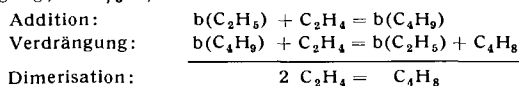
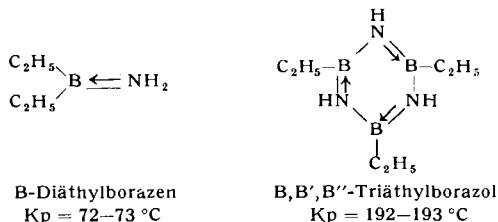


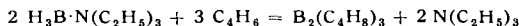
Die Anlagerung der Bor-Kohlenstoff-Bindung an die olefinische Doppelbindung verläuft wesentlich langsamer als die der Aluminium-Kohlenstoffbindung<sup>5)</sup>. Oberhalb 200 °C wird z. B. Äthylen in Anwesenheit von Bortriäthyl dimerisiert (Addition und Verdrängung;  $b = \frac{1}{3} B$ ):



Alkyldiborane<sup>4, 6)</sup>  $B_2H_6-xR_x$ , deren IR-Spektren diskutiert wurden, sind Zwischenprodukte bei der Reaktion von B-Alkylborazanen  $R_3B-NH_3$  mit Wasserstoff unter Druck. Um 200 °C bilden sich Borazene und Borazole in hoher Ausbeute wie z. B.:

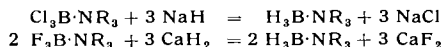


Die Reaktion von N-Triäthylborazan mit Butadien<sup>7)</sup> ergibt nach

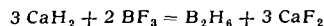


eine farblose Flüssigkeit, die sich trotz ihres hohen Siedepunkts wegen des hohen Borgehalts spontan an der Luft entzündet. Zwei mögliche Strukturformeln für dieses Boralkyl wurden diskutiert.

Die Herstellung der zur Diborangerinnung gut geeigneten N-Trialkylborazane<sup>8)</sup> gelingt auch aus B-Halogen-N-trialkylborazanen und Metallhydriden nach z. B.:



Mit Hilfe der N-Trialkylborazane als Zwischenprodukte ergibt sich dadurch ein Syntheseweg für Diboran z. B. nach der Bruttogleichung:



[VB 48]

## GDCh-Fachgruppe

### „Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“

28. bis 30. April 1958 in Saarbrücken

Aus den Vorträgen:

F. KIERMEIER, Weihenstephan: *Überzüge bei Lebensmitteln.*

Auf keinem anderen Gebiet der Lebensmitteltechnologie ist die Anwendung von Kunststoffen so lückenlos möglich wie in der Milchwirtschaft („Kunststoffkette“). Wenn auch schon während des Krieges für die Lagerhaltung von Wurst, Eiern, Brot und Citrusfrüchten Kunststoffüberzüge entwickelt worden sind, so wer-

<sup>5)</sup> K. Ziegler, diese Ztschr. 68, 725 [1956].

<sup>6)</sup> R. Köster, ebenda 69, 94 [1957].

<sup>7)</sup> Vgl. R. Köster, ebenda 69, 684 [1957].

<sup>8)</sup> R. Köster u. K. Ziegler, ebenda 69, 94 [1957].

