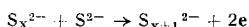


gang von der Sauerstoff-Entwicklung zur Kolbe-Reaktion vollzieht sich bei einer kritischen Stromstärke ... nicht bei einer kritischen Spannung ..., die umgekehrt proportional zur Konzentration der reagierenden Stoffe ist. Es lag nahe anzunehmen, daß die OH-Ionen durch die Acetat-Ionen verdrängt wurden, 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, platiniertem 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. Platiniertes Platin unterscheidet sich von anderen Elektroden, und man vermutet, daß eine Zwischenstufe durch ein einfache geladenes adsorbiertes Polysulfid-Ion gebildet wird.

G. J. HILLS, 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-Erschlersehe 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 angereichertem ¹⁸⁰W mit Protonen von 10 MeV Energie. ¹⁷⁷Re das Positronen emittiert und eine Halbwertszeit von 17 min besitzt, konnte durch das beim Zerfall entstehende bekannte ¹⁷⁷W identifiziert werden. Außerdem wurde die Existenz von ¹⁷⁸Re mit einer Halbwertszeit von 15 min und 3,1 Mev Positronen-Aktivität und von ¹⁸⁰Re mit einer Halbwertszeit von 20 Std. 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 ⁶⁵Zn untersucht worden. Wenn 0,01–0,5 ml einer Lösung, die 0,24 g PbNO₃ und 0,11 mg radioaktiv indizierte Zn als Chlorid in 1 ml enthielt, auf Kohlelektroden (Ø 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 vorgefunkt) 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 Auftröpfen der Probelösung werden die Verhältnisse kaum verändert. (Bull. Chem. Soc. Japan 30, 1 [1957]). — Bd. (Rd 649)

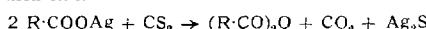
Der Acetyl-Gehalt von Celluloseacetat läßt sich nach **J. A. Mitchell**, **C. D. Bockman jr.** und **A. V. Lee** durch Absorptionsmessung im nahen Infrarot bestimmen. Bei Acetyl-Gehalten um 40% werden 5 proz. Lösungen von getrocknetem Celluloseacetat in Pyrrol hergestellt und die Absorption dieser Lösungen bei 1445 $\mu\mu$ gegen eine 5 proz. Lösung von CCl₄ 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 Alkybenzolen führten **P. N. Rylander**, **S. Meyerson** und **H. M. Grubb** aus. Sie fanden massenspektroskopisch unter Verwendung deuterierter Äthylbenzole und Toluole, daß die Zersetzung von Alkybenzolen 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) wandeln 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. Mittl. L. F. Remmert, Oregon State College, 13. Apr. 1957). — Gā. (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. (J. Amer. chem. Soc. 78, 6414 [1957]). — Ma. (Rd 637)

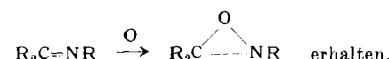
Eine neue Methode zur Synthese von Carbonsäureanhydriden gibt **D. Bryce-Smith** an. Bei 6–20 h Erhitzen des Ag-Salzes einer Carbonsäure mit CS₂ auf 100–150 °C entsteht in guter Ausbeute das Anhydrid nach:



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)

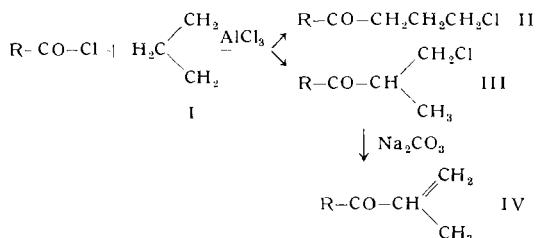
Einfache Darstellung von Aminozucker. **J. Druey** und **G. Huber** stellten aus D-Glucose bzw. D-Galaktose und Dibenzylamin die entspr. Amadori-Umlagerungsprodukte (Steigerung der Ausbeute von 22% auf 67%) her, die sich katalytisch mit Pd/Kohle in Eisessig/Alkohol fast quantitativ zu D-Fructosamin bzw. D-Sorbosamin hydrieren ließen. Die 1-Amino-1-desoxy-ketosen fallen als essigsaurer 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:



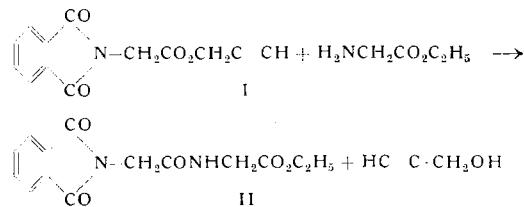
Oxazirane sind gute, selektive Oxydationsmittel (Phenol aus Phenyl-MgBr; Amin-oxyde aus Aminen) sowie Zwischenprodukte zur Synthese evtl. schwer zugänglicher Amide (besonders solcher aus sek. Aminen) und tert. Alkyl-hydroxylamine. Auch als Polymerisationskatalysatoren sind sie evtl. verwendbar. Oxazirane lassen sich je nach den vorliegenden Bedingungen zu Nitronen bzw. Amiden isomerisieren. Mit Säuren tritt Ringauflösung und Umlagerung (wahrscheinlich analog der Beckmann-Umlagerung) zu Amiden ein. Mit Basen zeigen sie wenig Reaktivität. Die Trialkyl-Derivate können (durch Elektronentransfer mit Fe^{2+}) 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



