

herangezogen. Als Bindeglied zwischen Massenspektrometer und Rechengerät wurden „analog-to-digital converters“ mit automatischer Lochvorrichtung entwickelt. Im Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam, ist seit einiger Zeit eine solche Kombination in Betrieb: Massenspektrometer — analog-to-digital-converter — Lochapparatur — elektrische Rechenmaschine. Theoretisch ist es möglich, mit dieser Kombination 15 min nach Anfang einer 20-Komponenten-Analyse die Ergebnisse in Maschinenschrift vor sich zu haben. Verschiedene Prüfungen der Analyse gibt die Rechenmaschine ebenfalls in Maschinenschrift. Beim Überschreiten bestimmter Toleranzen werden diese Prüfungen mit einer besonderen Markierung versehen, so daß sie bei der endgültigen „menschlichen“ Kontrolle sofort auffallen.

R. TAUBERT, Braunschweig: *Interferenzeffekt in der Massenspektrometer-Ionenquelle*.

Bei der quantitativen massenspektrometrischen Analyse wird angenommen, daß sich das Spektrum eines Gasgemisches durch lineare Superposition der Reinsubstanz-Spektren ergibt. Diese Voraussetzung ist nicht immer erfüllt. Alle Abweichungen von dieser linearen Superponierbarkeit werden unter dem Begriff „Interferenz“ zusammengefaßt. Bekannt ist die Tatsache, daß eine „Formierung“ des Heizfadens mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen einen eventuell vorhandenen Interferenzeffekt klein halten oder sogar zum Verschwinden bringen kann. Eine genauere Untersuchung zeigt, daß man mit dieser Behandlung des Heizfadens nur eine Ursache der Interferenz ausschaltet. Eine weitere Ursache wurde in der immer vorhandenen und bei gleichem Elektronenstrom noch von Gasart und Gasdruck im Ionisationsraum abhängigen Raumladung gefunden. Damit kann man auch die oft beobachteten Abweichungen von der zufordernden Proportionalität zwischen Gasdruck und Ionenstrom verstehen, die nunmehr als „Selbstinterferenz“ gedeutet werden können. Es zeigt sich, daß die Größe des Raumladungseffektes wesentlich vom Arbeitspunkt, d. h. von der Wahl der Betriebsspannungen der Ionenquelle abhängt. Durch geeignete Wahl des Arbeitspunktes kann der Raumladungseffekt praktisch zum Verschwinden gebracht werden.

[VB 20]

Max-Planck-Institut in Heidelberg

am 10. Februar 1958

M. EIGEN, Göttingen: *Protonenleitende Wasserstoffbrücken-Systeme und ihre Analogie zu elektronischen Halbleitern*.

Zwischen der Protonenleitung in Wasserstoffbrücken-Systemen und der Elektronenleitung in Halbleitern bestehen einige Analogien. Frühere Messungen der Geschwindigkeit sehr schnell verlaufender protolytischer Reaktionen¹⁾ mit Hilfe von Relaxationsverfahren deuten eine extrem hohe Beweglichkeit der Protonen in H-Brücken an. Diese Beweglichkeit konnte direkt in Eiskristallen (makroskopische H-Brückensysteme) gemessen werden. Die Protonenbeweglichkeit im Eis ist etwa 10⁸ mal größer als die anderer Ionen (z. B. F⁻, Li⁺). Sie ist dagegen nur um 1 bis 2 Größenordnungen kleiner als die Beweglichkeit von Elektronen in gewissen Metallen und Halbleitern. (Z. B. ist die kürzlich aus Hall-Effektmessungen bestimmte Beweglichkeit der im „Leitungsband“ befindlichen, „freien“ Elektronen in bestrahlten, F-zentrenhaltigen Alkalihalogenid-Kristallen etwa um den Faktor 50 größer als die Protonenbeweglichkeit im Eis.) Dieser Beweglichkeitsunterschied entspricht etwa der Wurzel aus dem Massenverhältnis Proton/Elektron. Für die OH⁻-Ionen ist eine Protonenersatzleitung anzunehmen. Durch Einbau von Protonen-Donatoren bzw. -Aczeptoren ins Eisgitter (z. B. HF, LiOH) läßt sich die Überschuß- bzw. Defekt-Protonenleitung direkt nachweisen. Eine Kombination aus solchen Systemen zeigt die bekannten Eigenschaften eines p-n-Gleichrichters. Geeignete Ohmsche Kontakte lassen sich durch Ionen austauschermembranen verwirklichen. In den mit immobilisierten Hydratwasser angefüllten (engen) Poren von Protein-Membranen sollten ähnliche Verhältnisse wie im Eis herrschen. Derartige Erscheinungen in H-Brückensystemen — im Zusammenhang mit den diskutierten schnell verlaufenden Ionenreaktionen — sollten für biologische Leitungsvorgänge von Bedeutung sein. Einige in diesem Zusammenhang wichtige Mechanismen schneller Reaktionen, die sich mit Hilfe der genannten Methode aufklären ließen, wurden diskutiert. [VB 21]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 757 [1957].

