

Künstliche Diamanten enthalten Nickel zu etwa 0,2 % fanden *H. J. Grenville-Wells* und *K. Lonsdale* bei der Untersuchung von Exemplaren der General Electric Co. Da die Gitterkonstante des Ni der von Diamant sehr ähnlich ist, nehmen sie an, daß es als Induktor für die Kristallisation des Kohlenstoffs im Diamantgitter dient. (Nature [London] 181, 758 [1958]). — Hg. (Rd 132)

Ein neues Filter für die Hg-Emissionslinie 4358 Å schlagen *A. Burawoy* und *A. G. Roach* vor. Sie verwenden eine Äthanol-Toluol-Lösung mit 0,0125 % Krystallviolett-perchlorat und 0,02 % 9,10-Dibromanthraeen. In 1 cm Dicke hat diese die folgenden Durchlässigkeit: 5790 Å: < 10^{-14} %, 5461 Å: < 10^{-10} %, 4358 Å: 81 %, 4047 Å: < 10^{-4} % und ist damit allen Filterstoffen überlegen. In abgeschlossenen Zellen ist die Lösung lichtbeständig. (Nature [London] 181, 762 [1958]). — Hg. (Rd 133)

Pyroceram® ist ein Spezialglas der Corning Glass Works (USA). Es enthält Kristallisationskeime, die durch thermische Nachbehandlung des zunächst durchsichtigen Glases dieses in eine keramischen Massen ähnliche Form überführen. Pyroceram zeichnet sich durch hervorragende thermische (es ist z. B. wie Quarzglas abschreckbar), elektrische und mechanische (es ritzt Stahl, ist leichter als Al) Eigenschaften aus. Pyroceram läßt sich wie Glas blasen, ziehen, pressen, gießen. Es wurde mit Erfolg in Raketen spitzen verwendet. Laboratoriumsgeräte wie Becher, Destillier- und Erlenmeyerkolben, Abdampfischalen, ferner Pumpenteile, Kugeln für Kugellager usw. können hergestellt werden. Verwendung in Luftkompressoren, Bremsschuhlen, Düsen, Ultraschallflugkörpern usw. ist geplant. Ausdehnungskoeffizient: $7-20 \cdot 10^{-7}$, Wärmeleitfähigkeitskoeffizient: 0,0047–0,0087. Dielektrizitätskonstante 5,6–6,8. Erweichungspunkt $\sim 1250^\circ\text{C}$. (Corning Glass Works Progress Report No. 2). — Gä. (Rd 143)

Das Schmelzdiagramm von Titanoxyden ($\text{TiO}_{1,46}$ bis TiO_2) bestimmte *W. Littke* mit Hilfe eines Sonnenofens. Zur Messung wurden Präfstifte aus den Oxyden in einem Kolben mit dosierbarem Gasdruck in den Brennpunkt eines sphärischen Spiegels gebracht (bis 3000°C). Reines TiO_2 wurde durch Umkristallisieren von K_2TiF_6 , wiederholtes Hydrolysieren und anschließend Glühen bei 1000°C erhalten. Ti_2O_3 entstand entgegen früheren Mitteilungen rein durch 60-stündige Reduktion von TiO_2 mit Wasserstoff bei etwa 1500°C . Die Zwischenoxyde $\text{TiO}_{1,45}$ – TiO_2 wurden durch homogenes Vermischen der beiden Oxyde gewonnen. Da Titandioxyd bei höheren Temperaturen O_2 absappt, wurde unter Sauerstoff gemessen. Für TiO_2 wurde ein Dissoziationsdruck von 600 Torr ermittelt, darüber betrug der Fp $1870 \pm 15^\circ\text{C}$. Bei geringeren O_2 -Drucken entstanden blaue, sauerstoff-ärmere Schmelzen mit niedrigerem Fp . Die übrigen Oxyde wurden unter Argon geschmolzen. $\text{Fp } \text{Ti}_2\text{O}_3 = 1820 \pm 15^\circ\text{C}$; das Eutektikum liegt bei der Zusammensetzung $\text{TiO}_{1,72}$ ($1655 \pm 15^\circ\text{C}$). Nach röntgenographischen und polarisationsmikroskopischen Messungen liegt im Dissoziationsgebiet ($\text{Ti}_{1,975}$ – TiO_2) ein mehr oder minder verzerrtes Rutilgitter vor. (Diplomarbeit *W. Littke*, Freiburg 1957.) — Eb. (Rd 130)

Die physikalischen Eigenschaften des langlebigen $^{254}\text{Einsteiniums}$ untersuchten *R. P. Schuman*, *T. A. Eastwood*, *H. G. Jackson* und *J. D. Butler*. ^{254}E existiert in zwei isomeren Zuständen, von denen der kurzlebige innerhalb von 39 h unter β -Strahlung in ^{254}Fm übergeht. Das langlebige ^{254}E liefert unter α -Strahlung ^{250}Bk , seine Halbwertszeit beträgt 480 ± 70 Tage, der Wirkungsquerschnitt für Neutronen weniger als 40 barn. (J. inorg. nucl. Chemistry 6, 1 [1958]). — Eb. (Rd 131)

Vier Methoden zur Bestimmung von Kohlendioxyd in festen Brennstoffen prüften *P. O. Krumm* und *K. Svanks*: a) Gravimetrisch, b) Titrimetrisch, c) Volumetrisch, d) Manometrisch. Solche Bestimmungen sind von Interesse, wo mineralische Brennstoffe (Kohle, Ölschiefer) Carbonate enthalten. Die Bestimmungen wurden unter üblichen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt (Ausschluß von CO_2 usw.). Die Proben werden mit HCl in geschlossener Apparatur zersetzt, entwickeltes CO_2 wird nach a) im Absorptionsröhren (Ascarite, MgClO_4) aufgefangen und ausgewogen, nach b) in überschüssiger 0,1n $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung aufgefangen, deren Überschuss nach beendeter Reaktion zurücktitriert (Phenolphthalein) wird. Nach c) wird CO_2 über Hg aufgefangen, das Volumen gemessen, anschließend CO_2 durch KOH absorbiert und das Restvolumen gemessen. d) Die Druckzunahme durch entwickelte CO_2 wird in einem kalibrierten System von konst. Volumen manometrisch gemessen. Ein Vergleich der 4 Methoden zeigte, daß die gravimetrische Bestimmung den übrigen überlegen ist, sowohl in Bezug auf

