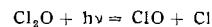
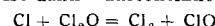


Die Blitzlichtphotolyse des Chlormonoxyds wurde in Systemen untersucht, die durch beträchtlichen Überschuß an inertem Gasen, wie Kohlendioxyd, Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefelhexafluorid, auf konstanter Temperatur gehalten wurden. Durch ein Filter konnte Licht unterhalb 2700 Å ausgeschlossen werden, das die entstehenden ClO -Radikale zerstören würde. Während und unmittelbar nach der Blitzlichtphotolyse ist das ClO -Radikal die einzige neue Verbindung, die sich beobachten läßt; beim Zerfall des ClO wird allerdings etwas ClO_2 gebildet. Die maximale Konzentration von ClO_2 beträgt ungefähr 4 % des zersetzen Cl_2O und wird nach ungefähr 30 sec erreicht. Danach zerfällt ClO_2 langsam; ClO_3 konnte nicht nachgewiesen werden. Der in dieser Arbeit gefundene Wert des Extinktionskoeffizienten der ClO -Radikale stimmt gut mit den Daten überein die Lipscomb, Norrish und Thrush²⁾ für die ClO_2 -Photolyse gefunden haben, wenn man für die erste photochemische Reaktion in der Gegend von 2700–3000 Å folgenden Verlauf annimmt:



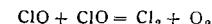
Die Folgereaktion ist dann wahrscheinlich:



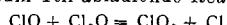
allerdings ist der folgende Reaktionsverlauf nicht ausgeschlossen:



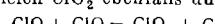
wenn die letzte Reaktion eine hohe Stoßausbeute besitzt. Diagramme zur Ableitung der Geschwindigkeit der bimolekularen Zerfallsreaktion des ClO



ergeben etwas höhere Werte als in der erwähnten Arbeit²⁾. Das ist vermutlich auf die zum Teil ablaufende Reaktion



zurückzuführen, obgleich ClO_2 ebenfalls durch die Reaktion



gebildet werden kann, vor allem da ein Anstieg der ClO_2 -Konzentration beim Zerfall des durch Photolyse von ClO_2 gebildeten ClO beobachtet wurde. Es wurde gezeigt, daß ClO_2 nicht durch Reaktionen entsteht, bei denen molekularer Sauerstoff beteiligt ist.

G. PORTER, Sheffield: Freie aromatische Radikale und Tripletztzustände in der Gasphase.

Aromatische Moleküle scheinen zur Untersuchung der primären photochemischen Prozesse geeignet zu sein, doch sind die Fortschritte bis jetzt wegen der Vielzahl der möglichen Reaktionen und der Schwierigkeit der Analyse noch gering. Die Blitzlichtphotolyse ist vor kurzem auf das Problem angewandt worden. Zwei allgemeine Probleme sind in der Gasphase von besonderem Interesse:

1. Die Dissoziation an der α -Stellung in der Seitenkette, wobei man zwei freie Radikale erhält, von denen eines ein resonanzstabilisiertes Radikal vom Benzyl-Typ ist. Mit Absorptionsspektren ließen sich eindeutig Benzyl, viele seiner Derivate und verwandte Radikale wie Diphenylmethyl nachweisen.

²⁾ Proc. Roy. Soc. [London] A 233, 455 [1955].

Rundschau

Das Diffusionsverfahren zur Anreicherung von ^{235}U . Die Jahresproduktion an ^{235}U in den Vereinigten Staaten ist bisher offiziell nicht mitgeteilt worden. Die wissenschaftlich-technischen Grundlagen des benutzten Diffusionsverfahrens zur Anreicherung von ^{235}U hat jetzt E. W. Becker, Marburg-Lahn, zusammengestellt. („Die Anreicherung des leichten Uran-Isotops nach dem Diffusionsverfahren“, Chem.-Ing.-Technik 29, 365 [1957]). Er zeigt, wie die Produktionsleistung der amerikanischen Trennanlagen aus dem Stromverbrauch ermittelt werden kann. Bei einer angenommenen Verarmung des Abfallmaterials auf $1/6$ der Normalkonzentration ergibt sich eine Produktionsleistung von ca. 25 t $^{235}\text{U}/\text{Jahr}$ als 20 proz. Material (entsprechend rd. 125 t auf 20 % angereichertes Metall) und ein Verbrauch von rd. 4400 t natürlichem Uran jährlich. Der offizielle amerikanische ^{235}U -Preis entspricht im wesentlichen der Summe aus Strom- und Materialkosten. — Bo. (Rd 594)

Über ein Feldionenmikroskop mit einer Auflösung von 2,7 Å berichtet Erwin W. Müller. Es wird mit Helium bei 20 °K betrieben und ermöglicht es, atomare Bausteine sichtbar zu machen. Objekt ist die verrundete Kalotte einer feinen Metallspitze, die durch Zuleitungsdrähte beheizt oder gekühlt wird. Ein Kupfermantel dient als negative Elektrode und zugleich zur Kühlung des auf die Spitze treffenden Gases. Die Innenkühlung geschieht durch flüssiges He-

2. Übergang innerhalb des Systems zum metastabilen niederen Triplettneiveau. Dieser Vorgang war schon bei Festkörpern gut bekannt und wurde kürzlich in Lösungen gefunden. Der Grad der Deaktivierung des Triplettzustandes ist in der Gasphase größer und ist wahrscheinlich durch einen zweiten Übergang innerhalb des Systems in den Grundzustand bedingt; ein Prozeß, der in weiten Druckbereichen unabhängig vom Druck ist.

