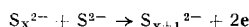


gang von der Sauerstoff-Entwicklung zur Kolbe-Reaktion vollzieht sich bei einer kritischen Stromstärke — nicht bei einer kritischen Spannung —, die umgekehrt proportional zur Konzentration der reagierenden Stoffe ist. Es lag nahe anzunehmen, daß die OH-Ionen durch die Acetat-Ionen verdrängt wurden, und daß dies beim Gold wegen der abweichenden Oxyd-Struktur nicht der Fall sein kann.

A. HICKLING, Liverpool: Überspannung bei der Entladung des Sulfid-Ions.

Der anodische Prozeß der Oxydation des Polysulfid-Ions



wurde an Platin, platinisiertem Platin, Wolfram, Gold, Nickel und Graphit untersucht. Er ist sehr gut reproduzierbar und wird von normalen katalytischen Giften nicht beeinflusst. Für Platin ist die Aktivierungswärme am reversiblen Potential ungefähr 11 kcal. Man nimmt an, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt den Übergang eines Schwefel-Atoms von einem adsorbierten Polysulfid-Ion zu einem Polysulfid-Ion in Lösung einschließt. Platinisiertes Platin unterscheidet sich von anderen Elektroden, und man vermutet, daß eine Zwischenstufe durch ein einfach geladenes adsorbiertes Polysulfid-Ion gebildet wird.

G. J. HILLIS, London: Vorgänge an der Elektrode bei hohen Temperaturen.

Vortr. wies auf die Schwierigkeiten der Elektrochemie in geschmolzenen Salzen hin. Probleme, wie die Löslichkeit von Metallen in der Lösung, müssen überwunden werden. Die Elektrodenreaktionen von Uran, Thorium, Silber, Cadmium und Cer in Lösungen ihrer Chloride in geschmolzenen Salzen verlaufen schnell, die von Titan und Zirkonium langsam. Als beste geeignete Mikroelektrode für Stromspannungskurven stellte sich eine Elektrode heraus, bei der die horizontale Oberfläche von der Schmelze periodisch durch Blasen eines inerten Gases getrennt wird. Man erhält begrenzte Ströme, die proportional sind zur Konzentration der reagierenden Stoffe und zur Wurzel der Blasengeschwindigkeit. Reaktionen wie $Ti^{3+} + e \rightarrow Ti^{2+}$ geben Stromspannungskurven mit den erwarteten Charakteristiken; die Ablagerung von Cadmium dagegen zeigt einige ungeklärte Besonderheiten. Reduktion von Titan oder Zirkon zum Metall wurde nicht beobachtet. Wechselstrommessungen von Ag^+/Ag an Ag und Ti^{3+}/Ti^{2+} an Wolfram folgen in den meisten Fällen der Randles-Ershlerischen Theorie, wenn die experimentellen Bedingungen eingehalten werden⁶).

Ausführliche Berichte der oben beschriebenen Arbeiten werden von den einzelnen Autoren getrennt veröffentlicht werden. [VB 919]

⁶) Disc. Faraday Soc. 7, 11 [1947], Zhur. Fiz. Khim. 22, 683 [1948].

Rundschau

Neue neutronenarme Isotope des Rheniums fanden B. C. Halder und E. O. Wiig beim Beschuß von Rhenium oder Wolfram mit Protonen von 40–240 MeV Energie oder beim Beschuß von angereicherter ^{180}W mit Protonen von 10 MeV Energie. ^{177}Re das Positronen emittiert und eine Halbwertszeit von 17 min besitzt, konnte durch das beim Zerfall entstehende bekannte ^{177}W identifiziert werden. Außerdem wurde die Existenz von ^{178}Re mit einer Halbwertszeit von 15 min und 3,1 MeV Positronen-Aktivität und von ^{180}Re mit einer Halbwertszeit von 20 Stdn. und 1,9 MeV Positronen Aktivität gesichert. (Physical Rev. 105, 1285 [1957]). — Wi. (Rd 643)