Genauigkeit als auch auf Schnelligkeit der Ausführung. Methode b) gibt nur genaue Resultate bei CO_2 -Mengen unter etwa 6 bis 10 mg, während die CO_2 -Werte nach c) i. a. zu niedrig ausfallen. Die manometrische Bestimmung ist zuverlässig, jedoch zeitraubend. (ASTM Bulletin No. 227, S. 51, Jan. 1958). — Gä. (Rd 138)

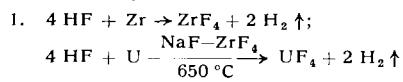
^{140}Ba in Nahrungsmitteln. ^{140}Ba (Halbwertszeit 12,8 Tage) und das Tochterprodukt ^{140}La (Halbwertszeit 40,2 h) haben biochemisch eine gewisse Ähnlichkeit. Nach *E. C. Anderson* und Mitarb. ist ^{140}Ba wegen der kürzeren Halbwertszeit und der geringeren Aufnahme in Organismen wesentlich weniger gefährlich als ^{90}Sr . In Neu-Mexiko wurde 1956 in einigen Tieren (Hirsche, Kühe) ^{140}Ba im Betrage von 6 % der höchstzulässigen Dosis für die Gesamtbevölkerung gefunden. In handelsüblichem Rindfleisch war dagegen nichts nachzuweisen. An anderen Stellen der USA wurde ^{140}Ba in Milch festgestellt, wobei Werte von $6 \cdot 10^{-11}$ bis $2 \cdot 10^{-9}$ Curie pro Liter beobachtet wurden. Die höchstzulässige Konzentration für Dauerzufuhr durch Trinkwasser beträgt $3 \cdot 10^{-7}$ C/l. Für zwei Orte sind die Meßdaten von Mai bis August 1957 graphisch dargestellt worden. Daraus geht die starke Abhängigkeit von der zeitlichen Folge der Bombenversuche deutlich hervor. Untersuchungen über das Vorkommen von ^{140}Ba im menschlichen Organismus verliefen bisher negativ. (Science [Washington] 127, 283 [1958]). — Sn. (Rd 157)

Die α -Strahlungsaktivität des Menschen untersuchten *R. C. Turner* und Mitarbeiter. Zur Feststellung der normalen Radioaktivität im menschlichen Organismus wurden Oberarm- bzw. Oberschenkelknochen von 60 Personen untersucht. Die Absolutwerte schwanken zwischen weniger als 10^{-13} und nahezu 10^{-12} Curie pro g Knochenasche. Bei togeborenen Kindern lag die α -Aktivität mit $4,5 \cdot 10^{-13}$ C/g unerwartet hoch. Sonst spielten Altersunterschiede keine Rolle. Die mittlere α -Aktivität von Milch betrug in London $3,1 \cdot 10^{-13}$ Curie α -Aktivität pro g Asche. Für zwei Proben Muttermilch wurde $7,9$ bzw. $3,1 \cdot 10^{-13}$ C/g gefunden. In Knochen von 18 Kühen wurden im Mittel $3 \cdot 10^{-12}$ Curie α -Aktivität pro g Asche festgestellt, bei 5 Schafen Werte zwischen 2 und $6 \cdot 10^{-12}$. Getreideprodukte weisen mit $6 \cdot 10^{-13}$ C/g die weitaus höchste α -Aktivität auf, besonders solche, bei denen das volle Weizenkorn verarbeitet wird. Mehl liegt in der Aktivität etwas niedriger. Von tierischen Produkten wurde nur in Leber und Nieren eine höhere α -Aktivität von etwas über $1 \cdot 10^{-13}$ C/g gefunden, während sonstiges Fleisch sowie Fisch Werte bei $1 \cdot 10^{-14}$ C/g und darunter lieferte. Ähnlich niedrige Werte ergaben sich auch für Gemüse und Obst. Um die Aufnahme im menschlichen Organismus zu überprüfen, wurden die gesamte Nahrung eines 4jährigen Jungen sowie seine Exkremente einen Monat lang auf α -Aktivität untersucht. Die Gesamtaufnahme in dieser Zeit betrug $3 \cdot 10^{-10}$ Curie, die fäkale Ausscheidung 20 % weniger. Die Aufnahme aktiver Stoffe über die Nahrung ist also viel höher als die über Milch und Wasser. Die Ausscheidung erfolgt durchweg innerhalb 48 h, wie die Änderungen der Exkrementaktivität im Anschluß an Änderungen der Nahrungsaktivität zeigten. Die Abscheidung durch den Urin wurde auf etwa 10 % der fäkalen Ausscheidung geschätzt. Die Menge der im Körper verbleibenden Aktivität dürfte höchstens 10 % der aufgenommenen betragen. Die großen Verschiedenheiten in den α -Aktivitäten der Nahrungsmittel machen die Streuung der Werte, die an menschlichen Knochen gemessen wurden, verständlich. (Nature [London] 181, 518 [1958]). — Sn. (Rd 156)

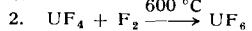
Einen Kohlenstoff-Isotopen-Effekt beobachteten *J. L. Rabino-witz*, *J. S. Lafair*, *H. D. Strauss* und *H. C. Allen* bei der enzymatischen Oxydation von Formiat zu CO_2 . $\text{H}^{12}\text{CO}_2\text{H}$ (I) wird rascher oxydiert als $\text{H}^{14}\text{CO}_2\text{H}$ (II). Die vom Mischungsverhältnis I:II unabhängigen Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten betragen $k^{12}\text{C} = 1,51 \cdot 10^{-3}$, $k^{14}\text{C} = 1,19 \cdot 10^{-3}$. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 27, 544 [1958]). — Hg. (Rd 135)