Beide Prozesse liefern eine bequeme, allgemeine Methode zur Darstellung freier aromatischer Radikale und Triplettzustände in der Gasphase und ermöglichen eine direkte Untersuchung der Reaktionskinetik solcher Stoffe.

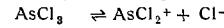
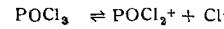
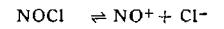
P. GRAY und A. WILLIAMS, Leeds: Freie Alkoxy-Radikale bei thermischen Reaktionen.

Experimentell ermittelte Bildungswärmen, die sich in der Gegend von einigen Kcal bewegen, sind vom Methoxyl bis Butoxyl bekannt. Die Bildungswärmen höherer Glieder dieser Reihe und von Cycloalkoxyl-Radikalen, die von diesen Daten abgeleitet wurden, besitzen ungefähr dieselbe Genauigkeit. Vernünftige Abschätzungen lassen sich für viele, auch komplexere Radikale vornehmen. Diese thermischen Daten sind außerordentlich wichtig für die Aufklärung kinetischer Zusammenhänge bei komplexen Reaktionen.

Alkoxy-Radikale zeigen alle typischen Reaktionsarten ihrer Klasse. Für Vergleiche wertvoll ist das Verhalten der korrespondierenden Alkyl-Radikale in denen der Sauerstoff durch die isoelektronische CH_2 -Gruppe ersetzt ist. Alkoxy-Radikale assoziieren mit anderen freien Radikalen. Sie entziehen vielen anderen Molekülen Wasserstoff, bilden Alkohole und lassen neue freie Radikale zurück. Sie addieren sich an ungesättigte Moleküle und können Polymerisationen einleiten. Sie können sowohl disproportionieren wie rekombinieren. Bei leicht erhöhter Temperatur werden sie gespalten, hauptsächlich durch Aufspaltung der C—C-Bindung, wo bei ein freies Radikal und eine Carbonyl-Verbindung entstehen. Vergleicht man die Alkoxy-Radikale untereinander, kommt man zu einer brauchbaren empirischen Verallgemeinerung, die eine theoretische Erklärung der thermischen Daten erlaubt.

J. LEWIS und D. B. SOWERBY, Sheffield: Austausch von ^{36}Cl zwischen Nitrosylchlorid und Chloriden anderer Elemente.

Nitrosylechlorid, Phosphoroxychlorid und Arsentrichlorid wurden als Lösungsmittelsysteme untersucht. Das allgemeine Verhalten der Flüssigkeiten ist durch folgende Ionisations-Schemata charakterisiert:



AsCl_3 tauscht ^{36}Cl sofort mit NOCl und gleichzeitig bildet sich eine Verbindung AsCl_3NOCl , die sich in flüssigem NOCl wie ein sehr schwacher Elektrolyt verhält. POCl_3 tauscht ^{36}Cl langsam mit NOCl aus. Wenn man annimmt, daß dieser Austausch mit einem Chlorid-Ion aus der Selbstdissoziation von NOCl stattfindet, läßt sich die freie Chlorid-Ionenkonzentration im NOCl mit ungefähr 10^{-8} g-Ionen/l berechnen. [VB 929]

lum oder Wasserstoff, zur Außenkühlung reicht flüssiger Stickstoff. Durch seitliche Öffnungen können die Ionen oder Atome eingeschossen werden. Die hohe Bildschärfe beruht auf der geringen Sprunghöhe der Helium-Atome bei 20 °K, die eine Ionisierung in unmittelbarer Nähe der Oberfläche erlaubt. — Es wurden einzelne Wolfram-Atome durch seitliches Aufdampfen auf die 011-Fläche der W-Spitze aufkondensiert. Durch stufenweises Glühen der W-Spitze bei 700–800 °K läßt sich die Oberflächenwanderung einzelner W-Atome verfolgen. Sehr schön kann man den Platzwechsel sichtbar machen, wenn man von den beiden Aufnahmen vor und nach dem Versuch die eine rot und die andere grün belichtet. Zur Deckung gebracht, erscheinen die identischen Bildteile gelb, die hinzugekommenen oder abgewanderten Atome rot bzw. grün. (Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 43 [1957]). — Eb. (Rd 618)

Die Isolierung von Gramm-Mengen Americium beschreiben D. E. Armstrong, L. B. Asprey, J. S. Coleman, T. K. Keenan, L. E. LaMar und R. A. Penneman¹⁾. Als Ausgangsmaterial dienten etwa 80 l eines Nitrat-Schlammes, der mehrere g Am sowie wechselnde Mengen Na, Mg, Ca, Sr, La, Ce, andere Seltene Erden, Fe,

¹⁾ Purification of Gram Amounts of Americium. Report LA-1975 [1956]; Los Alamos Sci. Lab. Los Alamos, New Mex.; s. a. J. inorg. nucl. Chemistry 3, 327 [1956].

