

Auf Isotopeneffekte bei der Gas-Flüssig-Chromatographie weisen K. E. Wilzbach und P. Riesz hin. Durch Deuterium- oder Tritium-Substitution in organischen Verbindungen können beträchtliche Änderungen im Retentionsvolumen auftreten. Derartige Effekte gestatten die Messung des relativen Dampfdruckes von Isotopenverbindungen und damit eine Abschätzung der Zahl von D- oder T-Atomen pro Moleköl. So ergab sich für die Trennung von C_6H_{12} von C_6D_{12} in einer 4 m-Didecyl-phthalat-Säule ($53^\circ C$; Strömungsgeschwindigkeit 45 ml/min; Trägergas He; theoretische Bödenzahl 2400) das Verhältnis der Retentionsvolumina $[(V_R)_H/(V_R)_D]$ zu $1,80 \pm 0,01$. Dieses Verhältnis gleicht dem der Dampfdrücke bei $53^\circ C$, $p_D/p_H = 1,08$. Ähnliche Effekte wurden bei tritiiertem Cyclohexan bzw. Methylecyclohexan beobachtet. Die Zahl der durch T ersetzen H-Atome macht sich in einer gegenüber der nichtsubstituierten Verbindung stark vergrößerten Halbwertsbreite bemerkbar. (Science [Washington] 126, 748 [1957]). —Gä. (Rd 920)

Über die Trennung organischer Schwefel-Verbindungen durch Thermodiffusion von Flüssigkeiten berichten C. J. Thompson, H. J. Coleman, C. C. Ward und H. T. Rall. Verwendet wurden Kolonnen aus Glas oder Stahl, innen wassergekühlt, außen elektrisch beheizt. Länge ~ 1,80 m, Volumen ~ 30—50 ml. Bei Halbmikroverfahren waren die Dimensionen 60 cm bzw. 1 ml; hier wurde innen beheizt und außen gekühlt. Die Substanzen wurden entweder als binäre flüssige Gemische der Schwefel-Verbindungen oder als Lösung in Kohlenwasserstoffen (Erdöle) in der Kolonnenmitte aufgegeben. Die getrennten Komponenten wurden am Kolonnenkopf bzw. -boden kontinuierlich abgenommen. Optimale Trennfaktoren lagen vor bei Temperaturgradienten von etwa $45^\circ C$ und Verweilzeiten von rd. 50—90 h in der Kolonne. Die Reinheit der Proben wurde durch Brechungsindex, IR-Analyse und Massenspektrometrie untersucht. Vorteile des Verfahrens liegen u. a. darin, daß sich Substanzen von gleichem Siedepunkt und identischem Molgewicht bequem trennen lassen. (Analytic. Chem. 29, 1601 [1957]). —Gä. (Rd 923)

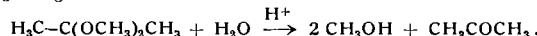
Die Trennung des Rhodiums von Platin, Palladium und Iridium ist seit jeher problematisch. Als eine wesentliche Ursache der bei der Analyse rhodium-haltiger Substanzen auftretenden Schwierigkeiten kann wohl das gleichzeitige Vorkommen einer gelben kationischen und einer rosafarbenen anionischen Form des Rh nebeneinander angesehen werden. W. M. McNevin und E. S. McKay zeigten nun, daß ausschließlich die kationische Form erhalten wird, wenn man zunächst zum Rh(IV) oxydiert, dann mit Hydrochinon zu Rh(III) reduziert und das aus dieser Lösung gefällte Rh-Hydroxyd in Salzsäure löst. Pt, Pd und Ir, die in der gleichen Weise behandelt werden, verhalten sich wie Anionen, so daß die Trennung dieser Elemente vom Rh durch Austauscher möglich ist. Das derart gewonnene Rh ist sehr rein. Beim Pt, Pd oder Ir verbleiben jedoch fast stets geringe Mengen an Rh, was darauf zurückgeführt wird, daß sich während der Dauer der Analyse bereits ein gewisser Teil der kationischen gelben Form des Rh in die anionische rosa Form umgewandelt hat. (Analytic. Chem. 29, 1220 [1957]). —Bd. (Rd 937)