Rundschau

Balneologische Isotopenuntersuchungen mit Hilfe von Na₂³⁵SO₄ von Ruth Lotmar zeigten, daß die Kaninchenhaut anorganisch gebundenen Schwefel aus wässriger Lösung resorbieren kann (im 1 h-Versuch rd. 2,5–3,5 % des angebotenen Materials. Beim Menschen ist die Resorption 30 mal schwächer). Der Überschuß wird im Laufe weniger Tage im Harn wieder ausgeschieden. Der verwertete Anteil kann vor allem in Form von Mucopolysacchariden (Chondroitinschwefelsäure) nachgewiesen werden und unterliegt dem normalen Austausch. Beim Menschen soll, ähnlich wie beim Versuchstier, die Nachresorption auf einen Tag beschränkt sein. Wiederholtes Schwefel-Angebot läßt das Resorptionsvermögen absinken. Mit radioaktivem Sulfat als Testsubstanz wurde eine gewisse Ionen-Wanderung aus der Blutbahn und den Gewebesäften durch die Haut bewiesen. Der Austausch des Schwefels (vermutlich auch anderer austauschbarer Stoffe) sowie die Permeabilität der Haut sind meteorotrop beeinflußbar. Ein Säuregrad des Badewassers bis pH 2 hemmt die Ionenwanderung, dagegen wird sie bei Benetzung mit einem Sorbens (Heilmoore, pulverisierte Tierkohle) dadurch erhöht, daß das Diffusionsgefälle weitgehend aufrecht erhalten wird. (Dtsh. med. Wschr. 83, 218 [1958]). — Ha. (Rd 57)

Tüpfelproben mit Hilfe von Cellophan-Membranen auszuführen schlägt B. Camber vor. Man läßt die Farbflecken sich nicht etwa auf Filterpapier entwickeln, sondern verfährt z. B. für den Nachweis von Carbonyl-Verbindungen wie folgt: Über ein Reagensglas, in dem sich die (flüchtige) Verbindung befindet, wird ein mit wässriger Essigsäure befeuchtetes Cellophanpapier gebunden. Außen bringt man sodann einen Tropfen der Reagenslösung, etwa ein Hydrazin-Derivat, auf, das dann durch die Cellophanmembrane diffundiert und innen mit dem Dampf der Carbonyl-Verbindung den Farbfleck erzeugt. Störungen durch nichtflüchtige Carbonyl-Verbindungen sind so ausgeschlossen. Um diese nachzuweisen dreht man das Reagensglas vorher einfach um und benetzt so die Innenseite der Membran; danach verfährt man wie vorher. Dieses Verfahren ist weitgehend zu verallgemeinern. (Nature [London] 181, 124 [1958]). — GÄ. (Rd 59)

Natriumgoldazid hat G. D. Rogers durch Umsetzung von Goldchlorid mit trockenem Natriumazid in Äther erhalten. Bei der Reaktion zeigt sich ein Farbumschlag von hellem Gelb zu tieferem Braun. Man gibt noch einmal frisches Natriumazid zu, läßt über

Nacht stehen, filtriert und verdunstet den Diäthyläther bei Raumtemperatur. Die Verbindung scheidet sich in orangefarbenen Nadeln ab, wird mit kleinen Mengen Natrium-getrocknetem Äther gewaschen und evtl. noch einmal aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die Kristalle zersetzen sich im Licht und sind in Wasser außerordentlich löslich, unlöslich aber in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Bei allen Reaktionen ist äußerste Vorsicht geboten (Explosionsgefahr). Meßbare Zersetzung der Substanz tritt bei 90 °C ein, und explosionsartig wird der Zerfall bei rund 130 °C. Wässrige Lösungen sind instabil und zerfallen im Licht in drei bis vier Tagen, wobei sich blaues, kolloidales Gold ausscheidet. (J. inorg. nucl. Chemistry 5, 339 [1958]). — Bo. (Rd 72)