Pb und Bi enthielt. Die Seltenen Erden wurden zusammen mit dem Am mit Hilfe einer Lösung von 30% Tributylphosphat + 70% Kerosen bzw. 33% Tributylphosphat + 67% n-Hexan extrahiert. Am und Seltene Erden gehen in die organische Phase, aus der sie mit Wasser zurückextrahiert werden können. Aus der wäßrigen Lösung fällt man die Metalle als Oxalate, setzt sie mit NaOH zu den Hydroxyden um, wäscht mit NH_4NO_3 , löst in HCl, verdünnt auf 4 l und stellt auf eine Acidität von 0,2n HCl ein. Je $1/3$ wurde an einer Dowex-50 Kationenaustauschersäule unter besonderen Bedingungen getrennt. Die kombinierten, Am-haltigen Eluate wurden dann auf eine 25 cm lange Dowex-50-Säule (NH_4 -Form) adsorbiert, mit Wasser ausgewaschen und mit 4,9n NH_4SCN heruntergelöst. Diese Lösung wurde auf eine Anionenaustauscherkolonne geleitet, die vorher mit dem 20fachen stöchiometrischen Überschuß an 2n NH_4SCN vorbehandelt war. Das Am, das mit SCN^- stärkere Komplexe bildet als die Lanthaniden, sammelt sich am Kopf der Säule als Bande an, während die Lanthaniden durchlaufen. Anschließend kann das Am von der Säule mit Wasser oder HCl heruntergelöst und nach normalen analytischen Methoden weiterverarbeitet werden. Erhalten wurden ca. 4,2 g Americium aus dem Nitrat-Schlamm. —Wg. (Rd 627)

Den Einfluß radioaktiver Strahlung auf Flammengeschwindigkeit und Emissionsspektrum von Propan-Luft-Gemischen verfolgten A. Weir, S. W. Churchill, L. F. Ornella, M. E. Gluckstein, R. L. Gealer und R. J. Kelley. Beim Bestrahlen des Gasgemisches mit einer 10^4 Curie-Gold-Quelle nahm die Flammengeschwindigkeit um fast 50% zu. — Durch eine 10^3 Curie Gold-Quelle wurde die Emission bei 4315 Å (C—H) bis zu 30%, diejenige bei 5165 Å (C—H) bis zu 150% vergrößert, während die OH-Emission bei 3063 Å nicht verändert wurde. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 1 J, 32 J, 4). —Gä. (Rd 693)

Borazon, kubisches Bornitrid stellte R. H. Wentorf jr. (General Electric) durch Anwendung hohen Druckes (über 70000 at) und hoher Temperatur (1650°C) in ähnlicher Weise wie künstliche Diamanten her. Bornitrid kommt in der Natur nur in der hexagonalen Form vor, die in ihren Eigenschaften dem Graphit ähnelt, jedoch weiß ist und fast keine elektrische Leitfähigkeit aufweist, da die freien Elektronen am Stickstoff fixiert sind. Beim Übergang in die kubische Form werden die Elektronen zum Bor hin verschoben, das dann eine vierte Bindung mit einem Stickstoff der nächsten Schicht eingehen kann. Die Röntgendiagramme und die Dichten von kubischem Bornitrid und Diamant entsprechen einander weitgehend, was auf sehr ähnliche Atomabstände hinweist. Borazon wurde in sandkorngrößen Kriställchen (\varnothing , 0,08 cm) erhalten, die weiß, gelb, rot, braun, grau oder schwarz waren und manchmal zu größeren Brocken zusammenwuchsen. Die Härte entspricht der des Diamanten — Borazon ritzt Diamant und umgekehrt —, doch behält Borazon seine Härte bis zu wesentlich höheren Temperaturen (1900°C) bei, während Diamant schon bei 875°C an Luft verbrennt. (General Electric, 12. Febr. 1957). —Eb. (Rd 662)

Die Bedeutung der Kristallinität für die Vernetzung von Polyäthylen durch schnelle Elektronen studierten E. J. Lawton und Mitarb. Intermolekulare Querbrücken entstehen fast nur in den amorphen Bereichen des Polymeren, während intramolekulare Brücken statistisch in kristallinen wie amorphen Teilen auftreten. Die Vernetzung ist zwischen dem Umwandlungspunkt II. Ordnung und dem kristallinen Schmelzpunkt bemerkenswert temperaturabhängig und die Bestrahlung erzeugt bei hochkristallinem Polyäthylen im amorphen Zustand mehr Brücken als im stark orientierten. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957). —Se. (Rd 660)

Anti-thixotropie an Polyisobutylen (I) beobachteten J. Crane und E. Schiffer. Anti-thixotropie ist gekennzeichnet durch Vergrößerung der Viscosität einer Lösung bei Erhöhung der Scherkraft (wogegen Thixotropie einen Abfall der Viscosität hervorruft) als zeitlich langdauernder Vorgang, der relativ selten auftritt; z. B. zeigt eine 5 proz. Lösung von Polymethacrylsäure einen 350fachen Anstieg der Viscosität, wenn man sie einer Scher-Geschwindigkeit von 10 sec^{-1} unterwirft. (I) und Tetrahydronaphthalin weisen geringere, aber ebenfalls eindeutige Effekte auf. Gemessen wurde in Rotationsviscosimetern mit kontinuierlicher Geschwindigkeitsvariation. Nach 24 h war die Antithixotropie an den denselben Lösungen von (I) nur noch in geringerer Intensität erkennbar. (J. Polymer. Sci. 23, 93 [1957]). —Se. (Rd 661)

Bestimmung des Halogen-Gehaltes organischer Verbindungen innerhalb 20 min gelingt nach C. E. Bennett und F. J. Debreydt auf folgendem Wege: Die Probe wird mit Na-biphenyl (dargestellt durch Reaktion von Na mit Biphenyl in Äthylenglykol-dimethyläther) zersetzt und die entstandenen Na-halogenide werden —

mit Ausnahme des Fluorides — potentiometrisch bestimmt. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,5\%$, relative Standardabweichung 0,4%. Fluorid wird durch Titration mit einer Standard-Ca-Lösung an Bi-BiF₃-Elektroden im Aceton/H₂O-System (1:1) bestimmt. Maximale Empfindlichkeit erhält man bei $\text{pH} \sim 7$ und niedriger Ionenstärke. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 24 B, 63). —Gä. (Rd 692)