Eine neue Verbindung mit einwertigem Kobalt, Co(dipy)₂ClO₄, synthetisierte A. A. Vlček. Bei Reduktion einer Suspension von $Co(dipy)_2ClO_4 \cdot 3 H_2O$ in Wasser-Alkohol (1:3) mit einer wäßrigen $NaBH_4$ -Lösung entsteht eine tiefblaue Lösung, aus der dunkelblaue Kristalle von $Co(dipy)_2ClO_4$, die unter N_2 beständig sind, erhalten werden. Die Wertigkeit von Co wurde polarographisch bestimmt. Hierbei wird durch anodische Oxydation an der Hg-Tropfelektrode aus dem Ion $Co(dipy)_2^+$ in Gegenwart überschüssigen Dipyridylds $Co(dipy)_2^{2+}$ gebildet. Bei elektrolytischer Reduktion von $Co(dipy)_2^{2+}$ entsteht ebenfalls das einwertige Ion. (Nature [London] 180, 753 [1957]). —Ma. (Rd 907)

Ionen austauschharze mit Borsäure-Gruppen synthetisierten J. Solms und H. Deuel. Die Herstellung geht von m-Amino-phenyl-borsäure (I) aus, die mit m-Phenyldiamin und Formaldehyd in Gegenwart von HCl als Katalysator kondensiert wird. I ist leicht aus Phenyl-Mg-bromid über m-Nitrophenylborsäure erhältlich. Die Borsäureharze adsorbieren Zucker und vermutlich auch andere Polyoxy-Verbindungen. Gemische bestimmter Zucker sind bereits durch Wasserelution trennbar. Die Harze dürfen sich auch zur Trennung von Polysacchariden und Polysaccharid-Eiweiß-Gemischen eignen. (Chimia 11, 311 [1957]). —Ma. (Rd 906)

2,2-Dimethoxy-propan als Trockenmittel für die Herstellung von Proben für die IR-Untersuchung empfiehlt D. S. Erley. Es eignet sich für Verbindungen, die schwach sauer oder in schwach saurem

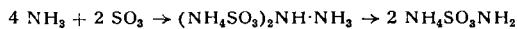
Medium, $p_H < 6$, beständig sind. Das im Überschuß anzuwendende Reagens gibt mit Wasser rasch und endotherm Methanol und



Aceton, die leicht, zusammen mit Reagens, entfernt werden. 2,2-Dimethoxy-propan, $K_p 76-82^\circ C$, Flammpunkt $-5^\circ C$, muß, da zu Zersetzung neigend, vorsichtig gehandhabt werden. (Analytic. Chem. 29, 1564 [1957]). —Ma. (Rd 908)

Die quantitative IR-spektrophotometrische Bestimmung von γ -Hexachlorcyclohexan („Lindan“) in Luft beschreiben P. E. Braid und J. LeBoeuf. Etwa 1,5 m³ der insektizid-haltigen Luft werden durch eine Al_2O_3 -Säule gepumpt (Geschwindigkeit 28 l/min). Anschließend wird mit heißem iso-Octan das Insektizid eluiert, der Extrakt eingeeckt und in einer 1 cm-IR-Analysenzelle überführt. Es wird die Absorption bei 685 cm^{-1} ($14,6 \mu$) gemessen und der „Lindan“-Gehalt aus Kurven, die man aus Standard-Präparaten erhält, ermittelt. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von Konzentrationen von 1—100 γ „Lindan“ in etwa 28 l Luft. (Analytic. Chem. 29, 1625 [1957]). —Gä. (Rd 921)

Die Darstellung von Ammonium-sulfamat, I, beschreibt Yukio Ito. Wasserfreies NH_3 reagiert mit trockenem SO_3 zu Ammonium-imidodisulfonat. Dieses wurde der Ammonolyse unterworfen. Experimentelle Bedingungen: Ammonolyse optimal bei $220-280^\circ C$



im Autoklaven bei $20-30$ atm NH_3 -Druck. Ausbeute an I 80 bis 90 %. Nebenprodukt: $(NH_4)_2SO_4$, 7—10 %. Von letztem und nicht umgesetztem Ausgangsmaterial wird I durch Extraktion mit flüss. NH_3 abgetrennt. Bei geringerem NH_3 -Druck und Temperaturen um $100^\circ C$ entsteht eine neue Additionsverbindung $(NH_4SO_3)_2NNH_4 \cdot NH_3$, die bei Normaldruck und -temperatur unbeständig ist. (Rep. Government chem. ind. Res. Inst., Tokyo 52, Nr. 8, 285 [1957]). —Gä. (Rd 925)

