einfluß der Seitenkette an  $\text{C}_{17}$  ist in der Regel für die Reaktionsgeschwindigkeit der OH-Gruppe (z. B. an  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_{11}$ ) praktisch ohne Bedeutung.

6. Doppelbindungen, wie z. B. die an  $\text{C}_3$  hydroxylierte  $\Delta^5$ -Doppelbindung zeigen erheblich höheren  $\text{CrO}_3$ -Verbrauch und starke Abweichung vom Reaktionsverlauf 1. Ordnung.

7. Exakt additiv sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 12 Dihydroxy-Verbindungen (z. B. beide sekundäre, teilweise dazu noch tert.), bei denen sich beide Hydroxyl-Gruppen in verschiedenen Ringen befinden, nicht hingegen bei Substitution im gleichen Ring (z. B. auch Strophanthidol). Bei Zusatz geringer Mengen organischer Kationen verschwindet die gegenseitige Beeinflussung.

8. Zur Auswertung dient eine graphische Darstellung, die bei Dihydroxy-Verbindungen einen deutlichen Knick nach dem halben Umsatz erkennen läßt. Die Steigung der Geraden ist ein Maß

für die Reaktionsgeschwindigkeit und somit für Stellung und Lage beider Hydroxyl-Gruppen.

Die Methode kann für die Konstitutionsaufklärung neuer Steroide brauchbar werden.

W. BROSER, Berlin-Dahlem: Gleichgewichtsuntersuchungen an Ferment-Modellen und deren Wirkungsgruppen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationsgleichgewichte der Kohlenoxyd-Hämochromogene des Enzymmodells<sup>29)</sup> Mesohämin-poly-(phenylalanin-glutaminsäure) einerseits und dessen Wirkungsgruppe Mesohämin andererseits ergibt sich, daß unter dem Einfluß der Polypeptid-Kette das Kohlenoxyd-Hämochromogen gegenüber dem kohlenoxydfreien Eisen-Porphyrin-Komplex um 3,9 kcal energieärmer, d. h. stabiler und um  $13,9\text{ Cl}$  entropieärmer geworden ist. In bezug auf die Reaktionsarbeit und die Gleichgewichtskonstante überwiegt unterhalb von  $11^\circ\text{C}$  die Beeinflussung des Energiegliedes; d. h., die Polypeptid-Kette erhöht die Reaktionsarbeit, die bei der Bildung der Kohlenoxyd-Verbindung erhalten werden kann, durch Vergrößerung von  $\Delta H^\circ$ , wirkt also als „Energie-Speicher“. Oberhalb von  $11^\circ\text{C}$  überwiegt die Beeinflussung des Entropiegliedes; d. h., die Polypeptid-Kette erhöht die Reaktionsarbeit, die bei der Spaltung der Kohlenoxyd-Verbindung erhalten werden kann, unter gleichzeitiger Vergrößerung der Wärmeaufnahme aus der Umgebung, wirkt also als „Energie-Wandler“. Bei den Cyclodextrin-Einschlußverbindungen herrschen, wie am Beispiel des Dissoziationsgleichgewichtes der Carbinol-Base des p-Fuchsins gezeigt wird, ähnliche Verhältnisse, jedoch schlägt hier die „Speicher-Wirkung“ erst oberhalb von  $80^\circ\text{C}$  in die „Wandler-Wirkung“ um.

K. D. GUNDERMANN, Münster: Über die Äthylenimin-carbonsäure.

Die Äthylenimin-carbonsäure-(2) kann als Zwischenprodukt bei Substitutionsreaktionen am Chlor-Atom der  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -amino-propionsäure I<sup>30)</sup> angenommen werden, die unter Umlagerung der Amino-Gruppe in die  $\alpha$ -Stellung verlaufen. Eine solche Umlagerung tritt teilweise schon bei der Hydrolyse von I in siedendem Wasser ein, wobei man als Reaktionsprodukte Serin und Isoserin erhält. Die Bildung von Isoserin kann dabei fast völlig unterdrückt werden, wenn das Reaktionsmilieu durch vorsichtige Zugabe von Natronlauge neutral gehalten wird. Damit ist eine einfache Synthese des Serins gegeben.

Mit Natriumcarbonat ergibt das Hydrochlorid von I neben etwas Isoserin in ca. 60 proz. Ausbeute Oxazolidon-(2)-carbonsäure-(5) (II), deren Struktur sich u. a. aus der praktisch quantitativ verlaufenden Hydrolyse zu Isoserin ableiten läßt<sup>31)</sup>.