## Rundschau

**Transecalifornium-Elemente.** G. T. Seaborg berichtete über den Stand der Forschungen auf dem Gebiet der künstlichen Elemente 99–102. Die Elemente 99 und 100, Einsteinium bzw. Fermium, wurden im Anschluß an die 1952 im Pazifik ausgeführte thermonucleare Explosion „Mike“ unter den Reaktionsprodukten entdeckt und durch Ionenaustauschchromatographie auf Grund ihrer Ähnlichkeit mit den Lanthaniden-Elementen Holmium und Erbium identifiziert. Isotope der beiden Elemente werden heute durch Neutronenbestrahlung von Plutonium und anderen Elementen im Materialprüfungsreaktor in Arco, Idaho, gewonnen. – Das Element 101, Mendelevium, wurde entdeckt als Umwandlungsprodukt einer unwägbaren Menge von  $^{253}E$ , die mit Helium-Ionen bombardiert wurde. Die Identifizierung auf Grund der Ähnlichkeit mit Thulium gelang trotz der Tatsache, daß nur 1 Atom pro Experiment erzeugt wurde. Hinweise auf die Erzeugung eines Isotops des Elements 102 wurden kürzlich von schwedischen, englischen und amerikanischen Forschern erbracht. – Sollte es gelingen, auch das Element 103 (Eka-lutetium) künstlich darzustellen, so wäre damit die Actiniden-Reihe des Periodensystems vollständig. Seaborg erwartet, daß die darauf folgenden Elemente

den diese nunmehr in verstärktem Umfang besonders für Käse entwickelt und angewandt. Von einem solchen Überzug muß auf Grund der lebensmittelgesetzlichen Bestimmungen verlangt werden: 1. daß der Käsetyp dadurch nicht beeinflusst wird, 2. daß der Überzug physiologisch unbedenklich ist, 3. daß er geruchlich und geschmacklich indifferent ist, 4. daß er keine Stoffe an den Käse abgibt.

Diese Forderungen werden von den verschiedenen Produkten des Handels nicht immer erfüllt, wie sich aus den Untersuchungen solcher Überzugsmassen und der damit behandelten Käse ergeben hat.

K. HEINTZE, Karlsruhe: *Veränderungen des Reduktionswertes bei Konserven, die Anthocyane enthalten. Eine neue Art von Reduktionen.*

Viele organische Verbindungen, die man unter dem Sammelbegriff „Reduktone“ zusammenfaßt, entfärben gleich Ascorbinsäure 2,6-Dichlor-phenol-indophenol. Vortr. fand in gelagerten Obst- und Gemüseprodukten (z. B. Gefrierobst, hitzesterilisierten Konserven, Marmelade usw.) nach bestimmten Lagerzeiten bei der Vitamin-C-Titration ein starkes Ansteigen des Reduktionswertes. Typisch war, daß der Anstieg nur bei stark gefärbten anthocyan-haltigen Obst- und Gemüseprodukten auftrat. Anscheinend treten hier während der Lagerung Umwandlungen ein, die zu Stoffen führen, die Tillmans-Reagens unter den Bedingungen der Vitamin-C-Bestimmung entfärben und daher fälschlich einen zu hohen Vitamin-C-Gehalt vortäuschen. Es konnten zwei mögliche Umwandlungswege der Anthocyan-Molekeln aufgezeigt werden.

H. LÜCK, München: *Sauerstoff-Konservierung der Milch.*

Alle Formen des Sauerstoffs besitzen je nach Konzentration bzw. Druck eine keimhemmende, also konservierende Wirkung. Ab 8–10 atü  $O_2$  wird das Wachstum der meisten Mikroorganismen gehemmt. Die Wirkung ist stark vom Nährboden (Schutzstoffe), von der Temperatur und von der Keimzahl abhängig. Die Hemmung beruht auf einer z. T. irreversiblen Schädigung wichtiger Zellenzyme (Redoxsysteme). Die Sauerstoff-Konservierung der Milch hat schon einmal kurze Zeit praktische Bedeutung erlangt (Verfahren von Hofius und Richter); gegenwärtig besteht Interesse an folgenden Verfahren:

1. Waschen von Milch und Sahne mit  $O_2$  (nach Wiser). Das Verfahren bewirkt (neben einer geringfügigen Haltbarkeitsverlängerung) vor allem eine Geschmacksverbesserung durch Beseitigung des Futter- oder Kochgeschmackes.