Verfahren zur Bestimmung von Mikrogramm- und Submikrogramm-Mengen Bor werden von *G. S. Spicer* und *J. D. H. Strickland* beschrieben. Es werden drei Methoden angegeben, die für verschiedene Bereiche geeignet sind: 1. 2–15 μg Bor, 2. 0,5–4 μg Bor und 3. 0,01–0,2 μg Bor. Bei den Verfahren für die Bereiche 1. und 2. wird mit einer wasserhaltigen alkoholischen Lösung von Oxalsäure, Salzsäure und Curcuma, bei dem Verfahren für den Bereich 3. mit einer wäßrig-acetonischen Curcuma-Lösung, Essigsäure sowie Perchlorsäure und Essigsäureanhydrid enthaltendem o-Chlorophenol als Reagens gearbeitet. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die Verfahren gestatten eine ungewöhnlich genaue und im Fall 3. auch besonders empfindliche Bestimmung des Bors. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 18, 231 [1958]). — Bd. (Rd 151)

Ein Verfahren und eine Versuchsanlage zur U-Wiedergewinnung aus verbrauchten Kernreaktor-Brennstoffelementen vom U-Zr-Typ beschreibt *R. P. Milford*. Das Verfahren beruht auf der Verflüchtigung von U als UF_6 nach der Reaktionsfolge:



(Lösen der Elemente mit wasserfreier HF in einer NaF-ZrF_4 -Schmelze),



(Bildung und Verflüchtigung von UF_6 aus der Salzschmelze durch Kontakt mit F_2 -Überschüß bei 600°C). UF_6 wird an NaF bei 100°C absorbiert (Bildung des Komplexes $UF_6 \cdot 3\text{NaF}$), mit F_2 bei $100-400^\circ \text{C}$ desorbiert und in Kältefallen aufgefangen. (Ind. Engng. Chem. 50, 187 [1958]). — Ma. (Rd 129)

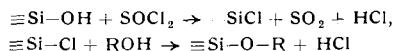
Nicht gebundenen Sauerstoff in Zirkonium bestimmen *L. Silverman* und *W. Bradshaw*. Beim Lösen von metallischem Zirkonium in Flüsssäure verbleibt der als ZrO_2 gebundene Sauerstoff als Zirkoniumoxyd-Niederschlag oder als Zirkonylsalz in der flüsssauren Lösung zurück, während adsorbiert oder gelöster Sauerstoff entweichen. Das Lösen geschieht in einer besonderen Apparatur. Der freigesetzte Sauerstoff wird dann in alkalischer $\text{Mn}(\text{II})$ -salz-Lösung absorbiert. Die Sauerstoff-Bestimmung erfolgt durch photometrische Messung der aus KJ nach Ansäubern mit Salzsäure freiemachten Jod-Menge. Die bei verschiedenen Proben gefundenen Gehalte an nicht gebundenem Sauerstoff erfolgt um 0,1 Gew.%. Auf die häufig ungleichmäßige Verteilung des nicht gebundenen Sauerstoffs im Metall und die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten beim Ziehen eines Durchschnittsmusters wird hingewiesen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 18, 253 [1958]). — Bd. (Rd 152)

Die Bestimmung des Zinks neben Kupfer mit „Zinecon“ ist nach *Robert H. Maier* dadurch möglich, daß Kupfer durch Cyanoacetamid maskiert wird. Die bis zu $50 \mu\text{g}$ Zink und daneben bis zu $100 \mu\text{g}$ Kupfer enthaltende Probelösung wird auf $\text{pH} 9,4$ eingestellt, mit etwa 40 mg festem Cyanoacetamid versetzt und nach Zusatz von 1 ml „Zinecon“-Reagenslösung (0,13 g 2-Carboxy-2'-oxy-5'-sulfoformazylbenzol werden mit 2 ml 1 n NaOH und Wasser zu 100 ml gelöst) auf 50 ml aufgefüllt. Man mißt die Extinktion bei 620 m μ . Eisen und Mangan werden durch Cyanoacetamid nicht maskiert. Auf die Möglichkeit, das Kupfer bei der Bestimmung des Zinks mit anderen Reagentien ebenfalls mit Cyanoacetamid zu maskieren wird hingewiesen, desgleichen darauf, daß Cyanoacetamid auch zur Maskierung anderer Ionen in Betracht kommen kann. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 18, 321 [1958]). — Bd. (Rd 150)

Ein Verfahren zur Schnellbestimmung von Alkalihydrogen-carbonaten in Gegenwart von Alkalicarbonaten ist von *L. Szekeres* und *E. Bakács-Polgár* beschrieben worden. Es liefert befriedigende Werte, solange die molare Konzentration der Carbonate bis zu höchstens zwei Drittel der molaren Konzentration der Hydrogen-carbonate beträgt. Man setzt der Probelösung von 5 ml etwa 1 g KCl oder NaCl zu und fällt dann die Carbonate durch Zugeben von BaCl_2 -Lösung im Überschuß. Dieser Überschuß ist so zu bemessen, daß je 5 ml Lösung etwa 0,3 g BaCl_2 gelöst bleiben. Ohne den Niederschlag abzufiltrieren wird dann mit 0,1 n NaOH -Maßlösung bis zur Rosafärbung von Phenolphthalein titriert. Die NaOH -Maßlösung wird entspr. einer anderen Arbeit der gleichen Verfasser¹⁾ durch Titration mit ZnCl_2 -Lösung eingestellt, dabei wird ein etwa vorhandener Carbonat-Gehalt der Natronlauge nicht mit erfaßt. (Z. analyt. Chem. 159, 414 [1958]). — Bd. (Rd 149)