Die Einwirkung von Triäthanolamin auf  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -aminopropionsäure-äthylester-hydrochlorid führt in ca. 20 proz. Ausbeute zu Äthylenimin-carbonsäure-äthylester, dessen Struktur durch Analyse, das IR-Spektrum und dadurch bewiesen wird, daß aus dem Ester durch Einwirkung von 6n-Salzsäure  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -amino-propionsäure-hydrochlorid neben etwas Ammoniumchlorid entsteht. [VB 912]

<sup>29)</sup> W. Lautsch u. E. Schröder, Z. Naturforsch. 9b, 285 [1954].

<sup>30)</sup> K. D. Gundermann u. G. Holtmann, diese Ztschr. 68, 462 [1956].

<sup>31)</sup> Vgl. S. Gabriel u. G. Eschenbach, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 2494 [1897].

## Rundschau

Die  $^{90}\text{Sr}$ -Aufnahme durch heutige Menschen prüften J. L. Kulp, W. R. Eckelmann und A. R. Schulert. Untersucht wurden mehr als 600 Knochenproben, davon 77 aus Deutschland, 53 aus anderen europäischen Ländern, 138 aus Nordamerika, 117 aus Südamerika. Der Mittelwert über alle Proben betrug  $1,2 \cdot 10^{-10}$  Curie/kg Ca, d. h. ca.  $1/_{10000}$  des maximal zulässigen Grenzwertes nach der Festsetzung der Internationalen Strahlenschutzkommission. Einzelwerte bis zum Zehnfachen kamen vor. Insbesondere war der  $^{90}\text{Sr}$ -Gehalt bei Kindern bis zu 4 Jahren im Durchschnitt um einen Faktor 3—4 höher als der Gesamtmittelwert. Die relativ geringe Streuung der Werte nach der geographischen Lage zeigt die weitgehend gleichmäßige Verteilung des  $^{90}\text{Sr}$ -Ausfalls aus der Stratosphäre. Starke Differenzen zwischen einzelnen in der gleichen Gegend genommenen Proben werden auf die individuelle sehr unterschiedliche Ernährung zurückgeführt. Die zeitliche Zunahme ist quantitativ schlecht feststellbar, weil sich die Proben über einen zu kurzen Zeitraum verteilen. Auf Grund der bis Herbst 1956 erzeugten  $^{90}\text{Sr}$ -Menge entsprechend Bombenexplosionen im Äquivalent von  $5 \cdot 10^{-7}$  t Trinitrotoluol ist mit einem Anwachsen des Ge-

halts im menschlichen Skelett bis auf  $2 \cdot 10^{-9}$  Curie/kg Ca um 1970 zu rechnen. Bombenexplosionen im Äquivalent von  $3,5 \cdot 10^{-10}$  t TNT würden den Durchschnittswert für die gesamte Bevölkerung der Erde auf die maximal zulässige Konzentration bringen. (Science [Washington] 125, 219 [1957]). — Sn. (Rd 626)

Zwei neue Molybdänfluoride beschreibt R. D. Peacock. Bei Einwirkung von  $\text{F}_2$  auf  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  bei  $-75^\circ\text{C}$  entstehen, neben sehr wenig  $\text{MoF}_6$  und  $\text{COF}_2$ , eine olivgrüne feste Substanz und freies CO (gelegentlich explosionsartige Zersetzung). Beim Erhitzen des Materials auf  $170^\circ\text{C}$  im Vakuum werden zwei neue Mo-Fluoride gebildet: Das Destillat, eine gelbe Flüssigkeit, die zu einer glänzenden gelben Substanz erstarrt, ist  $\text{MoF}_5$ , Fp  $64^\circ\text{C}$ ; der Rückstand ist  $\text{MoF}_4$  (hellgrün). Beide Verbindungen werden von Wasser sofort hydrolysiert. Sie entstehen aus dem olivfarbenen Material, das annähernd die Zusammensetzung  $\text{Mo}_2\text{F}_6$  hat und nach der röntgenographischen Untersuchung vermutlich ein Gemisch darstellt, ungefähr in äquimolaren Mengen. (Proc. chem. Soc. [London] 1957, 59). — Ma. (Rd 609)