2. Haltbarkeitsverlängerung von pasteurisierter Trinkmilch in Flaschen unter 8 atü  $O_2$  (Haltbarkeitsverlängerung bei 20 °C ca. 30–40 h).

3. Herstellung einer Dauermilch unter  $O_2$ -Druck (nach Wiser); Schockerhitzung der Milch auf 130 °C vor Sauerstoff-Behandlung, Rückkühlen und erneutes Pasteurisieren in Flaschen auf 85 °C unter  $O_2$ -Druck, Haltbarkeit der Milch ca. 2 Monate.

Bei den Verfahren 1. und 2. nimmt der Gehalt der Milchproteine an Sulfhydryl-Gruppen durch  $O_2$  nicht mehr ab als durch reine Hitzeinwirkung. Ebenso werden Butterfett sowie die Vitamine A, D, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> und  $\beta$ -Carotin nicht merklich geschädigt. Ascorbinsäure wird teilweise zerstört, zum Teil zu Dehydroascorbinsäure oxidiert.

[VB 50]

104, 105, 106 usw. Homologe des Hafniums, Tantal, Wolframs usw. sein werden und hält es für möglich, daß einige davon durch Beschießen geeigneter Elemente mit schweren Ionen erhalten werden können. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). – Bae.

(Rd 186)

**Berkelium**, das Element 97, wurde im Radiation Laboratory in Berkeley erstmalig in „makroskopischer“ Menge dargestellt. B. Cunningham und S. G. Thompson erhielten 0,6 µg des Chlorids von  $^{249}Bk$  in reinem Zustand und untersuchten einige seiner physikochemischen Eigenschaften. Die wäßrige Lösung zeigt keine Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums. Magnetische Messungen an einer 0,3-µg-Probe ergaben starken Paramagnetismus und deutliche Abweichung sowohl vom Curieschen wie vom Curie-Weisschen Gesetz. Die magnetischen Eigenschaften stehen in Übereinstimmung mit der Stellung des Berkeliums im Periodensystem als Actinidenhomologes der Seltenen Erde Terbium. Das Redoxpotential des Systems  $Bk^{3+} = Bk^{4+} + e^-$  ist –1,7 Volt und positiver als die entsprechenden Potentiale der Nachbarlemente Curium (Element 96) und Californium (Element 98). Das Verhal-

ten der Elemente Am, Cm, Bk und Cf bei der Ionenaustauschchromatographie entspricht genau demjenigen der analogen Lanthaniden Eu, Gd, Tb und Dy. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Bae. (Rd 185)

**Die Gewinnung von Caesium 137 aus Spaltprodukten von Uran** beschreiben G. B. Barton, J. L. Hepworth, E. D. Mc Clanahan, J. R. L. Moore und H. H. van Tuyl. Als geeignete Fällungsmittel erweisen sich Niekelen(II)- und -eisen(III)cyanid; auch Fe(III)- und Cu(II)eisen(II)cyanid sind geeignet. Technisch verwendbar erwies sich die Fällung des Cs als  $\text{Cs}_2\text{ZnFe}(\text{CN})_6$ , bei der das  $p_{\text{H}}$ -Optimum von 2 bis 7 reicht. Aus der sauren Lösung der Spaltprodukte werden zunächst Eisen, Uran und die meisten Spaltprodukte durch Neutralisation mit 50proz. Natronlauge ausgefällt, anschließend der optimale  $p_{\text{H}}$ -Wert mit Salpetersäure eingestellt. Die Fällung wird dann durch Zugabe von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  bewirkt. Derart lassen sich 90 % des Caesiums gewinnen. Das erhaltene  $\text{Cs}_2\text{ZnFe}(\text{CN})_6$  wird bei 550 °C unter Luftzutritt kalciniert und mit Wasser ausgelaugt, wobei nur Caesium in Lösung geht. Die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und bis zur Trockene eingedampft. Man erhält reines CsCl. (Ind. Engng. Chem. 50, 212 [1958]). — Ost. (Rd 221)