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Submikromengen Nickel in Blut wurde von M. L. Cluett und J. H. Yoe entwickelt. Die Blutprobe wird mit HNO_3 verascht, und die mineralischen Nitrate mit HCl in die Chloride überführt. Fe(III) und Cu(II) werden durch Ionenaustausch entfernt und vorhandenes Blei an CaCO_3 adsorbiert. Schließlich wird der Ni-diäthyldithiocarbamt-Komplex hergestellt, mit i-Amylalkohol extrahiert und dessen Absorption bei 325 m μ in einer 1 cm-Zelle gemessen. Die Methode erlaubt die Bestimmung von 0,2 μg Ni mit einer Genauigkeit von 30%; sie läßt sich ebenso auf andere biologische Materialien übertragen. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 9 B, 23). —Gä. (Rd 691)

Eine schnelle und bequeme Methode zur Chlor-Bestimmung in Insektiziden geben H. F. Beckman, E. R. Ibert, Billy B. Adams und D. O. Skovlin an. Die Probe wird in flüssigem wasserfreiem NH_3 gelöst, mit Na reduziert und anschließend wie beim Na-Alkohol-Verfahren titriert. Der Hauptvorteil des Verfahrens liegt in der einfachen Arbeitsweise (der ganze Prozeß kann in einem einzigen Becherglas vorgenommen werden) und in der kurzen Reaktionszeit (1–2 min). Die ganze Analyse kann in rund 30 min beendet sein. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 11 A, 28). —Gä. (Rd 690)

Die quantitative Bestimmung der Shikimisäure gelingt nach M. K. Gailonde und M. W. Gordon papierchromatographisch. Der Shikimisäure-Flecken wird mit Perjodsäure oxydiert, mit starkem Alkali gelöst und die gelbe, instabile Lösung mit Glycin stabilisiert. Die Reaktionsmischung besaß bei 380 m μ optimale Absorption, die dem Beerschen Gesetz gehorcht. Unter standardisierten Bedingungen wird so die Bestimmung von Shikimisäure bis herab zu 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Lösung möglich. Störende Verbindungen wie Gallussäure, Chinasäure, Thryptophan, Glutathion, Ascorbinsäure und Adrenalin lassen sich chromatographisch entfernen. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 20 C, 44). —Gä. (Rd 687)

Die Trimerisation aromatischer Nitrile zu s-Triazinen unter hohem Druck untersuchte I. S. Bengelsdorf. Wird z. B. Benzonitril nicht in Lösung und in Gegenwart von Katalysatoren trimerisiert, sondern für sich allein hohen Drucken (35000–50000 atm) bei etwa 400°C ausgesetzt, dann bildet sich in kurzer Zeit (6–18 min) nahezu quantitativ 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin. Im Einschlußrohr bei 360°C unter eigenem Druck (~16 atm) werden innerhalb 14 h nur rund 2,5% des Triazins gebildet, während der Rest des Benzonitrils unverändert bleibt. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 56 L, 145). —Gä. (Rd 684)

Direkte Synthese Tritium-markierter organischer Moleküle läßt sich nach F. S. Rowland und R. L. Wolfgang durch Beschuß der mit einem Lithium-Salz gemischten Verbindung mit Neutronen erreichen. Das nach dem $^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ -Prozeß gebildete Tritium mit hoher kinetischer Energie kann in der organischen Verbindung direkt den normalen Wasserstoff „substituieren“. Tracer-Verbindungen von besonders hoher spezifischer Aktivität lassen sich durch Markierung mit künstlich beschleunigtem Tritium, bzw. durch gasförmiges Tritium erhalten. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 34 L, 81). —Gä. (Rd 685)

Das Einzelkristall-Wachstum in linearem Polyäthylen verfolgte P. H. Till jr. Unter geeigneten Bedingungen zeigt ein Polymeres gleiche Kristallisationsstendenz wie einfache organische Moleküle. Solche Kristallite wachsen je nach dem mittleren Mol-Gewicht und der Heterogenität der Molekellängen nach verschiedenen Mechanismen. Eine Fraktion von Polyäthylen mit dem mittleren Mol.-Gew. 850 kristallisierte aus 0,05 proz. Lösung in Xylool zu Rauten mit Schraubenversetzungen (äußere Flächen 110). Der Übergang zum Schichtenwachstum trat bei $\overline{M}_G = 18000$ ein. Über $\overline{M}_G = 29000$ erhielt man ein Schichtenwachstum, das dem des unfraktionierten Polymeren stark ähnelt. Die Struktur der beobachtbaren Dendriten wird mit höherem Mol-Gewicht zunehmend komplizierter. (J. Polymer Sci. 24, 301 [1957]). —Se. (Rd 665)

Polyester aus fluorierten Diolen bzw. Dicarbonsäuren stellten G. C. Schweiker und P. Robitschek dar. Wegen der relativ hohen Acidität von fluorierten Alkoholen war die beste Methode zu ihrer Gewinnung der Umsatz von Dicarbonsäurechloriden mit Diolen

wie 2.2.3.3.4.4-Hexafluor-pentandiol u. a. Man erhielt Mol-Gewichte bis zu 15 000. Die Polymeren waren wachsartige feste Substanzen, die schlecht kristallisierten, oder von Kautschuknatur mit allgemein niedrigen Schmelzpunkten. Zunehmende Fluorierung der Ausgangskomponenten, gleichviel welches der beiden Monomeren, erhöht die Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen und den Übergangspunkt 2. Ordnung. (J. Polymer Sci. 24, 33 [1957]). —Se. (Rd 664)