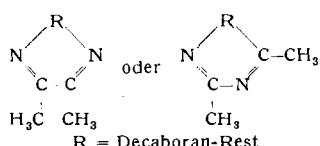
**Über Kristallstufen von 1 bis 1000 Å auf Metalloberflächen** berichtet M. Drechsler. Während bisher angenommen wurde, daß getemperte Metalloberflächen im Feldionenmikroskop atomar glatt seien, wurde durch Vergleich von Aufnahmen und theoretischen Vorstellungen nun mehr gezeigt, daß im Bereich bestimmter Feldstärken (10–300 MV/cm) durch Oberflächenwanderung Stufen entstehen können, deren Höhe teilweise auch unterhalb des eigentlichen Auflösungsvermögens des Feldionenmikroskopes noch indirekt gemessen werden kann (bis herab zu 0,54 Å!). Der Entstehung beliebig großer Stufenhöhen (die mit steigender Feldstärke abnehmen) wirkt die sog. Feldverdampfung entgegen. Daraus dürfen sich Beziehungen zu Platzwechselerscheinungen bei chemischen Oberflächenreaktionen ergeben, für die teilweise bereits die Felder in der Umgebung einzelner Ionen ausreichen. (Z. Elektronenchemie 61, 48 [1957]). — Sc. (Rd 608)

**Elektrometrische Titration zahlreicher organischer Gruppen mit Chrom(II)-sulfat** beschreibt H. Jucker. Das Reduktionspotential liegt so günstig, daß sich viele Verbindungen, oft sogar Isomere, nebeneinander quantitativ oder auch qualitativ bestimmen lassen. So wurden Azo-, Nitro-, Nitroso- und Chinon-Gruppen mit Chrom(II)-sulfat direkt elektrometrisch titriert. (Analyt. Chim. Acta 16, 210 [1957]). — Bo. (Rd 619)

**Nadelförmige Kalium-Kristalle**, die an Tropfeneinkristallen in übersättigtem Kalium-Dampf entstehen, konnten W. Dittmar und Kurt Neumann weiterzüchten und so ihre Orientierung feststellen. Die Dicke der Nadeln beträgt etwa  $5 \cdot 10^{-4}$  cm, ihre Länge bis zu 0,7 mm. Da die Spitzen der Nadeln etwa 150 mal schneller wachsen als der Stoßzahl des Dampfes entspricht, muß der Stofftransport hauptsächlich durch Oberflächendiffusion geschehen. Die Nadeln verschwinden nach 1 bis 2 Tagen plötzlich wieder, weil sie entweder abbrechen oder eingebaut werden. In den wenigen Fällen, wo ein Dickenwachstum beobachtet werden konnte, hatten die Nadeln entweder die Form quadratischer Säulen oder 6-seitiger Prismen. Die Flächen sind 011-Flächen; die Nadeln bestehen aus verzerrten Rhombendodekaedern, die in Richtung der Zonenachse (111) stark verlängert sind. Nadel und Unterlage bilden einen Einkristall. (Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 70 [1957]). — Eb. (Rd 617)

**Ionen austauscher gegen innerliche Verseuchung mit radioaktiven Elementen.** G. Michon und L. Jeanmaire führten Ratten mit Hilfe einer Kanüle eine Lösung von 0,1 n  $^{90}\text{Sr}$ -Strontium- und  $^{90}\text{Y}$ -Yttrium-chlorid-Lösung (Aktivität 3,5 mc/ml) in den Schlund ein. Einige Minuten später wurde durch eine Sonde eine Suspension von Kationenaustauscher-Harzen in den Magen eingebracht und dann einen Monat lang die Aktivität der Ausscheidungsprodukte der Tiere gemessen. Die Autoren fanden, daß die Tiere — im Gegensatz zu Testtieren, die keine Ionenaustauscher erhalten hatten — den Hauptanteil an  $^{90}\text{Sr}$  in den ersten Tagen ausschieden. Untersuchungen des Skeletts nach 30 Tagen ergaben, daß nach Ionenaustauscher-Gaben sehr viel weniger  $^{90}\text{Sr}$  in den Knochen abgelagert wird. Man fand in den Knochen der Testtiere eine 2–5-fach stärkere mittlere Aktivität als in den mit Ionenaustauscher behandelten Tieren. (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 244, 396 [1957]). — Wi. (Rd 624)