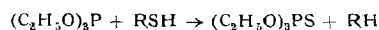
Die Eindringtiefe von Probelösungen in Spektralkohlen ist von K. Kimura und K. Saito unter Verwendung von radioaktivem ^{65}Zn untersucht worden. Wenn 0,01–0,5 ml einer Lösung, die 0,24 g $PbNO_3$ und 0,11 mg radioaktiv indiziertes Zn als Chlorid in 1 ml enthielt, auf Kohlelektroden (\varnothing 5,2–8,1 mm) aufgebracht wurden, so wurden Eindringtiefen des Zn bis zu 24 mm gefunden. Dabei nimmt die Menge des Zn, die in senkrecht zur Elektrodenachse geschnittenen Scheiben von 1–3 mm Dicke gefunden wird, mit der Entfernung von der Aufgabestelle zunächst ab, um dann in einer Tiefe von mehreren Millimetern wieder zuzunehmen und einen Maximalwert zu erreichen, der häufig über dem Zn-Gehalt der ersten, unmittelbar unter der Aufgabefläche geschnittenen Scheibe gleicher Dicke liegt, danach sinkt der Zn-Gehalt wieder ab. Je nach Eigenschaften (Herkunft, Härte, Porosität) und Vorbehandlung (teils nicht, teils 30–60 sec vorgefunkelt) der Kohlen sind Eindringtiefen und Zn-Verteilung verschieden. Auf die Möglichkeit, daß das Verhältnis Zn:Pb in den abzufunkenden Teilen der Elektrode hierdurch verändert werden kann, wird hingewiesen. Durch das Aufgeben kleiner Mengen von flüssigem Paraffin oder Petroleum vor dem Auftropfen der Probelösung werden die Verhältnisse kaum verändert. (Bull. Chem. Soc. Japan 30, 1 [1957]). — Bd. (Rd 649)

Der Acetyl-Gehalt von Celluloseacetat läßt sich nach J. A. Mitchell, C. D. Bockman jr. und A. V. Lee durch Absorptionsmessung im nahen Infrarot bestimmen. Bei Acetyl-Gehalten um 40 % werden 5proz. Lösungen von getrocknetem Celluloseacetat in Pyrrol hergestellt und die Absorption dieser Lösungen bei 1445 μ gegen eine 5proz. Lösung von CCl_4 in Pyrrol bei 25 °C in Quarzküvetten von 5 cm Schichtdicke gemessen. Die Extinktionen sind dem Acetyl-Gehalt umgekehrt proportional, da die Bande, welche zur Messung ausgenutzt wird, eine OH-Bande ist. Die Genauigkeit des bequemen Verfahrens entspricht der des Verfahrens von Eberstadt. (Analytical Chem. 29, 499 [1957]). — Bd. (Rd 650)

Elektronenstoß-Versuche an Alkylbenzolen führten P. N. Rylander, S. Meyerson und H. M. Grubb aus. Sie fanden massenspektroskopisch unter Verwendung deuterierter Äthylbenzole und Toluole, daß die Zersetzung von Alkylbenzolen und ihren Derivaten beim Elektronenstoß über ein Tropylium-Ion und nicht, wie bisher angenommen, über ein Benzyl-Ion verläuft. (J. Amer. chem. Soc. 79, 842 [1957]). — Bm. (Rd 633)

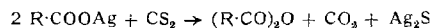
Bestrahlung von Sägemehl mit γ - oder β -Strahlen zerstört etwa $\frac{1}{3}$ der darin vorhandenen Kohlenhydrate (Cellulose), die Rest-Cellulose wird jedoch dadurch der enzymatischen Hydrolyse zum Teil zugänglich: bei γ -Bestrahlung lassen sich etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$, bei β -Bestrahlung rund $\frac{2}{3}$ der Cellulose durch Enzyme in lösliche, verdauliche Mono- oder Oligosaccharide überführen. Die gleichen Enzyme (Rindermagen-Enzympräparationen; aus Gerstensprossen gewonnene Enzyme waren unwirksam) wandelten nur 1–3 % der Cellulose in nicht-bestrahlten Proben in lösliche reduzierende Zucker (Glucose) um. Die Frage nach der Entstehung toxischer Nebenprodukte durch die Bestrahlung ist noch nicht beantwortet. Als billiges Bestrahlungsmittel wurde an radioaktiven Abfall von Energieanlagen gedacht. (Priv. Mittlg. L. F. Remmert, Oregon State College, 13. Apr. 1957). — Gä. (Rd 648)

Eine Reaktion zur Entschwefelung von Mercaptanen mittels Trialkylphosphiten zeigten F. W. Hoffmann, R. J. Ess, T. C. Simmons und R. S. Hanzel. Beim Erhitzen von Triäthylphosphit mit Mercaptanen unter Rückfluß entstehen der entspr. Kohlenwasserstoff und Thiophosphorsäure-triäthylester.