**Die quantitative Bestimmung von  $^{89}\text{Sr}$  und  $^{90}\text{Sr}$  in Wasser** ist, wie J. Kooi mittelt, durch Kombination bekannter Verfahren mit einem maximalen Fehler von  $\pm 10\%$  und einer Empfindlichkeit möglich, die besser als  $1/10$  der empfohlenen maximalen Toleranzdosis ist. Nach Zugabe von 30 mg Sr und 15 mg Ba je 3 l Probe, deren Ca-Gehalt hoch sein darf, fällt man durch Zugeben von Ammoniak und Natriumcarbonat. Den Niederschlag von Hydroxyden und Erdalkalicarbonaten löst man in verd. Salpetersäure und setzt rauchende Salpetersäure zu, bis der  $\text{HNO}_3$ -Gehalt der Lösung etwa 65 Gew.-% beträgt. Unter diesen Bedingungen ist die Fällung von Sr und Ba als Nitrat unvollständig, doch ist die vom Sr-/Ba-Nitrat-Niederschlag mitgerissene Ca-Menge wesentlich kleiner als bei höheren  $\text{HNO}_3$ -Gehalten, wo die Abscheidung von Sr- und Ba-Nitrat vollständiger wäre. Zur anschließenden Abtrennung des Ba vom Sr wird die Schwerlöslichkeit von  $\text{BaCl}_2$  in Salzsäure-Äther-Gemischen ausgenutzt. Etwa vorhandenes  $^{140}\text{Ba}$  kann in dem hier anfallenden  $\text{BaCl}_2$ -Niederschlag bestimmt werden. Die verbleibende Sr-Lösung, die noch etwa 60 % des am Beginn der Analyse vorhandenen Sr enthält, kann noch durch  $^{140}\text{La}$  verunreinigt sein, das während der Operationen aus  $^{140}\text{Ba}$  entstanden ist. Es wird durch Ammoniak-Fällung mit Fe(III) als Spurenfänger abgetrennt. Aus der verbleibenden Lösung fällt man  $\text{SrCO}_3$ , wägt und zählt. Eine ungefähre Abschätzung des Verhältnisses  $^{89}\text{Sr}:^{90}\text{Sr}$  durch Ausnutzung der unterschiedlichen Halbwertsdicken ihrer Strahlungen in Aluminium ist möglich, sofern  $^{89}\text{Sr}:^{90}\text{Sr} \leq 9:1$ . Zur genaueren Bestimmung etwa vorhandenen  $^{90}\text{Sr}$  fällt man nach frühestens einigen Stunden das aus  $^{90}\text{Sr}$  entstandene  $^{90}\text{Y}$  mit inaktivem Y als Träger mit Ammoniak und trennt so vom  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{89}\text{Sr}$ . Unter Berücksichtigung der seit der  $\text{NH}_3$ -Fällung mit Fe als Spurenfänger vergangenen Zeit berechnet man aus der gemessenen  $^{90}\text{Y}$ -Aktivität den Gehalt an  $^{90}\text{Sr}$ . Bei sämtlichen Trennungen muß ein oder mehrere Male umgefällt werden. (Analytic. Chem. 30, 532 [1958]). — Bd. (Rd 173)

**Die Bildung von  $\text{Ni}_3\text{B}$ , einem neuen Ni-Borid**, wiesen R. Fruchart und A. Michel nach.  $\text{Ni}_3\text{B}$  ist der Typ einer neuen Borid-Reihe,  $\text{Me}_3\text{B}$ , und steht mit C-B-Verbindungen des Eisens, die durch Substitution von C durch B in Zementit erhalten worden sind, in Zusammenhang. Neben  $\text{Mn}_3\text{C}$  weist  $\text{Ni}_3\text{B}$  als einzige bekannte Verbindung  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Struktur auf. Es liegt hier der erste Fall der Isomorphie eines Borids und eines Carbids vor. (Bull. Soc. chim. France 1958, 278). — Ma. (Rd 212)