**Eine neue Klasse von Boran-Derivaten** fand R. Schaeffer. Diese werden durch Umsetzung von Nitrilen mit Borhydriden erhalten. Beim Erhitzen einer Decaboran-Lösung in Acetonitril unter Rückfluß tritt  $\text{H}_2$ -Entwicklung ein, und beim Erkalten scheidet sich ein kristalliner Niederschlag aus,  $\text{B}_{10}\text{H}_{12} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Es ist eine nichtflüchtige, beständige Verbindung,  $F_p$  200 °C (Zers.). Sie ist diamagnetisch und in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Substanz enthält wahrscheinlich eine CN-Brücke,



die über BN-Bindungen mit dem Boran verknüpft ist. Die IR- und kernmagnetischen Resonanzspektren stehen mit den beiden diskutierten Formeln in Einklang. Pentaboran verhält sich analog. Statt Acetonitril können auch andere Nitrile verwendet werden. (J. Amer. chem. Soc. 79, 1006 [1957]). — Ma. (Rd 620)

**Wasserfreie Thioschwefelsäure**, die bisher unbekannt war, konnte Max Schmidt durch Umsetzen von Thiosulfaten mit  $\text{HCl}$  in Äther bei  $-78^\circ\text{C}$  als Diätherat erhalten. In ätherischer Lösung zerfällt die Thioschwefelsäure oberhalb  $-5^\circ\text{C}$ , aber nicht, wie bisher angenommen wurde, in  $\text{S}$  und  $\text{SO}_2$ , sondern in  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_3$ , die erst

in Gegenwart von Wasser zu  $\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  weiterreagieren. Umgekehrt läßt sich durch Einleiten einer entspr. Menge  $\text{SO}_3$  in eine ätherische  $\text{H}_2\text{S}$ -Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  ebenfalls Thioschwefelsäure erhalten. Mit  $\text{NH}_3$  wurde Ammonium-, mit  $\text{AlH}_3$  Aluminiumthiosulfat gefällt. (Z. anorg. allg. Chem. 289, 141 [1957]). — Eb. (Rd 616)

**Die Beständigkeit von Tiegelmaterialien gegen geschmolzenes Plutonium-Metall** wurde von H. L. Baumbach mitgeteilt:

Tiegel	Entgasungstemperatur, °C	Reaktions-temperatur, °C	Vickers-Härte des Metalls	Bemerk.
BeO ....	1300	1050	209	Tiegel angegriffen, Metall z.T. oxyd.
CaO ....	1300	1000	825	leichter Angriff
ZrO <sub>2</sub> ....	1300	1000	825	wie oben
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	1300	1000	825	wie oben
CeS <sub>0,9</sub> ....	1200	1000	119	kein Angriff des Tiegels, Auftreten einer neuen Phase
ThS ....	1200	1000	—	Metall verschwunden (flücht. Verbind.?)
ZrN ....	1200	1000	—	Metall v. Tiegel aufgesaugt
ZrN ....	1200	1000	139	Metall löst sich leicht vom Tiegel, kein Zeichen eines Angriffes
TiN, mit HF gerein.	1300	1000	985	Metall v. Tiegel aufgesaugt
Graphit ..	1300	1000	75	keine Reaktion
		1300	—	vollständige Reaktion (Carbid?)
Zr ....	1300 (10 min)	1000	92	Legierungsbild.
Nb ....	1300 (10 min)	1000	298	leichter Angriff

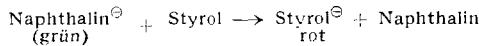
Das Plutonium-Metall wurde im Vakuum in den vorher entgasten Tiegel eingeschmolzen und im Induktionsofen 5 min auf die Reaktionstemperatur erhitzt. (Production and Properties of Plutonium Metal. In Report CK-1763 (A-2470) [1944], declassified 23. März 1956). — Wg. (Rd 595)