Die Reaktion wird durch UV-Licht stark katalysiert. Ausbeuten: n-Oktylmercaptan \rightarrow Oktan, 88 %; Benzylmercaptan \rightarrow Toluol, 93,6 %. Eine große Anzahl von Thiolen gab die Reaktion mit Triäthylphosphit und anderen Trialkylphosphiten. (J. Amer. chem. Soc. 78, 6414 [1957]). — Ma. (Rd 637)

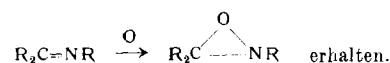
Eine neue Methode zur Synthese von Carbonsäureanhydriden gibt D. Bryce-Smith an. Bei 6–20 h Erhitzen des Ag-Salzes einer Carbonsäure mit CS_2 auf 100–150 °C entsteht in guter Ausbeute das Anhydrid nach:



Na-Salze sind für die Reaktion anscheinend nicht geeignet. Die Anhydride fallen sehr rein an. Als Nebenprodukt tritt nur freie Carbonsäure auf. (Proc. chem. Soc. [London] 1957, 20). — Ma. (Rd 636)

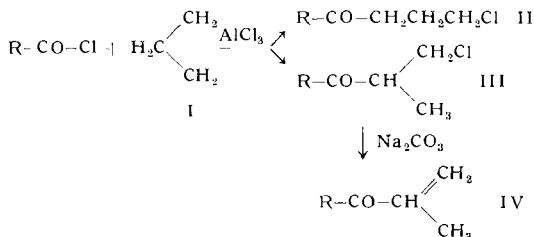
Einfache Darstellung von Aminosucker. J. Druey und G. Huber stellten aus D-Glucose bzw. D-Galaktose und Dibenzylamin die entspr. Amadori-Umlagerungsprodukte (Steigerung der Ausbeute von 22 % auf 67 %) her, die sich katalytisch mit Pd/Kohle in Eisessig/Alkohol fast quantitativ zu D-Fructosamin bzw. D-Sorboseamin hydrieren ließen. Die 1-Amino-1-desoxy-ketosen fallen als essigsäure Salze in hoher Reinheit und guter Ausbeute an. (Helv. chim. Acta 40, 342 [1957]). — Bm. (Rd 632)

Ein neues 3-Ringsystem, Oxaziran, enthält einen Dreiring aus C, O und N. Oxazirane werden durch Oxydation von Iminen mit Peressigsäure:



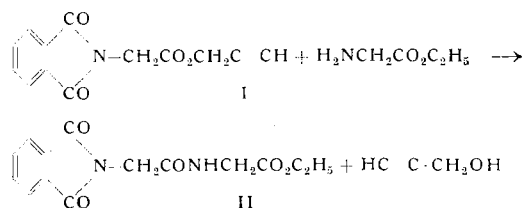
Oxazirane sind gute, selektive Oxydationsmittel (Phenol aus Phenyl-MgBr; Amin-oxide aus Aminen) sowie Zwischenprodukte zur Synthese evtl. schwer zugänglicher Amide (besonders solcher aus sek. Aminen) und tert. Alkyl-hydroxylamine. Auch als Polymerisationskatalysatoren sind sie evtl. verwendbar. Oxazirane lassen sich je nach den vorliegenden Bedingungen zu Nitronen bzw. Amidon isomerisieren. Mit Säuren tritt Ringaufspaltung und Umlagerung (wahrscheinlich analog der Beckmann-Umlagerung) zu Amidon ein. Mit Basen zeigen sie wenig Reaktivität. Die Trialkyl-Derivate können (durch Elektronentransfer mit Fe²⁺) Alkyl-Radikale liefern. (Chem. Engng. News 35, Nr. 16, 26 [1957]). — Gä. (Rd 647)

Die Reaktion von Acylhalogeniden mit Cyclopropan (I) liefert wenig von den erwarteten γ -Chlorketonen (II). Wie H. Hart und