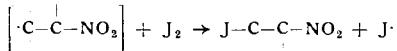
Die Katalysatoren vom Ziegler-Typ sollen nach G. Natta und Mitarb. bimetallische Komplexe sein. Natta konnte bereits 1957 einen löslichen, kristallisierenden Komplex, der Titan und Aluminium enthielt und die Äthylen-Polymerisation katalysierte, erhalten. Kristallstrukturuntersuchungen des Komplexes (C₂H₅)₂TiCl₂Al(C₂H₅)₂ bestätigten diese Vermutung und gaben gleichzeitig einen interessanten Beitrag zur Chemie der Cyclopentadienyle (Ferrocene). (J. Amer. chem. Soc. 80, 755 [1958]). — Bo. (Rd 73)

Die Erhöhung des Reaktionsvermögens fester Stoffe durch mechanische Behandlung untersuchten G. Næser und W. Scholz. Sie fanden, daß durch mehrfaches Walzen feiner Pulver deren Sinter-temperatur um 100–200 °C (gebrannter Dolomit, Quarzmehl) herabgesetzt wird. Schwermetalloxyde (Eisen-, Nickel-, Molybdän-, Wolfram-, Kupferoxyd) lassen sich bei um 40–150 °C niedrigeren Temperaturen reduzieren. Kalkspat, Flußpat und Eisenoxyd werden stark hygroskopisch. Beim Walzen von Fe₂O₃-, CaCO₃- und MoO₃-Pulver treten heftige Explosionen auf, deren Ursache nicht geklärt werden konnte. Die Effekte werden durch auch im Röntgenbild nachweisbare Gitterveränderungen und eine damit verbundene Energieaufnahme von bis zu 4 kcal/mol deutet. (Kolloid-Z. 156, 1 [1958]). — Hg. (Rd 68)

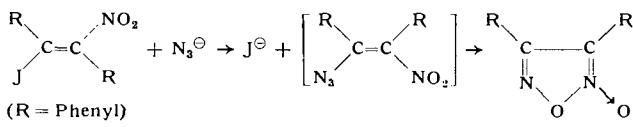
Aminosäuren in Anthrazit, dessen Alter auf rd. 250 Mio. Jahre geschätzt wird, fanden F. Heijkenskjöld und H. Möllerberg, und zwar Asparaginsäure, Glutaminsäure und Glycin, in Mengen von insgesamt etwa 1 %. Der Anthrazit wurde dazu gesäubert, fein pulverisiert; dann wurden 100mg-Proben mit 6n HCl bei 100 °C

24h hydrolysiert, die HCl entfernt, mit Wasser aufgenommen, und zweidimensional papierchromatographiert (Phenol und Collidin/Wasser). Die halbquantitative Aminosäure-Bestimmung zeigte ein Verhältnis von etwa 12% Asparaginsäure, 40% Glutaminsäure und 48% Glycin. Hiermit ist ein weiterer Beweis für die lange „Lebensdauer“ von Aminosäuren erbracht, insbesondere scheinen diese drei Aminosäuren die stabilsten zu sein, wie auch anderweitige Befunde zeigen¹. (Nature [London] 181, 334 [1958]). — Gā. (Rd 58)

Addition von N₂O₄ und Jod an Olefine und Acetylene folgt nicht einem ionischen (heterolytischen; NO₂⁺, NO₂⁻), sondern einem radikalischen Mechanismus, wie T. E. Stevens und W. D. Emmons fanden. Es bilden sich fast ausschließlich β-Nitro-alkyljodide nach:



Dadurch erklärt es sich, daß andere Additionsprodukte wie Dinitroalkane, Nitro-nitrite, Nitroalkohole, Nitro-nitrate usw. nicht gefunden werden. Dehydrohalogenierung der Additionsprodukte führt bequem zu α-Nitro-olefinen. Addition an die 3-fach-Bindung, z. B. Tolan, ergibt (hauptsächlich) trans-α-Nitro-α'-jodstilben und (wenig) cis-Isomeres, während aus Phenylacetylen nur das trans-Isomere entsteht. Die Nitro-jodolefine lassen sich nucleophil substituieren, z. B. wird α-Nitro-α'-jodstilben mit NaN₃ in Diphenylfuroxan umgewandelt:



(J. Amer. chem. Soc. 80, 338 [1958]). — Gā. (Rd 60)