**Zwei neue Typen von Ionenaustauschermembranen**, die sich ohne Schwierigkeiten auch im Laboratorium herstellen lassen, wurden beschrieben. In gewöhnlicher Kolloid-Membranen führten R. Neihof und Mitarbeiter Festionen durch Adsorption von stark sauren oder stark basischen Polyelektrylyten ein. Die gequollenen Membranen nehmen die Polyelektrylyte aus wässriger Lösung auf; wenn die Membranen nachträglich an der Luft getrocknet werden (wobei sie an Quellfähigkeit verlieren), können die Polyelektrylyte kaum noch ausgewaschen werden. Als Polyelektrylyte für Kationen-Austauschermembranen eignet sich vor allem Polystyrolsulfonsäure, für Anionen-Austauschermembranen Poly-2-vinyl-N-methylpyridiniumbromid (J. physie. Chem. 58, 916 [1954] und 61, 154 [1957]). — Die „Interpolymer-Membranen“ (H. P. Gregor und Mitarbeiter) bestehen aus zwei verschiedenen Polymeren, von denen eins inert, das andere ein Polyelektrylyt ist. Eine Mischung wird in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und bildet beim Erwärmen eine Membran von guten mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften. Die Festionenkonzentration kann durch das Mengenverhältnis der Polymere bequem gesteuert werden. Als inertes Polymer eignet sich Dynel (Mischpolymer von Vinylchlorid und Acrylnitril), als Polyelektrylyte wurden Polystyrolsulfonsäure, Maleinsäureanhydrid polymerisiert mit Vinylmethyläther sowie mit Methyljodid quaterniertes Polyvinylimidazol verwendet. Brauchbare Lösungsmittel sind Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid. (J. physie. Chem. 61, 141, 147, 151 [1957]). — He. (Rd 591)

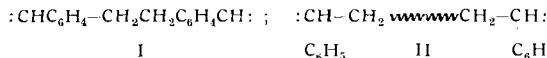
**m-Diäthyl-toluylamid** als **insekten-abstoßendes Mittel** ist nach Angaben des US-Department of Agriculture besonders zu empfehlen. Es soll wahrscheinlich schon in diesem Frühjahr in USA auf den Markt kommen. Das technische Produkt enthält 70–75 % m-Diäthyltoluylamid, ist aber fast so wirksam wie 100 proz. und wesentlich billiger. Man kann es zum Schutz gegen Moskitos, Mücken, Sandflöhe und andere stechende Insekten direkt auf die Haut aufbringen. Es schützt 6–8 Stunden gegen Insektenstiche, die bisher verwendeten Insektenrepellents höchstens 3–4 Stunden. Wichtig ist, daß es — im Gemisch mit Alkohol auf die Haut aufgebracht — kein unangenehm klebriges, sondern ein saueres

Gefühl hinterläßt. Kleidungsstücke können mit Zubereitungen, die außer chemischen Reinigungsmitteln Diäthyltoluylamid enthalten, insekten-abstoßend gemacht werden. (Chem. Engng. News 35, Nr. 10, 90 [1957]). - Wi. (Rd 625)

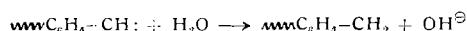
„Lebende Polymere“. Eine neue Methode zur Bildung von Blockpolymeren durch Elektronentransfer von Carbanionen auf Monomere fanden *M. Szwarc, M. Levy und R. Milkovich*. Die Anionen der Na-Verbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe können ihre Elektronen auf Styrol übertragen:



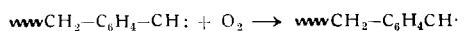
In einem geeigneten Lösungsmittel, das mit den gebildeten Ionen gut solvatisiert, z. B. Tetrahydrofuran, läßt sich so eine anionische Polymerisation hervorrufen, da die Dimerisation des Styrol<sup>2</sup> zur Form I führt, die jeweils wieder die Elektronen zur Weiterpolymerisation zur Verfügung stellt (II).



Nach Verbrauch der Monomeren kann mit beliebigen anderen Monomeren weiter polymerisiert werden. Die nicht auspolymerisierten „lebenden Polymere“ sind tagelang reaktionsfähig (rote Farbe des [Poly-J]Carbanions). Die lebenden Polymere können nach Beleben mit  $H_2O$  oder  $O_2$ , „getötet“ werden:

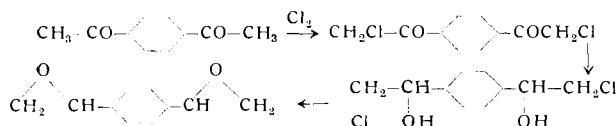


wobei bei Sauerstoff die Viscosität der Lösung stark erhöht wird. Man schließt daher auf einen Abbruch der Art:



mit anschließender Dimerisierung der Radikale. (J. Amer. chem. Soc. 78, 2656 [1956]; Nature [London] 178, 1168 [1956]). — GÄ. (Rd 646)