**Divinyl-quecksilber, als Reagens zur Herstellung von Vinyl-Derivaten der Elemente der 3. und 4. Gruppe**, synthetisierten B. Bartocha, F. E. Brinckman, H. D. Kaesz und F. G. A. Stone. Es wird aus  $\text{HgCl}_2$  und überschüssigem Vinyl-MgBr in Tetrahydrofuran in Ausbeuten bis zu 80 % erhalten und ist bei Raumtemperatur monatelang haltbar. Mit 10proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht Äthylen. Zur Vinylierung wird z. B. mit überschüssigem  $\text{PCl}_3$  auf 80 °C erhitzt. Das gebildete Vinyl-dichlorphosphin,  $\text{Kp}_{200}$  63,5 °C, wird durch Luft oder Feuchtigkeit leicht zersetzt. Das analog erhältliche Vinylbordi-fluorid,  $\text{Kp}_{25}$  -78 °C, ist bei Raumtemperatur stabil. Die Vinyl-Derivate der Elemente sind durch eine schwache IR-Bande im Gebiet 1850–2000  $\text{cm}^{-1}$  ausgezeichnet. (Proc. chem. Soc. [London] 1958, 116). — Ma. (Rd 199)

**Ionen in Kohlenwasserstoff-Flammen** wurden von P. F. Knewstubb und T. M. Sudgen massenspektroskopisch analysiert. In einer etwa 2500 °K heißen Acetylen-Flamme sind vor allem Ionen der Zusammensetzung  $\text{C}_n\text{H}_n^+$  ( $n = 3$  bis 10) mit vorwiegend ungrad-

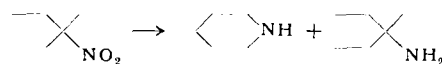
zahligen  $n$  enthalten. Es wird angenommen, daß sie durch Polymerisation der Brennstoffmolekeln entstehen. Je brennstoffreicher (sauerstoff-ärmer) die Flamme ist, desto länger sind die Ionen beständig. (Nature [London] 181, 1261 [1958]). — Hg. (Rd 233)

**Eine neue Technik zur Untersuchung von Radikalen**, die bei der Blitzphotolyse entstehen, wird von K. N. Tanner und R. L. King beschrieben. Die Entwicklung sehr empfindlicher IR-Detektoren mit sehr kleiner Zeitkonstante (kleiner als 10  $\mu\text{sec}$ ) machte die Aufnahme von IR-Spektren von Hydrazin nach der Blitzlichtphotolyse möglich. Bei dieser Reaktion, die in der Art der von Porter entwickelten Technik ausgeführt wurde, wird das Auftreten von kurzlebigen Photolyseprodukten des Hydrazins durch die Untersuchung der zeitlichen Änderung von IR-Spektren nachgewiesen. Bei der Photolyse des Hydrazins entstehen  $\text{NH}_2$ -Radikale, deren Absorption bei 3,125 und 3,049  $\mu$  liegt. Ihre Lebensdauer wird als unter 1 msec angegeben. Die aus diesen Daten gewonnenen Kraftkonstanten der NH-Bindungen entsprechen denen von Ammoniak und allgemein denen von  $\text{XY}_2$ -Molekeln. Die Ursache für die spektralen Veränderungen könnte auch im Auftreten kurzlebiger angeregter Zwischenprodukte der Hydrazin-Spaltung (angeregtes  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{NH}_3$ ) liegen, es könnten aber auch  $\text{NH}$ - und  $\text{N}_2\text{H}_3$ -Radikale bei dieser Photolyse entstehen. Diese Möglichkeit schließen die Autoren in einer längeren Diskussion aus. (Nature [London] 181, 963 [1958]). — Wo. (Rd 227)