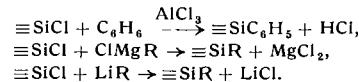
Hydroxylammonium-fluorborat erhielten *A. Engelbrecht* und *E. Nachbaur*. Die Verbindung $(\text{NH}_3\text{OH})\text{BF}_4$, Fp 45–60 °C, wird durch Einleiten von BF_3 in eine absolut wasserfreie alkoholische Lösung von NH_3OH unter Eiskühlung bis zur Sättigung und Fällen mit Benzol erhalten. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Die Verbindung ist extrem hygrokopisch, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Äther und Benzol. Wäßrige Lösungen sind auch in der Siedehitze beständig. Die Substanz gibt die Reduktionsreaktionen des Hydroxylammonium-Kations und wird durch Nitron gefällt. (Mh. Chem. 89, 165 [1958]). — Ma. (Rd 115)

Organische Derivate von Silicagel synthetisierten *J. Wartmann* und *H. Deuel*. Silicagel enthält an den Oberflächen Silanol-Gruppen. Organische Derivate mit $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ -Bindungen wurden in Benzol bei 80°C oder mit gasförmigen Reagenzien bei höheren Temperaturen erhalten:



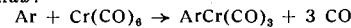
¹⁾ Z. analyt. Chem. 156, 194 [1957].

Das Chlorid wurde mit prim., sek. und tert., normalen und Iso-alkoholen mit 2–18 C-Atomen umgesetzt (20–100 Milliäquivalent $\text{OR-Gruppen}/100 \text{ g Gel-Derivat}$). Die Derivate sind organophil und hydrophob und vielfach nicht mehr mit Wasser benetzbar. Die relative Beständigkeit der an sich leicht hydrolysierten $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ -Bindung beruht auf dem Abschirmungseffekt der Alkoxy-Gruppen. Weitere Umsetzungsprodukte wurden aus dem Chlorid nach folgenden Reaktionen hergestellt:



Die $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung ist gegen Wasser, verd. Säuren und Alkalien beständig. An Silicagel lassen sich demnach, ähnlich wie an organischen makromolekularen Stoffen, polymeranaloge und polymerhomologe Umsetzungen ausführen. (Chimia [Zürich] 12, 82 [1958]). — Ma. (Rd 128)

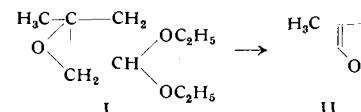
Eine neue Klasse von metallorganischen Komplexen des Chroms ist durch eine von *G. Natta*, *R. Ercoli* und *F. Calderazzo* gefundene Synthese erschlossen worden. Durch Reaktion von Chromhexacarbonyl (das unlängst durch eine neue Synthese der gleichen Autoren leicht zugänglich geworden ist) mit aromatischen Verbindungen bei $200-235^\circ \text{C}$ im Autoklaven unter gelegentlichem Entfernen des freiwerdenden Kohlenoxyds gelingt es leicht, ohne Katalysatoren, Aromaten-chrom-tricarbonyl-Komplexe mit hoher Ausbeute gemäß:



darzustellen. Der einzige bisher bekannte Vertreter dieser Klasse von metallorganischen Komplexen war das von *E. O. Fischer* und *K. Oefele* beschriebene Benzol-chrom-tricarbonyl, das über das Di-benzol-chrom zugänglich war. Durch die neue Methode ist es möglich, kristalline Aromaten-chrom-tricarbonyle der Xylole, des Toluols, Tetrahydro-naphthalins, Chlorbenzols, Anisols, Benzyl-alkohols, Methylbenzoats, u. a. m. darzustellen und damit, ähnlich wie beim „Ferrocen“, eine ganze Klasse von neuen Verbindungen, in denen das metallische Zentralatom sandwich-ähnlich mittels π -Elektronen-Bindungen an die Aromaten-Ringe gebunden ist, zu erschließen. (Chim. e Ind. [Milano] 40, 287 [1958]). — D'A. (Rd 155)

„Silazan-carbonsäureester“ wurden von *L. Birköfer* und *A. Ritter* durch Einwirkung von Trimethyl-chlorsilan auf Aminosäureester dargestellt. Dabei wird der Aminosäureester in der 5- bis 10fachen Menge absolut. Äther gelöst und ohne Sieden tropfenweise mit einer absolut. ätherischen Lösung von Trimethylchlorsilan versetzt. Nach Abnutzen des als Nebenprodukt entstehenden Aminosäureester-hydrochlorides wurde der Äther abgezogen und der verbleibende N -Trimethyl-silylaminosäureester (Silazan-carbonsäureester) fraktioniert destilliert. Bei allen Operationen muß Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden. Es wurden so N -Trimethylsilyl-glycin-äthylester, -D,L-norvalin-äthylester, -L-leucin-äthylester, - β -alanin-äthylester sowie -D,L- β -aminobuttersäure-äthylester hergestellt. (Liebigs Ann. Chem. 612, 22 [1958]). — Ost. (Rd 119)

Eine neue Synthese von 3-Methylfuran teilte *J. W. Cornforth* mit. Aus 2-Methyl-allylchlorid, Magnesium und Orthoameisen-säure-äthylester und Oxydation des Reaktionsproduktes mit

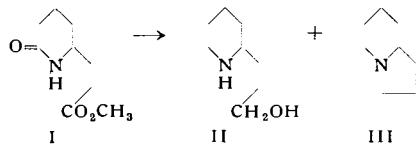


Perphthalsäure läßt sich leicht das Epoxyd I erhalten, das beim Kochen in 0,1 n Schwefelsäure in 57 proz. Ausbeute 3-Methylfuran (II) ergibt. (J. chem. Soc. [London] 1958, 1310). — Ost. (Rd 123)