Eine Überführung von Cyclo-oktataetraen in das Tropylium-Kation gelang C. R. Garellin und R. Pettit. Aus dem bei der Oxydation von Cyclo-oktataetraen mit KMnO_4 in verdünnter Schwefelsäure-Aceton entstehenden Reaktionsgemisch wurde durch Abtrennung der übrigen neutralen und sauren Produkte, Umwandlung des wasserlöslichen Tropylium-sulfats in Di-tropyläther, dessen Extraktion und Überführung in Tropyliumbromid das Tropylium-Salz in 5 proz. Ausbeute erhalten. Die Bildung verläuft wahrscheinlich über Norcaradien-carbonsäure. (J. Amer. chem. Soc. 79, 1767 [1957]). —Ma. (Rd 655)

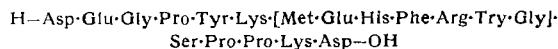
Die Synthese von zwei weiteren, biologisch wichtigen Zuckerphosphaten, α -D-Ribofuranose-1,5-diphosphat (I) und 5-Phosphoryl- α -D-ribofuranose-1-pyrophosphat (II) beschreiben G. M. Tener und H. G. Khorana. Zur Synthese von I wird Benzyl- β -D-ribofuranosid in Pyridin mit Diphenyl-phosphorsäurechlorid phosphoryliert, anschließend werden C_2 und C_3 mit Phosgen als Carbonat blockiert. Einwirkung von HBr /Eisessig ergab ein öliges Bromid, das mit Diphenylphosphorsäure-triäthylammonium-Salz das entsprechende 1,5-Zuckerdiphosphat lieferte. Nach Abhydrieren der Phenyl- und Benzyl-Gruppen und alkalischer Entfernung der Carbonat-Gruppe lässt sich das α -Ribose-1,5-diphosphat als Tetracyclohexylammonium-Salz isolieren. Bei Ersatz des Diphenylphosphorsäure-triäthylammonium-Salzes durch Triäthylammonium-tribenzyl-pyrophosphat erhält man in gleicher Reaktionsfolge II als — durch Ionenaustauscher gereinigtes — amorphes Li-Salz. (Chem. and Ind. 1957, 562). —Gä. (Rd 686)

Kristallisiertes Betanin. Betanin der Farbstoff der roten Rübe (*Beta vulgaris L. var. rubra*) wurde gleichzeitig in zwei Laboratorien kristallisiert erhalten. Den Schweizern H. Wyler und A. S. Dreiding gelang die Isolierung durch Säulen-Ionophorese (1 m Papierpulver-Säule, Pyridin/Ameisensäure-Puffer vom p_{H} 4,5; 1200 V). Sie erhielten das Pyridin-Salz der Farbsäure in weinroten Nadelbüscheln mit mattgrünem Schimmer. Der Stickstoffgehalt beträgt rund 6 %. (Helv. chim. Acta 40, 191 [1957]). —O. Th. Schmidt und W. Schönleben trennten den Rohfarbstoff an einer Polyamid-Säule chromatographisch in mehrere Zonen auf (Entwicklung mit 0,15 % K-Aacetat-Lösung), die zur weiteren Reinigung der Ionophorese unterworfen werden (Papierpulver-Säule, Essigsäure/Kaliumacetat-Puffer, 20 °C, 220–150 V). Nach Entfernen überschüssiger K-Ionen mit Amberlite IRC 50, H-Form, kristallisiert das Kalium-Salz (ca. 5,5 % K) mit einem Stickstoff-Gehalt von ~ 4 % in violett-roten, grün schimmernden Nadeln. (Z. Naturforsch. 12b, 262 [1957]). —Gä. (Rd 688)

Das riechende Prinzip der Erdbeeren besteht nach Untersuchungen von K. P. Dimick und J. Corse hauptsächlich aus einem Gemisch folgender Alkohole und Ester: i-Amyl-alkohol, 1-Hexanol, trans-2-Hexen-1-ol, 2-Butanol, 1-Butanol, n-Amyl-alkohol, Valeriansäure, Capronsäure und n-Buttersäure-äthylester, Essigsäure-hexylester, Essigsäure-trans-2-hexen-1-ylester. —Die Trennung dieser Fraktionen aus Vakuumdestillaten (2 t Früchte liefern 23 g Öl) gelang durch Partial-Gaschromatographie an Silicon- und Carbowax-Säulen und Vergleich mit den bekannten Präparaten. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 2 A, 4). —Gä. (Rd 689)

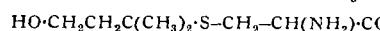
Insekten-Lockstoffe dürften stärker wirken als die bisher bekannten Insektenrepellents. Dies beweisen die schon in geringster Konzentration wirkenden Sexual-Lockstoffe. Die systematische Synthese solcher Lockstoffe ist daher wichtig. So wurden z. B. bei einigen schädlichen Fliegenarten folgende Lockstoffe als gut wirksam gefunden: Anisyl-aceton, Ester der 6-Methyl-cyclohexen(3)-1-carbonsäure, Methyl-eugenol, 2-Allyloxy-3-äthoxybenzaldehyd u. a. ähnlich gebaute Verbindungen. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 12 A, 31). —Gä. (Rd 683)

Die Konstitution des β -Melanocyt-stimulierenden Hormons klärten J. J. Geschwind, C. H. Li und L. Barnafit auf. Das kürzlich aus Schweine-Hypophysenhinterlappen isolierte und rein hergestellte β -Melanocyt-stimulierungshormon hat auf Grund des chemischen und enzymatischen Abbaus die Konstitution:



Die eingeklammerte Gruppierung liegt auch in den Corticotropinen vor. (J. Amer. chem. Soc. 79, 615, 620 [1957]). —Ma. (Rd 658)

Felinin, eine S-haltige Aminosäure aus Katzenharn, stellte S. Trippett dar. Der von Westall erstmals isolierten Verbindung war auf Grund der Abbauversuche die Konstitution I, S-(3-Oxy-1,1-dimethylpropyl)-cystein zugeteilt worden. Durch Addition von Toluol- ω -thiol an β -Methylcroton-aldehyd entstand β -(Benzylthio)-isovaleraldehyd, der mit LiAlH_4 zu 2-(Benzylthio)-isopentylalkohol reduziert wurde. Das mittels Na-flüss. NH_3 hieraus erhaltenen

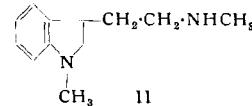
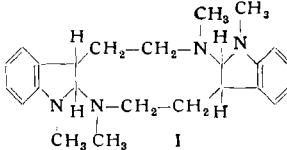


I Na-Salz des Thiols gab bei Umsetzung mit α -Amino- β -chlorpropiionsäure das Racemat von natürlichem (—)-I; $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS}$, Fp 181 °C (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1957, 1929). —Ma. (Rd 656)

Eine neue Synthese von β -Alanin (I) aus dem kommerziell zugänglichen Acrylamid (II) fanden D. S. Breslow und Mitarb. Bei der basenkatalysierten Polymerisation liefert (II) nicht das zu erwartende Polyacrylamid, sondern Poly- β -Alanin, aus dem man durch Hydrolyse (I) erhält. Die Ausbeute liegt bei 90 % d. Theorie. Poly- β -Alanin ist kristallin und schmilzt bei über 300 °C. Es ist in wasserlöslicher wie auch wasserunlöslicher Form (Mol.-Gew. bis 80 000) isoliert worden. Substituiertes Acrylamid polymerisiert in allen Fällen langsamer und ergab stets Produkte geringerer Mol-Gewichts. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957). —Se. (Rd 659)

(—)- β -m-Oxyphenyl-hydraeylsäure als neuen Bestandteil normalen menschlichen Urins fanden M. D. Armstrong und K. N. F. Shaw. Die Verbindung bildete in den meisten Harnproben die Hauptkomponente der phenolischen Säuren (Ausscheidung bei Erwachsenen 2–150 mg/Tag, Durchschnitt ca. 10 mg) und stammt vorwiegend aus Nahrungsbestandteilen. Die Verbindung, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$, Fp 124–126 °C, $[\alpha]_D^{25} -12,9^\circ$ ($c = 1$, Wasser), war mit der synthetischen, die von m-Benzyl-oxybezaidehyd und Bromessigsäure-äthylester ausgelingt erhalten worden war, identisch. (J. biol. Chemistry 225, 269 [1957]). —Ma. (Rd 654)

Die Konstitution des Alkaloids Folicanthin klärten H. F. Hodson und G. F. Smith auf. Das aus den Blättern von *Calycanthus floridus* L. und *C. occidentalis* Hook und Arn. in 0,34–0,14 proz. Ausbeute isolierbare Alkaloid hat Konstitution I. Sie basiert, außer auf den Ergebnissen früherer Abbauversuche, auf einer Umwandlung in das Indolin II durch Reduktion mit HCl-Zn, den UV-Spektren



und dem Titrationsverhalten. I ist nahe mit dem Alkaloid Calycanthin verwandt. (J. chem. Soc. [London] 1957, 1877). —Ma. (Rd 657)

Diammoniumsalze von Dicarbonsäuren, $\text{COOH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n=1-8$) als Kochsalz-Ersatzmittel für die Therapie von Hochdruck-Herz- und Nierenkrankungen schlagen E. v. Skramlik und J. Klosa vor. Salze, die Kochsalz ersetzen sollen, dürfen den Mineralhaushalt des Menschen nicht verändern, dürfen also keine Alkali-, Erdalkali- oder Halogen-Ionen enthalten. Das Kation muß ohne Schwierigkeiten im Organismus verwertet, das Anion zu CO_2 und Wasser verbrannt werden. Die Salze der Dicarbonsäuren erfüllen diese Bedingungen. Der Geschmack entspricht dem des Kochsalzes, wenn er auch nicht so rein ist, da jedes Salz einen Eigengeschmack besitzt. (Naturwissenschaften 44, 268 [1957]). —Wi. (Rd 670)

Eine neue Gruppe stark wirksamer Analgetica, cyclisch substituierte Thiazoline fanden G. de Stevens, J. A. Schneider und H. A. Luts in den Ciba-Laboratorien (USA). Ein Vertreter ist z. B. die Verbindung 2,3,5,6-Tetrahydro-3-methyl-4(H)-cyclopentathiazolin-(2) (I). Im Tierversuch zeigen die Verbindungen bereits nach wenigen Minuten maximale Wirkung. Sie haben

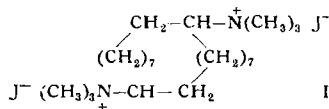


nicht die Nebenwirkungen der Pyrazolin-Derivate und zeigen keine toxischen Effekte gegenüber der Leukozyten- und Erythrocyten-Bildung. Die Synthese von I geht von α -Chlorcyclopentanon aus und verläuft mit guter Ausbeute. 3-Methylierung verstärkt die analgetische Wirkung. (Chem. Engng. News 35, Nr. 15, 33 [1957]). —Ma. (Rd 653)