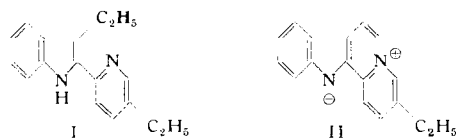
O. E. Curtis jr. fanden, entstehen aus I mit einer homogenen Lösung von R-CO-Cl-AlCl₃ als Hauptprodukt β -Chlorketone (III), die z.T. als solche oder in Form ihrer enthalogenierten Folgeprodukte IV isoliert wurden. (J. Amer. chem. Soc. 79, 931 [1957]). — Bm. (Rd 634)

Die Aminolyse von Propargylestern als neues Verfahren zur Peptidsynthese schlägt M. Bodánszky vor. Propargyl-phthalyl-glycinester (I), Fp 80–82 °C, wurde aus dem Triäthylammoniumsalz von Phthalylglycin und Propargylbromid in Tetrahydrofuran hergestellt. Bei Behandlung mit einem geringen Überschuß von Glycinäthylester in Äthylacetat bei Raumtemperatur entsteht der Ester



des Phthalyl-glycyl-glycins (II). (Chem. and Ind. 1957, 523). — Ma. (Rd 641)

Die Konstitution eines neuen Alkaloids, Flavopereirin, aus *Geissospermum laeve* (Apocyanaceae) klärten O. Bejar, R. Goularel, M.-M. Janot und A. Le Hir auf. Flavopereirin, C₁₇H₁₄N₂, Perchlorat, Fp 308 °C, blaßgelbe Nadeln, bildet bei der katalytischen Hydrierung mit Adams-Pt-Kontakt ein Octahydro-Derivat, das bei Se-Dehydrogenierung in Desäthylalstyrin (I) übergeht. Das UV-Spektrum von Flavopereirin ist dem des Sempervirins sehr ähnlich.



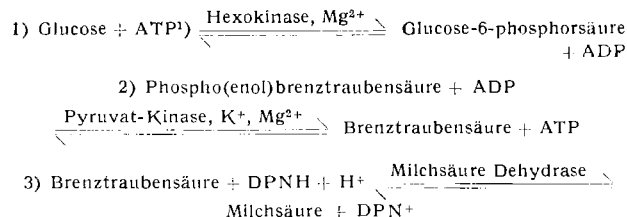
Es kommt ihm die Konstitution eines 15-Desäthyl-flavokorylins zu (II). (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 244, 2066 [1957]). — Ma. (Rd 638)

Erstaunlich hohe Mengen bestimmter biogener Amine in „niederen“ Tieren konnten D. Ackermann und P. H. List nachweisen. So wurden aus 10 kg des Riesenkieselchwammes (*Geodia gigas*) 6,14 g Histamin-dipikrat isoliert und papierchromatographisch und pharmakologisch identifiziert. Freies Histamin liegt also in einer Konzentration von mindestens 10 mg% vor. Dies ist sehr beträchtlich, wenn man die tödlich wirkenden Histamin-Dosen bei höheren Tieren zum Vergleich heranzieht: bei Meerschweinchen 0,38, bei der Katze 2,5 bis 10, bei der Ratte 20, bei Frosch und Maus allerdings etwa 250 mg/100 g. Ferner konnte aus *Actinia equina* Tetramethyl-ammoniumhydroxyd (Tetramin) neben Agmatin in erheblichen Mengen gewonnen werden. Die Tetramin-Konzentration ist mit 30 mg% tatsächlich erstaunlich

hoch; denn die sicher tödlich wirkenden Dosen dieses Cuarare-artig wirkenden Stoffs sind beim Frosch 5, bei der Maus 20 und beim Kaninchen 8 mg/100 g. (Naturwissenschaften 44, 184 [1957]). — Mö. (Rd 630)