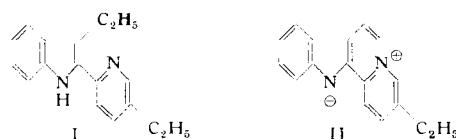
O. E. Curtis jr. fanden, entstehen aus I mit einer homogenen Lösung von $\text{R}-\text{CO}-\text{Cl}\text{-AlCl}_3$ als Hauptprodukt β -Chlorketone (III), die z.T. als solche oder in Form ihrer enthalogenierten Folgeprodukte IV isoliert wurden. (J. Amer. chem. Soc. 79, 931 [1957]). — BM. (Rd 634)

Die Aminolyse von Propargylestern als neues Verfahren zur Peptidsynthese schlägt M. Bodanszky 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-glycin-ethylesters (II). (Chem. and Ind. 1957, 523). — MA. (Rd 641)

Die Konstitution eines neuen Alkaloids, Flavopereirin, aus Geissospermum laeve (Apocynaceae) klärten O. Bejar, R. Goutarel, M.-M. Janot und A. Le Hir auf. Flavopereirin, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2$, Perchlorat, Fp 308 °C, blaßgelbe Nadeln, bildet bei der katalytischen Hydrierung mit Adams-Pt-Kontakt ein Octahydro-Derivat, das bei Se-Dehydrogenierung in Desethylalstyrin (I) übergeht. Das UV-Spektrum von Flavopereirin ist dem des Sempervirins sehr ähnlich.



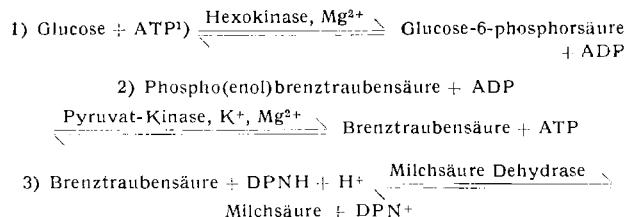
Es kommt ihm die Konstitution eines 15-Desäthyl-flavokoryllins zu (II). (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 244, 2066 [1957]). — MA. (Rd 638)

Erstaunlich hohe Mengen bestimmter biogener Amine in „niederen“ Tieren konnten D. Ackermann und P. H. List nachweisen. So wurden aus 10 kg des Riesenkießschwamms (*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 Quarantärtig wirkenden Stoffs sind beim Frosch 5, bei der Maus 20 und beim Kaninchen 8 mg/100 g. (Naturwissenschaften 44, 184 [1957]). — MÖ. (Rd 630)

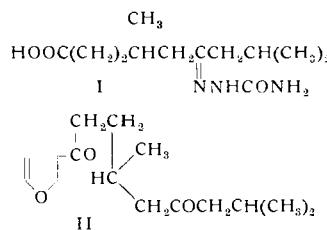
2-Methoxy-östron, ein neuer Östradiol-17 β -Metabolit aus menschlichem Harn, wurde von S. Kraychy und T. F. Gallagher gefunden und identifiziert. Nach Gaben von $^{14}\text{C}_{(16)}$ -Östradiol-17 β oder $^{14}\text{C}_{(18)}$ -Östron enthielt die Phenol-Fraktion des Harns das Keton $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (Fp 187–189,5 °C, $[\alpha]_D^{25}$ 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. Pfleiderer und L. Grein. Sie benutzen das aus 3 Reaktionen aufgebauten, 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-Dehydrase, 2 Cofermente: ATP und DPNH, sowie ein Puffer: Triäthanolamin, und Mg^{2+} 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, wenige 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 cm 3 ohne weiteres nach Entweißung 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. Matsura auf. Myoporon, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$, Kp_{0,01} 117–119 °C, blaßgelbes Öl, n_D²⁵ 1,4770, $[\alpha]_D$ 0°, ist ein Terpenketon, das den Hauptbestandteil des ätherischen Öls der Blätter von *Myoporum bonitooides* A. Gray bildet. Es gibt zwei Bis-2,4-dinitrophenylhydrazone, $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{N}_2$, Fp 193° bzw. 143–145 °C. Bei der oxydativen Spaltung des Ozonids, Veresterung der sauren Fraktion, Überführung des Methylesters in das Semicarbazone und dessen Verseifung entsteht das Semicarbazone (I) der Dihydro-*anhydro-ipomsäure*. 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 Biochem. J. 50, 331 [1952]; s. a. diese Ztschr. 64, 171 [1952].