Uridindiphospho-N-acetylglucosamin als Zwischenprodukt der biologischen Chitin-Synthese nehmen L. Glaser und D. H. Brown an. Jedenfalls wird die radioaktive Verbindung (mit ^{14}C im Glucose-Rest oder in der Acetyl-Gruppe) durch ein Enzym-Präparat

aus dem Wildstamm 5297 A von *Neurospora crassa* unter Abspaltung von Uridinphosphorsäure zu radioaktivem Chitin polymerisiert. Hydrolysiert man das letztere zuerst schwach mit Säure, dann enzymatisch mit Chitinase, so verbleibt die gesamte Aktivität im Acetylglucosamin. Die enzymatische Chitin-Synthese wird in Anwesenheit von Acetylglucosamin oder Zechmeisters Chitodextrinen¹⁾ gefördert, obwohl diese, wie auch N-Acetylglucosamin-6-phosphorsäure und eine Mischung derselben mit der entsprechenden 1-Phosphorsäure nicht als Substrate dienen können. (Biochim. biophysica Acta 23, 449 [1957]). — Mö. (Rd 651)

Cyclooctadecan-1,10-bis-(trimethylammoniumjodid) I, eine Verbindung mit der Ringgröße und der Wirkung des α -Tubocurarin stellten A. Lüttringhaus und H. Preugschas dar. Der 18-gliedrige Ring wurde mit Hilfe der Zieglerschen Dinitril-Cyclisation aus Sebacinsäuredinitril $\text{CN}-(\text{CH}_2)_8-\text{CN}$ hergestellt. Das 2,11-Dicyanocyclooctadecan-1,10-diimid wurde unter Decarboxylierung verseift zum Cyclooctadecan-1,10-dion. Dies wurde mit überschüssigem Methylamin mit Raney-Nickel bei 100°C zur bis-Methylamino-Verbindung druckhydriert und durch erschöpfende Methylierung in I verwandelt. L. Kerp untersuchte das Präparat pharmakologisch und stellte fest, daß es echte Curare-Wirkung



hat. D. h. es führt wie das α -Tubocurarin durch Zwangspolarisation zur Blockierung der Acetylcholin-Wirkung und nicht zur Lähmung wie Decamethonium, mit dem I chemisch eng verwandt ist; beide tragen 10 Methylen-Gruppen zwischen den quartären Ammonium-Gruppen. Bei I sind lediglich C_1 und C_{10} , die die Stickstoffe tragen, nochmals durch eine Octamethylen-Kette ringförmig geschlossen. Raumerfüllung und Rotationsbehinderung der Sub-

¹⁾ L. Zechmeister u. G. Tóth, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2028 [1931].

stituenten in der Umgebung der N-Atome können demnach wesentlichen Einfluß auf die physiologische Wirkung haben. (Arzneimittelforsch. 7, 222 [1957]). — Wi. (Rd 671)

Orthophosphit¹⁾, für biochemische Systeme als indifferenten Puffersubstanz empfohlen, kann nicht kritiklos angewandt werden. W. A. Bulen und D. S. Frear erkannten z. B. jetzt in ihm einen spezifischen Hemmstoff der N_2 -Fixierung durch *Azotobacter vinelandii*. $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l geben bereits etwa 90 proz., 10^{-2} fast 100 proz. Hemmung. Die letztere Konzentration unterdrückt auch die Atmung (zu rund 60 %) und das Wachstum (zu fast 100 %), jedoch nur von N_2 -fixierenden Zellen, nicht von solchen, die in Gegenwart von Ammonacetat gezüchtet werden. (Arch. Biochem. Biophysics 68, 502 [1956]). — Mö. (Rd 652)

3-Methylglucose als Energiequelle dürften Bakterien verwerfen, nicht aber Säugetiere. Bisher war nur bekannt, daß sie vom Darm genau so rasch wie Glucose und ohne Entmethylierung aufgenommen wird, und daß ein großer Teil mit dem Harn unverändert ausgeschieden wird²⁾. Welches Schicksal der nicht ausgeschiedene Rest erleidet, blieb unklar. T. S. Csáky und J. E. Glenn konnten zeigen, daß bei Verfütterung an Ratten höchstens 72 % der 3-Methylglucose im Harn erscheinen, diese Menge aber auf max. 91 % ansteigt, wenn dem Futter außerdem noch Sulfonamide zugefügt werden, oder der methyierte Zucker parenteral verabreicht wird. Andererseits ließ sich bei *E. coli* (Crookes Stamm) die Fähigkeit nachweisen, 3-Methylglucose an Stelle von Glucose zu verwerten. Allerdings sind höhere Konzentrationen notwendig, um die gleiche Stärke des Wachstums wie mit Glucose zu erzielen. Kombiniert man die beiden Zucker, so wird kein Antagonismus beobachtet, sondern eher eine additive Wachstums-Wirkung. Es kann deshalb geschlossen werden, daß 3-Methylglucose von „höheren“ Tieren (jedenfalls von Ratten) selbst nicht abgebaut wird, daß aber im Darm normalerweise ein gewisser Abbau durch die in ihm lebenden Bakterien eintritt. (Amer. J. Physiol. 188, 159 [1957]). — Mö. (Rd 629)

¹⁾ S. diese Ztschr. 68, 716 [1956].

²⁾ T. S. Csáky, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 277, 47 [1942].

Literatur

Louis de Broglie und die Physiker. Übers. v. R. Gillischewski. Claassen Verlag, Hamburg 1955. 1. Aufl., 248 S., geb. DM 14.80.