**Über die Bestimmung von Molgewichten im inhomogenen elektrischen Feld** berichtete P. Debye. Die Untersuchungen wurden an Polystyrol ausgeführt, da dessen Eigenschaften gut bekannt sind. Polymeren-Molekeln werden im inhomogenen elektrischen Feld polarisiert und bewegen sich in Richtung der höchsten Feldstärke. Im Gleichgewicht tritt eine Verteilung der Molekeln nach dem Boltzmannschen Gesetz:  $n = n_0 e^{aE^2/2kT}$  ein, wenn a die Polarisierbarkeit der Molekel und E die Feldstärke an irgendeinem Punkt darstellen. Da die Polarisierbarkeit proportional der Zahl der Monomereinheiten in der Molekel ist, bestimmt das Molgewicht die Verteilung. Je höher das Molgewicht, umso größer wird der Konzentrationsgradient in der Lösung. Cyclohexan diente bei den Versuchen als Solvens. Das inhomogene elektrische Feld wurde in einer zylinderförmigen Zelle mit der Polymer-Lösung erzeugt, in der an einen Draht in der Gefäßlängsachse Spannungen bis zu 10 kV angelegt wurden. Die Wanderung der Polymeren-Molekeln zum Draht ändert die elektrische Kapazität der Zelle. Die geringe Kapazitätserhöhung von rd.  $1/25000$  läßt sich im Radiofrequenzbereich über Frequenzänderungen mit Hilfe einer Schwebungsfrequenz-Methode messen und mit dem Molgewicht des Polymeren in Beziehung setzen. Ein noch wichtigerer Aspekt des Verfahrens liegt in der Bestimmung von Molgewichtsverteilungen. Wegen der geringen Beweglichkeit der Polymer-Molekeln vergeht eine gewisse Zeit (einige Minuten), bis sich das Gleichgewicht einstellt. Die Geschwindigkeit hängt vom Molgewicht ab. Es erscheint möglich, die beobachteten Schwebungsfrequenzänderungen mit der Molgewichtsverteilung einer Polymerenprobe in Beziehung zu setzen. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Se. (Rd 194)

**Zur Frage der Carcinogenese durch das Rauchen** nehmen D. J. E. Ingram und Mitarb. Stellung; ausgehend von der Überlegung, daß Stoffe mit den Eigenschaften freier Radikale carcinogen wirken können, untersuchten sie in einer „Rauchmaschine“ die Bildung freier Radikale beim Verglimmen von Tabak. Der Rauch wurde sofort bei der Temperatur flüssigen Sauerstoffs kondensiert und vor und nach Erwärmung auf 60 °C auf paramagnetische Resonanz bei -180 °C untersucht. Vor Erwärmen fanden sich  $10^{15}$  freie Radikale pro g, nach Erwärmen ging die Menge auf ein Sechstel dieses Wertes zurück, wobei eine Trennung in eine wäßrige und eine organische Phase eintrat und nur in der organischen Phase eine Resonanz beobachtet werden konnte. Die Radikale ließen sich ebenfalls mit Benzol aus dem Rauch auswaschen und waren aus dem Benzol zu 75 % durch Säure und Lauge erhältlich. Die Konzentration an Radikalen in atmosphärischem Staub ist zwar hundertmal so groß, im Gegensatz dazu handelt es sich aber hier um recht reaktionsfähige Radikale, wie man aus der Abnahme ihrer Menge nach dem Auftauen entnehmen kann. (Nature [London] 181, 1003 [1958]). — Wo. (Rd 228)