Die Radiolyse von flüssigem Benzol durch ⁶⁰Co-γ-Strahlen untersuchten S. Gordon, A. R. van Dyken und T. F. Doumani. Nach Bestrahlung unter O₂-Ausschluß konnten in der C₁₂-Fraktion Biphenyl, Phenyl-cyclohexadien, Phenyl-cyclohexan, in der C₁₂-Fraktion hydrierte Terphenyle und ferner höhermolekulare Produkte nachgewiesen werden. Cyclische Verbindungen mit nicht-cyclischen Substituenten wurden nicht gefunden. (J. physic. Chem. 62, 20 [1958]). — Ma. (Rd 65)

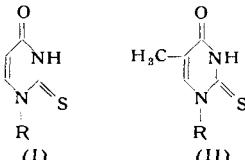
Die Umwandlung von festem weißem Phenolphthalein in eine rote Form beobachteten H. A. Larsen und H. G. Drickamer bei plastischer Deformierung durch Scherkräfte (gegenläufige Drehung zweier Kolben) und bei Drucken von 20000–50000 atm. Die Änderung entspricht der Reaktion von NaOH mit Phenolphthalein (Lacton → Salzform), wobei ein Proton die Stellung des Alkalimetalls einnimmt. Die rote Form wird beim Lösen wieder farblos. Anscheinend übt die plastische Deformierung einen starken Effekt auf die H-Bindungen, die in der Kristallstruktur anzunehmen sind, aus. (J. physic. Chem. 62, 119 [1958]). — Ma. (Rd 64)

Eine verbesserte Trennung der Cyclodextrine, die auch das γ-Dextrin erfaßt, beschreiben F. Cramer und F. M. Henglein. Aus der mit Macerans-Enzym abgebauten Stärkelösung werden die gesamten Cyclodextrine mit einem Gemisch von Tetrachloräthylen und Tetrachloräthan gefällt. Wiederauflösung durch Wasserdampfdestillation. β- und γ-Dextrin werden gemeinsam mit p-Cymol abgetrennt und aus der Mutterlauge das α-Dextrin durch Fällung mit Cyclohexan isoliert. Nach Auflösen der β,γ-Fraktion durch Wasserdampfdestillation wird das β-Dextrin mit Fluorbenzol ausgefällt und aus der Mutterlauge das γ-Dextrin mit Anthracen isoliert. Da die Bildung der Einschlußverbindungen sehr spezifisch verläuft, fallen die Cyclodextrine sehr rein an. (Chem. Ber. 91, 308 [1958]). — Di. (Rd 81)

Eine neue Synthese für 2-Thio-uracile und 2-Thio-thymine fanden G. Shaw und R. N. Warrener. Äthyl-β-äthoxy-acrylat gibt bei der Hydrolyse die entspr. Säure, deren trockenes Na-Salz mit Thionylchlorid in guter Ausbeute das Säurechlorid liefert, welches in Acetonitril mit Kaliumthiocyanat in guter Ausbeute zum Isothiocyanat umgesetzt werden kann. Dieses bildet mit Ammoniak, Methylamin, Anilin und Phenylhydrazin quantitativ Acyl-thioharnstoffe und Thiosemicarbazide. Aus den Thioharnstoffen bekommt man mit warmer NaOH-Lösung leicht die 2-Thiouracile (I). Addition von Brom an Methyl-α-methacrylat und anschließende Reaktion des entstandenen Methyl-α,β-dibrom-methacrylates mit heißer methanolischer NaOH-Lösung liefert eine Mischung von

¹⁾ H. C. Ezra u. S. F. Cook, Science [Washington] 126, 80 [1957]. — Aminosäuren in Meeresboden-Sedimenten vgl. diese Ztschr. 69, 242 [1957]. — Aminosäuren in Fossilien vgl. Nachr. Chem. u. Techn. 3, 25 [1955].