Papierchromatographie. Triterpensäuren (Poliporenin-, Betulinsäure, usw.) lassen sich nach *B. Pasich* auf mit Al_2O_3 imprägniertem Papier mit alkoholischer Phosphorwolframsäure, mit SnCl_2 in reinem Thionylechlorid oder durch Haemolyse von Ziegenblut (defibriniertes Blut in NaCl -Lösung [1:8]) nachweisen. Bei letzterem Verfahren erscheinen die Substanzen als helle Flecken auf dunklem Untergrund. — Steroide trennen *F. J. Ritter* und *J. Hartel* an durchacyliertem Whatman 1-Papier entweder mit einphasigem Lösungsmittel-Gemisch (Benzol/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, 1:10:3) oder mit Zweiphasengemisch (Benzol/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, 4:4:1), nach der aufsteigenden Methode. Die Methode gestattet auch die präparative Trennung, und zwar mit dickem Whatman 3 MM, „fully acetylated“, bzw. mit Chromatopiles (Schleicher & Schüll 2043a, vollacetyliert). Quantitative Bestimmung nach Elution spektrophotometrisch. — Zur Auftrennung von Zucker-

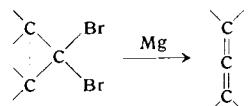
gemischen, speziell Trennung der Glucose von Sorbit u. a. Zuckern, benutzen *W. R. Rees* und *T. Reynolds* ein Gemisch von Äthyl-methylketon/Eisessig/Borsäure-gesättigtem H_2O (9:1:1) auf Whatman 54, Laufzeit etwa 7 h, nach absteigender Technik (22 °C). Die Trennung der Glucose von Sorbit war mit den bisher bekannten Gemischen relativ schwierig. (Nature [London] 181, 765, 767 [1958]). —Gä. (Rd 112)

N-Alkylierung mit Ester unter Einwirkung von $LiAlH_4$ beobachteten *A. Segre* und *R. Viterbo*. Bei der Reduktion von β -(Piperid-2-on-6-yl)-propionsäure-methylester (I) mit $LiAlH_4$ wurde neben dem erwarteten Aminoalkohol (II) in 15 proz. Ausbeute eine O-freie Base erhalten, die sich als Octahydro-pyrorcholin (III) identifizieren ließ. Die Reaktion scheint allgemein anwendbar zu sein. U. a. wurden dargestellt: N-Äthyl-piperidin



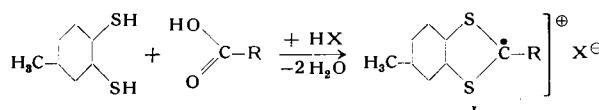
aus 2-Piperidon (IV) oder Piperidin (V) und Äthylacetat (VI) (Ausb. 34 bzw. 29 %), N-Benzyl-piperidin aus (IV) oder (V) und Benzylbenzoat (Ausb. 20 bzw. 48 %). (Experientia 14, 54 [1958]). —Hg. (Rd 109)

Eine Zweistufen-Synthese von Allenen aus Olefinen beschreiben *W. v. E. Doering* und *P. M. La Flamme*. 1,1-Dibrom-cyclopropane, die leicht nach *v. Doering* und *Hoffmann* dargestellt werden können, werden mit aktiven Metallen (Na, Mg) in wechselnder Ausbeute in Allenen überführt. So läßt sich 2,3-Pentadien aus *cis*-1,1-Dibrom-2,3-dimethyl-cyclopropan darstellen, indem man die Verbindung in absol. ätherischer Lösung mit Magnesium röhrt, die Reaktionsmischung mit Eiswasser zersetzt, die Äther-Phase trocknet und anschließend fraktioniert. Ähnlich wurden 1,2-Hexadien aus 1,1-Dibrom-2-n-propyl-cyclopropan und 2-Methyl-2,3-pentadien aus

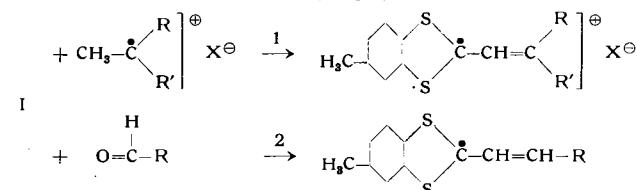


1,1-Dibrom-2,2,3-trimethyl-cyclopropan dargestellt. 1,2-Hexadien wurde ferner aus 1,1-Dibrom-2-n-propyl-cyclopropan erhalten, indem man diese Verbindung in eine Natrium-Al₂O₃-Dispersion unter verminderter Druck bei Zimmertemperatur unter Röhren im Stickstoff-Strom tropfenweise eintrug. Man bekam eine Reaktionsmischung, die zu 63,5 % aus 1,2-Hexadien bestand. In gleicher Weise wurde 2,3-Pentadien aus *trans*-1,1-Dibrom-2,3-dimethyl-cyclopropan dargestellt (44 % Ausbeute). (Tetrahedron 2, 75 [1958]). —Ost. (Rd 121)

Über Dithiylum-methine berichten *R. Wizinger* und *L. Soder*. Sie erhalten diese Verbindungen durch Kondensation von z. B. Toluoldithiol mit Carbonsäuren in saurer Lösung:



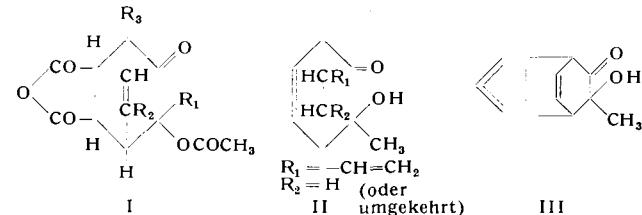
Der Grundkörper (R = H) verhält sich ähnlich wie Flavylium-perchlorat; er kondensiert leicht mit aromatischen Aminen, Phenolen, Methylcarboniumsalzen zu Monomethinen (Weg 1); bei R = CH₃ tritt mit verschiedensten aromatischen Aldehyden, sogar mit Ketonen Kondensation ein (Weg 2):



Mit funktionellen Carbonyl-Verbindungen lassen sich auf Weg 2 symmetrische Mono- bzw. Trimethine darstellen. (Chimia [Zürich] 12, 79 [1958]). —Gä. (Rd 139)