Das anläßlich des 60. Geburtstages erschienene Buch: *Louis de Broglie, „Physicien et Penseur“* liegt jetzt in einer deutschen Ausgabe vor. Bei der Übersetzung sind einige speziellere der zahlreichen Beiträge weggelassen worden. Die deutsche Ausgabe umfaßt 23 Aufsätze der bedeutendsten zeitgenössischen Physiker zu Themen der modernen Physik und zur Biographie de Broglies. Da die verschiedensten Auffassungen zu Wort kommen, ist ein Buch entstanden, das auch dem fernerstehenden Chemiker ein lebendiges Bild der quantenphysikalischen Grundgedanken vermitteln kann. Darüber hinaus entwerfen die biographischen Beiträge das Bild einer menschlich anziehenden exemplarischen Forscherpersönlichkeit.

Es wäre zu wünschen, daß das Buch auch im Kreise der Chemiker weite Verbreitung findet. H. Hartmann [NB 284]

Handbuch der Analytischen Chemie, von W. Fresenius und G. Jander. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956. Teil II: Qualitative Nachweisverfahren. Band IVa β : Elemente der vierten Hauptgruppe, II. Germanium und Zinn. 1. Aufl. XIV, 210 S., 14 Abb., geb. DM 46.—. Band VIIIb α : Elemente der achten Nebengruppe, I. Eisen, Kobalt, Nickel. 1. Aufl. XIV, 233 S., 33 Abb., geb. DM 53.60.— Teil III: Quantitative Analyse. Band IIIa β /IIIb: Elemente der dritten Hauptgruppe, Teil II, und der dritten Nebengruppe. Ga, In, Tl, Sc, Y, Lanthaniden, Ac. 2. Aufl. XIV, 452 S., 8 Abb., geb. DM 91.—.

Der qualitative Teil des „Fresenius-Jander“ kommt mit den neu erschienenen beiden Bänden der Vollendung nahe. Bearbeiter der einzelnen Elemente sind: Ge und Sn: H. Haraldsen, Oslo; Fe: B. Grüttner, Wiesbaden; Co und Ni: H. Hahn, Kiel. Die Beiträge bringen in der bekannten und bewährten übersichtlichen Form einen Überblick über das vorliegende Schrifttum, wobei — soweit möglich — Vollständigkeit angestrebt und auch im wesentlichen erreicht wird. Während die Redaktion offensichtlich für die Anordnung des Materials und die Form des Textes einheitliche Richtlinien festgelegt hat, läßt sie den Bearbeitern im Sachlichen weitgehend freie Hand. So erhält jeder Beitrag eine gewisse persönliche Note. Haraldsen berichtet ausführlich und hält sich oft wörtlich

an die Arbeitsvorschriften der Originale, was wesentlich zur Vermeidung von Mißverständnissen beiträgt. Hahn faßt sich bei allen Dingen, die ihm weniger wichtig scheinen, kurz; der so erzielte geringere Umfang seiner Beiträge und damit der geringere Preis wiegen wohl den Nachteil auf, daß einzelne, speziell interessierte zum Original greifen müssen. Grüttner und Haraldsen behandeln die Spektralanalyse auf $1/2$ —1 Druckbogen je Element, Hahn begnügt sich mit einer guten Seite und verweist auf die Originalliteratur. Nützlich sind die zahlreichen Verweise im Ge-Sn-Band (z. B.: „Kritische Bemerkungen dazu siehe . . .“). Erfreulich ist die eingehende Berücksichtigung der wenig bekannt gewordenen Arbeiten von R. Vanossi in den Beiträgen über Ge, Sn und Fe; leider fehlen sie bei Co und Ni. Der Eisen-Band enthält einige Mißverständnisse.

Vom quantitativen Teil liegt ein Teil eines erstmalig schon 1942 erschienenen Bandes in 2. Auflage vor. Er trägt die etwas komplizierte Bezeichnung: Band IIIa β /IIIb; das bedeutet, daß er alle Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems außer B und Al enthält. Die Bearbeiter sind im wesentlichen die der 1. Auflage; bei den Elementen Ga, In, Tl wurde G. Rienäcker jetzt aber von H.-G. Jerschkewitz, Berlin, unterstützt, während das Kapitel Actinium nach dem Tode von O. Erbacher durch W. Herr, Mainz, ergänzt wurde. Das Kapitel „Scandium, Yttrium und die Elemente der Seltenen Erden“ — übrigens ein Gebrauch des letzteren Namens in einem sonst nicht üblichen, eingeengten Sinne — stammt wieder von A. Brükl, Wien und A. Faessler, Freiburg. Der Umfang des Bandes ist gegenüber der 1. Auflage um fast 50 % vermehrt.

Die Kapitel: Ga, In, Tl (162 S.) zeichnen sich durch besonders klaren, leicht verständlichen Stil aus. Der Aufsatz über Seltene Erden (252 S.) enthält zweckmäßiger Weise einen umfangreichen Abschnitt (23 S.) über Röntgenspektralanalyse, der sehr lesenswert ist. In anderen Teilen dieses Kapitels hätte der Ref. manchmal die Akzente lieber etwas anders gesetzt und z. B. die Absorptionsspektralphotometrie als heute bevorzugtes Verfahren gern etwas ausführlicher behandelt gesehen. Aber von solchen Wünschen und dem Fehlen der neuesten Literatur abgesehen, kann man auch in diesem Kapitel vieles, wie z. B. die vorsichtige und saubere begriffliche Formulierung loben. Die Abschnitte über das