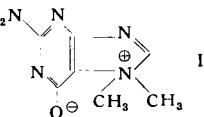
β,β-Dimethoxy-α-methylpropionat und β-Methoxy-α-methylacrylat, die bei Destillation über NaHSO₄ in guter Ausbeute den zuletzt erwähnten Ester geben. Dieser wurde über Chlorid in das



Isothiocyanat überführt, das mit Ammoniak, Methylamin, Anilin und Phenylhydrazin reagiert und dann mit warmer NaOH-Lösung weiter in guter Ausbeute in die 2-Thiothymine überführt werden kann. (J. chem. Soc. [London] 1958, 153). — Ost. (Rd 74)

Die Polymerisation von Ribonucleotiden auf chemischem Wege gelang A. M. Michelson. Die 2'- oder 3'-Mononucleotide werden mit Tetraphenyl-pyrophosphat oder Dibenzyl-phosphorsäurechlorid in die cyclischen 2',3'-Phosphate überführt, die sich mit einem weiteren Mol Tetraphenyl-pyrophosphat zu Ketten von bis zu 10 Nucleotid-Einheiten Länge polymerisieren lassen. Die erhaltenen Oligo-nucleotide unterscheiden sich von den in der Natur vorkommenden Nucleinsäuren, indem nur die Hälfte der Nucleotide durch 3',5'-Bindungen verknüpft ist, der Rest durch 2',5'-Bindung. (Nature [London] 181, 303 [1958]). — Hg. (Rd 67)

Herbipolin ist eine neue tierische Purinbase, die von D. Ackermann und P. H. List aus Riesenkieleschwamm isoliert wurde. Ihre Struktur konnte als 7,7-Dimethyl-2-amino-6-hydroxypyrimidin (I)



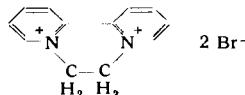
ermittelt werden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 309, 286 [1957]). — Hg. (Rd 66)

Die gluconeogenetische Wirkung von Cortison und Hydrocortison (Erhöhung des Blutzuckers und des Leberglyogens) beruht nach F. Rosen, N. R. Roberts, L. E. Budnick und C. A. Nichol auf der Aktivierung der Reaktion

Alanin + α-Ketoglutaräure = Glutaminsäure + Brenztraubensäure katalysierenden Enzyms. Von der Brenztraubensäure aus folgt dann der Aufbau der Kohlenhydrate. In Rattenleber wurde nach Injektion von Hydrocortison eine Zunahme der Enzymaktivität auf das 500-fache gefunden. (Science [Washington] 127, 287 [1958]). — Hg. (Rd 69)

Die Übertragung von Erbmerkmalen durch Injektion von Desoxyribonucleinsäure bei Enten wollen J. Benoit, P. LeRoy, C. und R. Vendrely beobachtet haben. 12 Enten (8 Tage alt) einer Rasse (I) mit orange-gelbem Schnabel wurde Desoxy-ribonucleinsäure aus Blut oder Testes einer zweiten Rasse (II) mit schwarz-grünem Schnabel injiziert. 9 Tiere entwickelten die für die Rasse (II) charakteristische Schnabelfarbe, und diese blieb bei 73% ihrer Nachkommen erhalten. 24 nicht injizierte Kontrolltiere zeigten in derselben Zeit keine Veränderungen. (C. R. Acad. Sci. Paris 214, 2320 [1957]). — Hg. (Rd 70)

1,1'-Äthilen-2,2'-dipyridinium-dibromid, ein neues Herbicid, beschreiben R. C. Brian, R. F. Homer, J. Stubbs und R. L. Jones. Es wird durch Quaternierung von 2,2'-Dipyridyl mit Äthylendibromid erhalten; C₁₂H₁₂Br₂N₂, blaßgelbes Monohydrat, Fp 320 °C, λ_{max} 308,3 μμ (Alkohol). Besprühen mit wässrigen Lösungen (0,5 lb/acre) tötet



Weizen, Zuckerrüben, weißen Senf, Rotklee, Ringelblume und Klebkraut vollständig ab. Das Herbicid ist auch gegen Unkräuter, selbst gegen Vogelmire, Kreuzkraut, Ehrenpreis, russische Distel, Fetthennen, schwarzen Nachtschatten, Brennessel, usw., gut wirksam. Getreidepflanzen, besonders Hafer, werden allgemein weniger geschädigt. Die Wirkung hat systemischen Charakter. (Nature [London] 181, 446 [1958]). — Ma. (Rd 63)

Einen Mikro-Homogenisator, mit dem sich 2,5 bis 7 ml Material unter Ausschluß einer Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche homogenisieren lassen, beschreibt H. A. Went. Das Gerät wird aus einem mit dem zu zerkleinernden Gut gefüllten Gefäß und einem Stopfen, durch den in einer Nylonführung zwei rotierende Messer laufen, zusammengesetzt, wobei durch eine kleine nachher verschließbare Öffnung alle Luft verdrängt wird. (Biochim. Biophys. Acta 27, 165 [1958]). — Hg. (Rd 75)