**Aromatische Di- und Triepoxyde** mit direkter Bindung der Oxydo-Gruppe an den aromatischen Rest lassen sich nach H. Hopff, P. Jaeger und H. H. Kuhn durch Chlorieren, LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion und HCl-Abspaltung geeigneter Ketone gewinnen:



1.4-Diepoxybenzol: Fp 79 °C; 1.3.5-Triepoxybenzol Fp 64 °C. Die neuen Epoxyde reagieren bereits bei Zimmertemperatur mit Aminen zu farblosen Harzen, mit Glykolen zu polymeren Äthern. Die bisher in der Kunststoffindustrie verwendeten Epoxy-Verbindungen (Araldite, Epikote) enthalten die Oxydo-Gruppe über Sauerstoff an den Kern gebunden. (Chimia 11, 98 [1957]). —Gä.  
(Rd 645)

**Carbonsäuren des Coronens** erhielten H. Hopff und H. R. Schwei-  
zer durch Umsatz von Coronen mit Carbamidsäure-chlorid/ $\text{AlCl}_3$ -  
Komplex und Verseifung der Amide mit  $\sim 2$  proz. methanolischer  
Lauge bei  $180^\circ\text{C}$ . Gute Ausbeuten erhält man in o-Diechlortbenzol  
(praktisch nur Monoamid) und Nitrobenzol (vorwiegend Diamid)  
als Lösungsmittel. Trennung der Mono-, Di- und Polycarbonsäuren  
gelingt durch fraktionierte Fällung der Alkalialzate. Das  
Schmelzpunktsdiagramm lässt bei den Dicarbonsäureestern auf  
die Anwesenheit von mindestens 4 (der 9 möglichen) Isomeren  
schließen. Ein Tricarbonsäure-trimethyllester wurde aus der Poly-  
säure-Fraktion chromatographisch isoliert. Natronkalksublimation  
der Polycarbonsäuren führt zu Coronen zurück. (Chimia II,  
97 [1957]). — Gá. (Rd 644)

**Bestimmung des Äthylen dibromid-Gehaltes begaster Früchte** gelingt nach B. H. Kennett und F. E. Huelin: die Probe wird mit  $H_2O$ /Benzol-Gemisch in einem Spezialextraktor extrahiert, im Kondensat wird die Benzol-Lösung abgetrennt und mit  $NaOH$ -Äthanol zur Zersetzung des Dibromides gekocht und eingedampft. Das entstandene  $NaBr$  wird mit Hypochlorit zu Bromat oxydiert (Überschuß Oxydationsmittel wird mit Ameisensäure zerstört) und das Bromat jodometrisch bestimmt. Die Methode ist sehr empfindlich, da 1 Mol Brom 6 Äquivalente Jod in Freiheit setzt. Chlorid stört nicht. (J. Agricult. Food Chem. 5, 201 [1957]). — GÄ.  
(Ra 606)

**N-Dimethyl-p-phenylenediamin-Oxydation im Serum Geisteskranker.** St. Akerfield schlägt als diagnostischen Test auf Geisteskrankheiten, wie Schizophrenie, manische Depressionen und senile Psychose, die Reaktion des Dimethyl-p-phenylenediamin im Se-

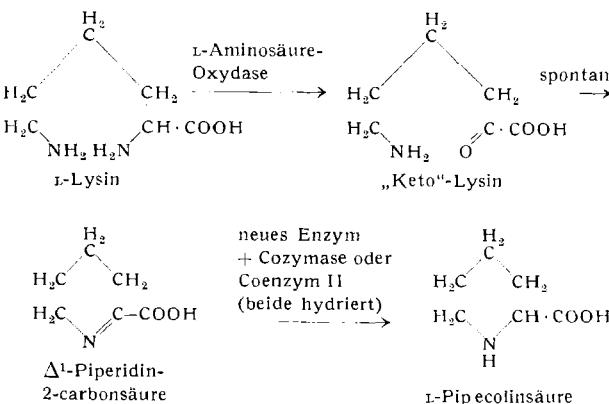
rum vor, bei der die Farbe von gelb in verschiedene Schattierungen von rot übergeht. In normalem Serum läuft diese Reaktion erst nach längerer Zeit ab. Die oxydierende Substanz im Serum stellte sich als hitzelabil und nicht dialysierbar heraus, was nahe legte, daß es sich um ein katalytisch wirksames Protein handelt, und zwar um Ceruloplasmin, eine Serum-Oxydase, die über 95 % des Gesamtkupfers im Serum enthält. p-Phenyldiamin gehört zu den Substraten dieses Enzyms; es kann seine Oxydation katalysieren. Ein weiterer Hinweis auf die Identität der oxydierenden Substanz mit Ceruloplasmin war der Befund, daß der Ceruloplasmin-Gehalt im Serum Geisteskranker abnorm hoch ist. Die Konzentration von Aseorbinsäure (Reduktionsmittel), ist niedriger als im Normal-Serum. (Science [Washington] 125, 117 [1957].) — Wi. (R. 192)