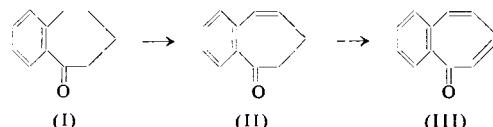
Die Isolierung von α -Talose aus einer natürlichen Quelle gelang erstmal *P. F. Wiley* und *M. V. Sigal jr.* Die α -Verbindung wurde aus dem sauren Hydrolysat des Antibiotikums Hygromycin B erhalten; Fp 128–132 °C, $[\alpha]_D^{26}$ 16,9 ° (Wasser; im Gleichgewichtszustand). (J. Amer. chem. Soc. 80, 1010 [1958]). —Ma. (Rd 127)

Dien-Synthesen mit o-Chinolacetaten beschreiben *W. Metlesics*, *F. Wessely* und *H. Budzikiewicz*. o-Chinolacetate zeigen, selbst gegenüber Butadien und Cyclopentadien, ausgesprochen Dien-Charakter. Sie addieren bei 130 °C Maleinsäureanhydrid im Verhältnis 1:1 zu Addukten der Konstitution I. Addukt an: 2-Methyl-o-chinolacetat, C₁₃H₁₂O₆, Fp 125–127 °C, Ausbeute 50 %; 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat, C₁₄H₁₄O₆, Fp 135–138 °C, 55 %; Methyl-o-chinolacetat, C₁₃H₁₆O₆, Fp 118–124 °C, 70 %; 2-Phenyl-o-chinolacetat, C₁₈H₁₄O₆, Fp 231–232 °C, 72 %. Die Addukte von



Butadien bzw. Cyclopentadien an 2-Methyl-o-chinolacetat, C₁₁H₁₄O₂, Fp 68–69 °C, 35 %, bzw. C₁₂H₁₄O₂, Fp 126–128 °C, 68 %, haben nach dem Verseifen Konstitution II (Stellung der Vinyl-Gruppe unbestimmt) bzw. III (Lage der Doppelbindung unbestimmt). (Mh. Chem. 89, 102 [1958]). —Ma. (Rd 114)

2,3-Benzotropon wurde von *G. L. Buchanan* und *D. R. Lockhart* wie folgt erhalten: Benzosuberon (I) wurde mit N-Bromsuccinimid bromiert und aus dem Reaktionsprodukt mit Kollidin Bromwasserstoff herausgespalten. Das entstandene Keton II gibt



bei Oxydation mit SeO_2 III. Man kann auch (I) mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff in das α -Bromketon überführen, dieses mit N-Bromsuccinimid in eine ölartige Verbindung überführen, die bei Bromwasserstoff-Abspaltung III liefert (65 % Ausbeute). (Chem. and Ind. 1958, 391). —Ost. (Rd 122)

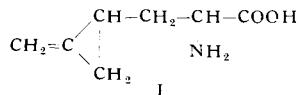
Zur Synthese cyclischer Peptide nach der Methode der „aktivierten Ester“ geben *R. Schwyzer*, *P. Sieber* und *B. Gorup* folgende Kombinationen von N-Schutzgruppen mit aktiver Estergruppe an: N-Triphenylmethyl mit p-Nitro- bzw. p-Cyanphenylester und Cyanmethylester; N-Carbobenzoxy mit p-Nitro- bzw. p-Methylsulfonphenylester. Versuche zur Darstellung von Cyclo-gly-L-leu-gly und Cyclo-gly-DL-phe-gly zeigten, daß die erhaltenen kristallinen Produkte nach Molgewichtsbestimmung (neue Methode: Fp-Depression von Dimethylsulfoxid, Fp 18,6 °C) und direktem Vergleich mit entspr. synthetischen Cyclohexapeptiden mit letzteren identisch waren. Die Verdoppelung bei der Cyclisierung wurde auch beim Versuch, die Pentapeptid-Sequenz des Gramicidin S zu cyclisieren, beobachtet. Aus diesen und anderen Beobachtungen wird als Arbeitshypothese angenommen, daß Verdoppelungen bei Cyclisierungen hauptsächlich bei Peptiden mit ungerader Anzahl von Aminosäuren auftreten. (Chimia [Zürich] 12, 90 [1958]). —Gä. (Rd 137)

Psilocybin ist das erste, kristallin erhaltene Alkaloid aus mexikanischen Rauschpilzen, das von *Albert Hofmann*, *R. Heim*, *A. Brack* und *H. Kobel* aus in Laboratorien gezüchteten Kulturen von *Psilocybe mexicana* Heim gewonnen werden konnte. Sowohl aus Skleroten wie aus den Fruchtkörpern des Pilzes gelang es durch Chromatographie das gleiche psychotrop wirkende Alkaloid zu erhalten. Nach vielfachen Reinigungs- und Anreicherungsschritten bekam man ein stark wirksames, amorphes Pulver, das mit Silbercarbonat enthalogeniert wurde. Aus wässriger Lösung kristallisierten nach Entsilbern mit H_2S feine weiße Nadeln (Fp 185–195 °C) aus, die amphoter Eigenschaften zeigen (C₁₃H₁₈(₂₀)O₃N₂P₂). Das UV-Spektrum spricht in gleicher Weise wie die *Kellersche* Farbreaktion für ein Indol; das Spektrum zeigt, daß Substitutionen im Benzol-Ring vorliegen. Im IR-Spektrum fällt eine Bande bei 2350 cm^{-1} auf, die einer P–H-Schwingung zugeordnet werden könnte. Psilocybin zeigt bei peroraler Applikation von 4–8 mg ähnliche Wirkungen, wie sie bei Mezkalin und Lysergsäure-diäthylamid beobachtet werden. (Experientia 14, 107 [1958]). —Ost. (Rd 120)

Die räumliche Struktur des Myoglobins untersuchten *J. C. Kendrew* und Mitarb. mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Die Moleköl bildet eine flache Scheibe von ungefähr 43–35–23 Å, innerhalb deren die Proteinkette derart unregelmäßig verläuft, daß es „schwierig ist, die Anordnung mit einfachen Worten zu beschreiben“. Der Moleköl scheint jegliche Symmetrie zu fehlen, und „ihr