Dibromfluoren-Dermatitis. Bei der Herstellung von Dibromfluoren traten Erytheme an Armen, Gesicht und später auch an anderen Körperteilen auf. Nach drei bis vier Tagen bildeten sich bis Kinderfaust-große Blasen; Temperatur bis $40^\circ C$. Nach neun Tagen ließ die Erkrankung nach; sie war mit ACTH behandelt worden. Testproben an anderen Personen ergaben in 15—20 % positive Reaktion selbst bei Verdünnungen des Dibromfluorens von 1:1000. Lichteinwirkung erhöht den Prozentsatz. (Arch. Toxikologie 16, 365 [1957]). —Bo. (Rd 938)

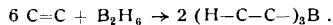
Über lösliche metallorganische Katalysatoren beim Niederdruck-Polyäthylen-Verfahren berichten G. Natta und Mitarbeiter. Aus Dicyclopentadienyl-titan-dichlorid und Aluminium-triäthyl entsteht ein kristalliner, isolierbarer Komplex $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$, der in Kohlenwasserstoffen löslich ist. Der Komplex polymerisiert Äthylen langsamer als die (heterogenen) Ziegler-Katalysatoren, doch werden bei niedriger Temperatur und Druck hohe Molgewichte erreicht. Zur Polymerisation ist es nicht notwendig, den Komplex vorher zur isolieren. Die Cyclopentadienyl-Gruppen am Ti nehmen an der Startreaktion nicht teil, dagegen treten Gruppen, die am Al sitzen (z. B. Phenyl) im Polymeren endständig gebunden auf (IR-Analyse). Da weiter $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ Äthylen nicht polymerisiert, wird angenommen, daß die Reaktion durch einen Bruch der Al—C-Bindung und nicht der Ti—C-Bindung gestartet wird. Auch für Ziegler-Katalysatoren sind nach Natta Komplexe mit metallorganischen Bindungen und mehr als einem Metall-Atom im Komplex anzunehmen. (J. Polymer Sci. 26, 120 [1957]). —Gä. (Rd 926)

Cis-trans-Isomerisation von Polybutadien kann durch energiereiche Strahlung herbeigeführt werden. Nach M. A. Golub läßt sich die cis-substituierte Doppelbindung von Polybutadien in Lösung in Gegenwart eines Sensibilisators (verschiedene organische Bromide, Disulfide) durch γ -Strahlung in die entsprechende trans-Form überführen. Im festen Zustand tritt keine Umwandlung ein. Die Isomerisation verläuft bis zu einem Gleichgewichtszustand von etwa 10 % cis- und 90 % trans-Form, der thermodynamisch bevorzugt scheint. Das gleiche Ergebnis wurde durch photosensibilisierte cis-trans-Isomerisation erreicht. Die Kinetik folgt dem Zeitgesetz I. Ordnung in Bezug auf den cis-Gehalt des Polymeren. Eine interessante Anwendung der Isomerisation ist die mögliche Verwendung des Systems als Dosimeter in der Radiations-Chemie. (Meeting Amer. Chem. Soc., Sept. 1957). —Se. (Rd 935)

Polystyrol-„Additives“, die die Vernetzung des Polymeren durch energiereiche Strahlung beeinflussen, beschrieb N. S. Marans. Polystyrol mit 3% p-Dijodbenzol wird mit 80% an Strahlungsdosis (Elektronenstrahlung) im gleichen Maße vernetzt wie reines Ausgangsmaterial mit der vollen Dosis. Andere dihalogen-substituierte Aromaten ähnlicher Art zeigen die gleiche Wirkung, während monohalogenierte Aromaten von geringerer Wirksamkeit sind oder den Prozeß sogar verzögern. Man nimmt an, daß der Effekt auf einer Vermehrung der Bildung von freien Radikalen oder einer speziellen chemischen Reaktion beruht. (Meeting Amer. Chem. Soc., Sept. 1957). —Se. (Rd 934)