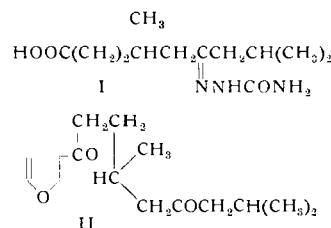
2-Methoxy-östron, ein neuer Östradiol-17 β -Metabolit aus menschlichem Harn, wurde von S. Kraychy und T. F. Gallagher gefunden und identifiziert. Nach Gabe von ¹⁴C₍₁₆₎-Östradiol-17 β oder ¹⁴C₍₁₆₎-Östron enthält die Phenol-Fraktion des Harns das Keton C₁₈H₂₄O₃ (Fp 187–189,5 °C, [α]_D²⁰ 179 °, λ_{max} 284,5–288,5 m μ), das durch Craig-Verteilung abgetrennt wurde. Das Stoffwechselprodukt konnte als 2-Methoxy-östron, das aus 2-Nitro-östron synthetisiert wurde, identifiziert werden. Die biochemische Einführung einer Methoxyl-Gruppe stellt einen neuen Typ der Steroid-Umwandlung dar. (J. Amer. chem. Soc. 79, 754 [1957]). — Ma. (Rd 635)

Eine neue spezifische enzymatische Bestimmungsmethode für D-(+)-Glucose entwickelten G. Pfeleiderer und L. Grein. Sie benutzen das aus 3 Reaktionen aufgebaute, gekoppelte Enzym-System:



Als Maß für die Glucose dient die zu Cozymase oxydierte Dihydro-Cozymase-Menge, die leicht und exakt spektroskopisch (Abnahme der Extinktion bei 340 m μ) bestimmt werden kann. Es werden also ein weiteres Substrat: Phospho(enol)brenztraubensäure, 3 Enzyme: Hexokinase, Pyruvat-Kinase und Milchsäure-Dehydrogenase, 2 Cofermente: ATP und DPNH, sowie ein Puffer: Triäthanolamin, und Mg²⁺ und K⁺ benötigt. Aber alle diese Substanzen sind heute leicht in großer Reinheit (z. T. kristallin) zu erhalten. Störend wirkt kaum der ADP-Gehalt der käuflichen ATP-Präparate, der natürlich schon in Abwesenheit von Glucose zur Oxydation von DPNH führt, wenig der Gehalt der Hexokinase an Myokinase. Die erste Störung kann durch Abreagieren der kleinen ADP-Mengen vor Zugabe der Glucose, die zweite durch Bestimmung eines Gangwertes vor und nach Reaktion der Glucose eliminiert werden. — Die Methode ist zur Glucose-Bestimmung im Blut, von dem 0,1 cm³ ohne weiteres nach Enteiweißung mit Trichloressigsäure verwendet werden können, mit Erfolg herangezogen worden. Sie ergibt etwa 25 % niedrigere, sicherlich aber richtigere Werte als die Methode von Hagedorn-Jensen. Sie dürfte fast genau so exakt sein, wie die hoch-spezifische Notatin-Methode von D. Keilin und E. F. Hartree²⁾ deren praktische Verwendbarkeit bisher an der schweren Beschaffung von reinem Notatin gescheitert ist. (Biochem. Z. 328, 499 [1957]). — Mö. (Rd 631)

Die Konstitution von Myoporon, einem neuen Furanoterpen, klärten T. Kubota und T. Matsuura auf. Myoporon, C₁₅H₂₂O₃, Kp_{0,01} 117–119 °C, blaßgelbes Öl, n_D²⁰ 1,4770, [α]_D²⁰ 0 °, ist ein Terpenketon, das den Hauptbestandteil des ätherischen Öls der Blätter von *Myoporum bontiodes* A. Gray bildet. Es gibt zwei Bis-2,4-dinitrophenylhydrazone, C₂₇H₃₀O₉N₈, Fp 193 ° bzw. 143–145 °C. Bei der oxydativen Spaltung des Ozonids, Veresterung der sauren Fraktion, Überführung des Methylesters in das Semicarbazon und dessen Verseifung entsteht das Semicarbazon (I) der Dihydroanhydro-iponsäure. Das IR-Spektrum des Myoporons zeigt eine



Furan- und eine ungesättigte Keton-Gruppierung. Es ergibt sich hieraus Konstitution II. Die Verbindung wurde von Furan- β -carbonsäure-äthylester ausgehend synthetisiert. (Chem. and Ind. 1957, 491). — Ma. (Rd 639)

¹⁾ ATP = Adenosintriphosphorsäure, ADP = Adenosindiphosphorsäure, DPNH = Dihydro-Cozymase, DPN⁺ = Cozymase.
²⁾ Biochemic. J. 50, 331 [1952]; s. a. diese Ztschr. 64, 171 [1952].