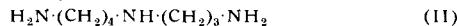
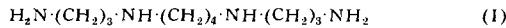
Bau ist sehr viel komplizierter als nach irgendeiner Theorie über die Proteinstruktur vorauszusehen war". Die Proteinkette kann nicht auf ihrer ganzen Länge eine α -Helix sein. Die Häm-Gruppe wird an mindestens vier Stellen gebunden und ist auf einer Seite frei zugänglich. (Nature [London] 181, 662 [1958]). — Hg. (Rd 134)

Konstitution von Hypoglycin A, einer hypoglykaemisch wirksamen Substanz soll nach C. H. Hassall sowie H. V. Anderson und Mitarb. die eines 2-Methylen-cyclopropan-Derivates sein. Hypoglycin A, $C_7H_{11}NO_2$, absorbiert 1 Mol Wasserstoff. IR- und UV-analytische Untersuchungen, Abbaupversuche mit konz. HCl, Elementaranalyse, usw. führten zur Annahme von I als Struktur der



Verbindung. Die beiden Autoren kamen gleichzeitig und unabhängig voneinander auf Struktur I, die weiterhin durch Synthese erhärtet werden soll. (Chem. and Ind. 1958, 328). — GÄ. (Rd 111)

Neue Muttersubstanzen des β -Alanins wurden von S. Razin, U. Buchrach und I. Gery im Spermin und Spermidin gefunden. Bis-her kamen für die Bildung dieser einfachsten β -Aminosäure, die besonders als Bestandteil der Pantotheninsäure, und damit auch von Coenzym A, biologisch wichtig ist, nur die Decarboxylierung von Asparaginsäure durch verschiedene Mikroorganismen¹⁾, sowie neuerdings die Spaltung von Urael durch bestimmte *Clostridium*-Arten²⁾, vielleicht auch die spontane Reaktion verschiedener C_3 -Körper der Glykolyse mit NH_3 ³⁾ in Frage. Jetzt wurde beim oxydativen Abbau von Spermin und Spermidin durch *Pseudomonas aeruginosa* neben CO_2 und NH_3 die Bildung von β -Alanin durch Papierchromatographie mit verschiedenen Lösungsmittel-Systemen und durch Papierelektrophorese in Phthalat-Pulfer ($p_H = 3,2$) eindeutig festgestellt. Aus Spermin (I) entsteht etwa die doppelte



molare Menge β -Alanin wie aus Spermidin (II), so daß letzteres den $(\text{CH}_2)_3$ -Ketten der beiden Polyamine entstammen muß. Dafür spricht ferner der Befund, daß *P. aeruginosa* wohl 1,3-Propandiamin, nicht aber das nächst-höhere Homologe (Putresein), zu β -Alanin oxydieren kann. (Nature [London] 181, 700 [1958]). — MÖ. (Rd 116)

Verminderte DPN-Synthese und krebsartiges Zellwachstum. R. K. Morton konnte zeigen, daß in Krebszellen gegenüber normalen Zellen 1. 80 % weniger DPN enthalten ist und 2. das ausschließlich im Zellkern vorkommende Enzym DPN-Pyrophosphorylase ($\text{NMN} + \text{ATP} \rightleftharpoons \text{DPN} + \text{Pyrophosphat}$) eine um 80 % geringere Aktivität besitzt. Der Zellkern vermag also das Zellplasma nicht ausreichend mit DPN zu versorgen. Es wird angenommen, daß unterhalb einer bestimmten DPN-Konzentration Zellteilung eintritt, um das Verhältnis Kernsubstanz: Plasma zu erhöhen. Da aber auch die neuen Kerne nicht mehr DPN herstellen können als der alte, schließen sich weitere Zellteilungen an. (Nature [London] 181, 540 [1958]). — Hg. (Rd 110)

Kinetin⁴⁾ ist auch als tierischer Zellteilungs-Faktor wirksam (darf also nicht ausschließlich als Phytohormon angesehen werden), fanden R. Guttmann und A. Back bei einem Protozoon. Die Teilungsrate von *Paramecium caudatum* ließ sich nämlich in Bouillon-Kulturen bei Zusatz von 1 bis 3 γ Kinetin/cm³ auf das 1,5- bis 1,8-fache steigern und diese Werte erwiesen sich als signifikant. Inzwischen sind nun auch Befunde japanischer Forscher⁵⁾ über positive Wirkungen des Kinetins auf tierische Zellen bekannt geworden, und zwar seine *in vivo*-Wirkung auf das *Yoshida*-Sarkom bei Wistar-Ratten, dessen Zellen eine beschleunigte Auseinanderfolge der „mitotischen Figuren“ zeigen sollen. (Nature [London] 181, 852 [1958]). — MÖ. (Rd 124)

Ein neues Verfahren zur Isolierung bakterieller Polysaccharide fanden A. S. Markowitz und J. R. Henderson. Eine wäßrige Bakteriensuspension wird mit Trichlor-trifluor-äthan homogenisiert und anschließend zentrifugiert (1500 U/min; 10 min), wobei sich drei Schichten bilden. Von diesen wird die oberste, wäßrige weitere dreimal auf gleiche Weise extrahiert. Sie ist danach frei von

¹⁾ D. Biller u. H. C. Lichstein, J. Bacteriol. 58, 215 [1949]; E. David u. H. C. Lichstein, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 73, 216 [1950].

²⁾ L. L. Campbell, jun., J. Bacteriol. 73, 225 [1957].

³⁾ D. Enders, Naturwissenschaften 31, 209 [1943]; s. a. V. Hartelius u. N. Nielsen, Biochem. Z. 307, 333 [1941] und N. Nielsen u. V. Hartelius, C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. physiol. 23, 155 [1941].

⁴⁾ Siehe diese Ztschr. 67, 536 [1955].

⁵⁾ Y. Ogawa, Y. Abe u. K. Fujika, Nature [London] 180, 984 [1957].