(Rd 623)

**Physiologische Wirkung von Polyphosphaten.** Da Polyphosphate mehr und mehr als Hilfsstoffe in der Lebensmittelindustrie verwendet werden, bestimmten G. J. van Esch, H. H. Vink, S. J. Wit und H. van Genderen die Toxizität. Sie arbeiteten mit einem Handelspräparat, das zu  $\frac{1}{3}$  aus einem langketigten Kaliumpolyphosphat (Kurrolsalz) und zu  $\frac{2}{3}$  aus einer Mischung von Tetra-natrium- und Di-natrium-pyrophosphat besteht, ein farbloses, wasserlösliches Pulver, das beim Kochen mit Säure vollständig zu Orthophosphat hydrolysiert wird. Als akute orale Dosis letalis LD<sub>50</sub> ergab sich für Ratten 4 g/kg Körpergewicht. Bei chronischen Fütterungsversuchen über drei Generationen mit 0,5, 1,0, 2,5 und 5 % Polyphosphat-Mischung degenerierten die Tiere bis zur Konzentration von 2,5 % normal; bei 5 % Polyphosphat in der Nahrung wurden Wachstumshemmungen und kürzere Lebensdauer beobachtet. Schädigungen traten vornehmlich in den Nieren auf (Calcifikationen, cystische Erweiterung der Nierentubuli). Die physiologische Wirkung der Polyphosphate ist praktisch gleich der der Orthophosphate, denn die Polyphosphate werden größtenteils im Darm gespalten. (Arzneimittelforsch. 7, 172 [1957]). — Wi. (Rd 622)

**Synthobiotica** nennt R. G. Sanders die antibiotisch wirkenden Substanzen, die er synthetisch hergestellt hat. Am wirksamsten von den bisher synthetisierten sechs Verbindungen erwies sich das Hexetidine (Handelsnamen der Firma Lambert-Hudnut: „Sterisol“ und „Triocil“), chemisch 1,3(Bis- $\beta$ -äthylhexyl)-5-methyl-5-amino-hexahydropyrimidin. Es ist wirksam gegen viele gram-positive (Staphylokokken und Streptokokken) und gram-negative Bakterien, die gegen Penicillin, Streptomycin oder Tetracyclin resistent sind, und gegen Pilze. Die Organismen sollen keine Resistenz gegen Hexetidine entwickeln. Klinisch erwies es sich als brauchbar bei Hautkrankheiten, Ohrenentzündungen, Vaginitis; die Untersuchungen dauern noch fort. (Chem. Engng. News 35, Nr. 16, 22 [1956]). — Wi. (Rd 642)

**Die Biosynthese der Pipicolinsäure**, einer Iminosäure, die erstmals durch Rothstein und Miller<sup>1)</sup> im Harn von Ratten nach Verfütterung von Lysin-6-<sup>14</sup>C gefunden wurde, und die eine Vorstufe von  $\alpha$ -Aminoadipinsäure und weiterhin von Glutarsäure ist, verläuft nach E. Meister und S. D. Buckley nach folgendem Schema:



Das neue Enzym wurde aus Ratten (oder Kaninchen)-Leber durch fraktioniertes Zentrifugieren und Ammonsulfat-Fällung 25 fach angereichert. Solche Enzym-Präparate reduzieren auch das nächst niedere Homologe der  $\Delta^1$ -Piperidin-2-carbonsäure ( $\Delta^1$ -Pyrrolin-2-carbonsäure) sowie  $\Delta^1$ -Pyrrolin-5-carbonsäure zu Prolin; ob es sich dabei um das gleiche Enzym handelt, ist jedoch fraglich. Das Enzym wirkt optisch spezifisch, da es nur L-Pipecolinsäure bildet. (Biochim. Biophys. Acta 23, 202 [1957]. — M6 (Rd 628)

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 75, 4371 [1953]; s. diese Ztschr. 66, 38 [1954].