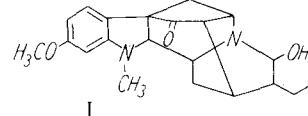
Die chromatographische Trennung von Hämproteinen aus Mitochondrien gelang *H. W. Shmukler, B. D. Polis, J. W. Wyeth und A. T. Zella*. Mitochondrien werden extrahiert und der Extrakt auf eine Ca-Phosphat-Säule gegeben. Verunreinigungen lassen sich mit 0,025 m Phosphatpuffer ($pH\ 6,0$) auswaschen, 0,1 m Phosphatpuffer eluiert Cytochrom b_5 , 0,25 molarer Puffer Katalase und eine noch nicht identifizierte Häm-Verbindung, 0,5 molarer Puffer Cytoehrom e. Die danach noch auf der Säule verbleibenden Flavoproteine können mit 1,0 m Phosphatpuffer eluiert werden. Durch Rechromatographie der Fraktionen kann ihre Reinheit erhöht werden. (Meeting Amer. chem. Soc. Sept. 1957). —Hg. (Rd 903)

Die Addition von Diboran an Olefine untersuchten H. C. Brown und B. C. Subba Rao. Während einfache aliphatische Olefine mit Diboran nur langsam bei höherer Temperatur reagieren, tritt die Bildung von Boran-Verbindungen in Gegenwart organischer Äther sehr leicht bereits bei Raumtemperatur ein (Ausbeute 90—95 %):



Die Umsetzung wurde z. B. mit Äthylen, Propylen, Hexen-(1), Hexen-(2), tert. Butyläthylen, 2.4.4-Trimethylpenten-(1), Cyclohexen, Styrol, 1.1-Diphenyläthylen ausgeführt. Trotz der hohen Reaktionsgeschwindigkeit weist die Hydroborierungsreaktion erhebliche Selektivität auf. Ein äquimolares Gemisch von Penten-(1) und -(2) bzw. Hexen-(1) und -(2) gibt mit einem Unterschub von Diboran Tri-n-pentyl-boran bzw. Tri-n-hexyl-boran. (J. org. Chemistry 22, 1136, 1137 [1957]). — Ma. (Rd 918)

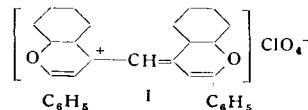
Über Isolierung und Konstitution von Vomalidin, einem neuen Rauwolfia-Alkaloid, berichten A. Hofmann und A. J. Frey. Aus dem Petroläther-Extrakt der Wurzeln von *R. vomitoria* Afz. wurden neben den bereits bekannten 8 Alkaloiden drei weitere isoliert, von denen eines mit Reserpilin identisch war. Ein weiteres, Vomalidin, $C_{21}H_{28}O_3N_2$, Fp. 242–243 °C, $[\alpha]_D^{20} + 318^\circ$ ($HCCl_3$), gehört nach dem UV-Spektrum dem Indolin-Typ an und besitzt



auf Grund des IR-Spektrums eine 5-Ringketon-Gruppierung und einen 1,2,4-trisubstituierten Benzolkern. Es ist strukturell nahe mit Ajmalidin verwandt und hat Konstitution I. (Helv. chim. Acta 40, 1866 [1957]). — Ma. (Rd 910)

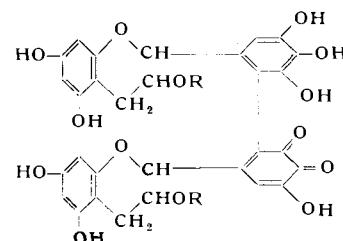
Sorbit wurde erstmals im Tierreich gefunden, und zwar in den Eiern der Seidenraupe während der Diapause¹). In diesem Stadium verschwindet das Glykogen weitgehend; es wird aber nach den Untersuchungen von *H. Chino* dabei nicht im Stoffwechsel als Energiequelle verwertet, sondern fast vollständig in Sorbit und Glycerin umgewandelt, wie u. a. papierchromatographisch nachgewiesen wurde. Außerdem ist der Prozeß reversibel. Denn bei künstlicher Unterbrechung der Diapause (z. B. durch Kälte-Behandlung) oder nachdem das natürliche Stadium der Diapause beendet ist, steigt der Glykogen-Gehalt laufend wieder an, schließlich fast auf den ursprünglichen Wert. Welche Bedeutung dieser Reaktion zukommt, ist noch unklar. (Nature [London] 180, 606 (1957)). —Mö. (Rd 931)