Eiweiß und Nucleinsäuren und enthält das Bakterienpolysaccharid. Das Verfahren arbeitet rascher als die bisher bekannten und ist mit gleicher Wirksamkeit auch auf Gewebspolysaccharide anwendbar. (Nature [London] 181, 771 [1958]). — Hg. (Rd 136)

Als eine Vorstufe bei der biologischen Synthese der Mutterkorn-Alkaloide wurde von K. Mothes, F. Weygand, D. Gröger und H. Grisebach das schon lange vermutete Tryptophan mit ziemlicher Sicherheit festgelegt, und zwar als eine Vorstufe, die als solche verwertet wird, also direkt den Indol-Ring dieser Alkaloide liefert. In die Internodien von Roggenpflanzen, die vorher mit dem Stamm Gat XXXVIII des Mutterkornpilzes (*Claviceps purpurea*) beimpft worden waren, wurden je 6 mg β -¹⁴C-Tryptophan injiziert, und die später geernteten Sklerotien auf Mutterkorn-Alkaloide aufgearbeitet. Nicht nur die durch den benutzten *Claviceps*-Stamm bevorzugt gebildeten Alkaloide Ergocorin und Ergometrin, die papier-chromatographisch getrennt wurden, sondern auch die durch Hydrolyse mit NaOH gebildeten, noch den Indol-Ring enthaltenden Abbauprodukte: Lyserg- und Isolysergsäure, zeigten starke Radioaktivität. Dagegen erwies sich von den freien und gebundenen Aminosäuren, die nach Extraktion bzw. Hydrolyse der getrockneten Sklerotien durch zweidimensionale Papier-chromatographie getrennt wurden, lediglich Tryptophan als radioaktiv. Damit konnte die Möglichkeit ausgeschlossen werden, daß die Alanin-Seitenkette des Tryptophans abgespalten und in irgend einer unspezifischen Weise als Baustein verwendet worden wäre. (Z. Naturforsch. 13b, 41 [1958]). — MÖ. (Rd 117)

Krebszellen, als partielle Anaerobier, enthalten sehr viel weniger Katalase, als normale wachsende Zellen und sind deshalb gegen Wasserstoffperoxyd viel empfindlicher, als normale Zellen (O. Warburg, K. Gauern und A. Geissler, Z. Naturforsch. 12b, 393 [1957]). O. Warburg und Mitarbeiter haben nun gefunden, daß die Gärungshemmung, die Röntgenstrahlen in Suspensionen von Krebszellen erzeugen, nicht auftritt, wenn man den Suspensionen vor der Bestrahlung Katalase zusetzt, wodurch bewiesen wird, daß die Gärungshemmung auf Wasserstoffperoxyd-Vergiftung beruht. Quantitative Versuche über Strahlenwirkung auf Krebszellen, über Wasserstoffperoxyd-Bildung durch Strahlen und über die Wirkung des Wasserstoffperoxyds auf Krebszellen zeigten, daß man die Strahlen durch die strahlenäquivalente Menge Wasserstoffperoxyd ersetzen kann. Es folgt aus diesen Versuchen, daß man die Strahlenempfindlichkeit der Krebszellen im Körper sehr erheblich steigern könnte, wenn es gelänge, die Katalase der roten Blutzellen während der Dauer der Bestrahlung auszuschalten. (O. Warburg, W. Schröder, S. Gewitz und W. Voelker, Naturwissenschaften 45, 192 [1958]). — WA. (Rd 154)

Vitamin K als Wuchsstoff für einen Pansen-Mikroorganismus der Kuh, wahrscheinlich *Fusiformis nigrescens*, erkannte M. Lev. Stämme dieses auf Blut-Agar „kohlrabenschwarze“ Kolonien bildenden Cocobacillus wurden in Gegenwart von *B. proteus* isoliert und konnten in Passagen zunächst nur mit Hilfe dieser „Amme“ gezüchtet werden. Solche Schwierigkeiten der Kultur erinnerten an *Mycobacterium johnei*, das früher auch nur mit Hilfe einer Amme, in Anwesenheit von *M. phlei*, zum Wachstum gebracht werden konnte, und bei dem 1940 von D. W. Woolley und J. R. Carter die Notwendigkeit von Vitamin K als Wuchsstoff (in Bakterien-freier Kultur) festgestellt worden war. (Nature [London] 181, 203 [1958]). — MÖ. (Rd 125)

Die Verdrängung von Serotonin durch einen hoch-aktiven und spezifischen Antagonisten: 1-Benzyl-2-methyl-5-methoxytryptamin¹⁾, wurde von D. W. Woolley und P. M. Edelman *in vivo* in verschiedenen Säugetiergeweben, besonders deutlich in Kaninchen-Blutkörperchen, festgestellt. Nach intraperitonealer Injektion des Antagonisten (an 3 Tagen je 15 mg/kg), sank der Serotonin-Gehalt der Blutkörperchen. Das verdrängte Serotonin wurde als solches mit dem Harn ausgeschieden, nicht als 5-Hydroxy-indolessigsäure, offenbar da der Antagonist die Bildung des letzteren aus Serotonin — durch Blockierung der diese Reaktion katalysierenden Monoaminoxydase — verhindert. Man kann nun wohl auch umgekehrt schließen, daß die schon vor etwa 4 Jahren entdeckte Verdrängung des Serotonins aus verschiedenen Geweben durch Reserpin²⁾ ein Ausdruck für dessen wahre Anti-Serotonin-Natur ist, und es ist deshalb durchaus möglich, einige der pharmakologischen Eigenschaften dieses Alkaloids auf jene Natur zurückzuführen. (Science [Washington] 127, 281 [1958]). — MÖ. (Rd 108)

¹⁾ E. N. Shaw u. D. W. Woolley, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 116, 164 [1956]; D. W. Woolley u. E. N. Shaw, Science [Washington] 124, 34 [1956]; J. Pharmacol. exp. Therapeut. 127, 13 [1957].

²⁾ A. Pletscher, P. A. Shore u. B. B. Brodie, Science [Washington] 122, 374 [1955]; E. Shaw u. D. W. Woolley, J. biol. Chemistry 203, 979 [1953].