Symmetrische Flavyloxyanide wurden von *R. Wizinger und H. v. Tobel* dargestellt. Sie bilden sich bei der Kondensation von 2 Mol Flavylium-perchlorat mit Malonsäure und deren Vinylen-Homologen unter selbstständiger Dehydrierung und Decarbonylierung. So-



entsteht aus 2 Mol Flavyliumperchlorat und 1 Mol Malonsäure in Eisessig bei Zusatz von Natriumacetat als säurebindendes Mittel in kurzer Zeit (Bis-4-flaylo)-monomethin-cyaninperchlorat (I). (Helv. chim. Acta 40, 1305 [1957]. — Ost. (Rd 887)

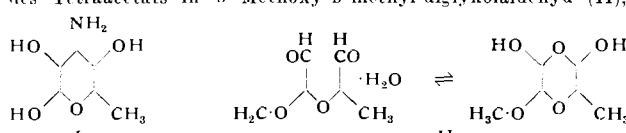
Die oxydative Kondensation von Flavanolen bei der Tee-Fermentation wurde von *E. A. H. Roberts* untersucht. Die enzymatischen Oxydationsprozesse beschränken sich wohl auf Epigallocatechin und sein Gallat. Nach Experimenten mit Tee-Oxydase werden



beim Prozeß Dimere gebildet; übereinstimmend mit diesem Befund befinden sich im fermentierten schwarzen Tee Polyphenole mit einem Mol.-Gew. von 600–700. (Chem. and Ind. 1957, 1355) — Ost. (Rd 886)

Selenomethionin, $\text{CH}_3\text{-Se-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CO}_2\text{H}$ (I) ist nach S. H. Mudd und G. L. Cantoni bei der biologischen Transmethylierung ebenso wirksam wie natürliches Methionin(II). Mit methionin-aktivierendem Enzym wird (I) sogar rascher in Adenosylmethionin umgewandelt als (II). (Nature [London] 180, 1052 [1957]). —Hg. (Rd 904)

Knochen aus Hühner-Embryonen wachsen in vitro. J. D. Biggers, M. Webb, R. C. Parker und G. M. Healy entfernten Knochen aus 6 Tage alten Hühnerembryonen und konnten bei der Inkubation in künstlichen Kulturmedien innerhalb von 10 Tagen eine Längenzunahme von 110—120% beobachten. Die Anwesenheit von 11 natürlichen Aminosäuren ist dafür erforderlich, 9 weitere sind nicht essentiell und können vom Knoehengewebe aus zugesetzter ^{14}C -Glucose synthetisiert werden. (Nature [London] 180, 825 [1957]). —Hg. (Rd 905)



Fp 99–102 °C, $[\alpha]_D^{23} + 131^\circ$ (Wasser). Hieraus ergibt sich für I die angeführte Konstitution mit σ -Konfiguration am C_5 -Atom.
J. Amer. chem. Soc. 79, 5076 [1957]. — Ma. (Rd 909)

Die Konstellation und das reaktive Verhalten der Disaccharide Maltose und Cellobiose untersuchte R. Bentley. Nach Reeves (1954) ist die Bildung α -1,4'-glucosidischer Bindungen mit Glucose der Konstellation C 1 schwierig. Für Amylose vermutete er daher Wannenform. Schon früher wurde das unterschiedliche Reaktionsvermögen anomerer Pyranosen mit Brom auf verschiedene Konstellation zurückgeführt. Diese Interpretation wurde jetzt auf Experimente mit Maltose und Cellobiose ausgedehnt. Strukturbetrachtungen zufolge müssen die 1,4'-Bindungen von beiden Seiten her äquatorial sein. Daraus wurde für die reduzierende Glucose-Einheit beider Disaccharide auf C 1-Konstellation geschlossen. Für die nichtreduzierenden Glucose-Einheiten in Maltose und Cellobiose wird aus Messungen der optischen Drehung von β -Methylmaltosid und β -Methylecellulosid in Standard-Kupferammonlösung auf C 1-Konstellation in Cellobiose und auf B 1- oder 3 B-Konstellation in Maltose geschlossen. Die Erniedrigung der optischen Drehung in Natriumhydroxyd (Reeves) bei β -Methylmaltosid, dagegen nicht bei β -Methylecellulosid, wurde bestätigt, und ein ähnlicher Effekt bei anderen Glykosiden beobachtet. (Meeting Amer. chem. Soc. Sept. 1957). — Sa. (Rd 898)

¹⁾ Kurz vorher schon in den Samenbläschen und im Foetalblut des Schafs; H. G. Hers, Biochem. J. 66, 30 P [1957].