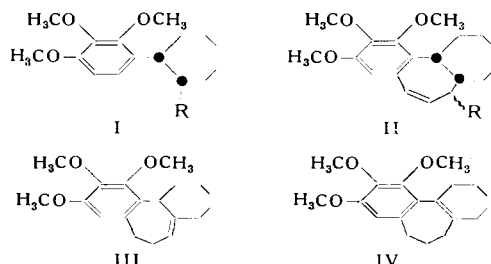
**Eine Ringerweiterung durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion von Nitro-cycloalkanen** fanden G. E. Lee, E. Lunt, W. R. Wragg und H. J. Barber. Bei der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion von 1-Methyl-1-nitro-cyclopentan in sied. Äther entstand neben dem erwarteten primären Amin 1-Methyl-cyclopentylamin in maximal 40proz. Ausbeute 1-Methyl-1-piperidin:



Die Reduktion homologer tertiärer Nitro-cycloalkane mit größeren Ringen gab neben normalem primärem Amin ebenfalls, wenn auch in geringerer Ausbeute, eine Fraktion sekundärer Amine, die anscheinend aus den entsprechenden Polymethylen-aminen bestand. Sekundäre Nitro-cycloalkane zeigen geringere Umlagerungstendenz. Nitro-cyclopentan lieferte wenig Piperidin und viel Cyclopentyl-amin. (Chem. and Ind. 1958, 417). — Ma. (Rd 210)

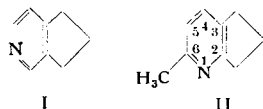
**Die Einwirkung von  $\gamma$ -Strahlen auf Schmierfette** untersuchten B. W. Hotten und J. G. Carroll. Die Fette werden beim Bestrahlen anfangs weich; bei weiterem Einwirken der Strahlen tritt Erhärten ein. Die Stärke der Bestrahlung lag im Bereich von 0 bis 1000 Mr. Das anfängliche Erweichen rührt von der Zerstörung der kristallinen Seifen her; es werden hierbei wahrscheinlich Metall-Ionen und Fettsäure-Ionen abgespalten, von denen die letzteren öllöslich sind und daher die kristalline Struktur nicht mehr aufrecht erhalten können. Die Zerstörung der kristallinen Struktur wurde bei einer Reihe von Geliermitteln (Natriumstearat, Lithiumstearat, Aluminiumstearat) im Elektronenmikroskop beobachtet. Das spätere Erhärten der Fette rührt wahrscheinlich von Polymerisationen und Brückenbildungen her, die durch die Strahlung ausgelöst werden. (Ind. Engng. Chem. 50, 217 [1958]). — Ost. (Rd 220)

**Die Synthese von 5.6.7.8.9.10.11.12-Octahydro-1.2.3-trimethoxybenzo[a]heptalen, einem Colechin-Abbauprodukt** mit dessen Ringsystem, gelang H. J. E. Loewenthal und P. Rona. Die Synthese beweist die Konstitution des tricyclischen C-Gerüsts von Colechin. 2-(2',3',4'-Trimethoxyphenyl)-cyclohepten-(1)-carbonsäure wurde mit Na-flüss.  $\text{NH}_3$  zur gesättigten cis-Säure (I, R = COOH), Fp 74–75 °C, diese mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Alkohol (I, R =  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) reduziert. Kondensation des p-Toluolsulfonats mit Di-tert.butyl-N-malonat und Säurespaltung führten zur Propionsäure I (R =  $(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ), Cyclisierung mit Polyphosphorsäure, Reduktion des gebildeten tricyclischen Ketons mit  $\text{NaBH}_4$  und Dehydratisierung zum tricyclischen Cyclohepten II (R = H), Fp 74,5–75 °C. Aus diesem wurden mit  $\text{SeO}_2$ -Pyridin 2 epimere Allyalkohole (II, R = OH) erhalten, aus diesen durch katalytische Reduktion



2 gesättigte Alkohole, deren p-Toluolsulfonate mit Kollidin das gleiche tricyclische Produkt III, Fp 89–90 °C, gaben, das sich bei Einwirkung von  $\text{BF}_3$ -Äther in Benzol zur gewünschten Verbindung (IV), Fp 74–75 °C, umlagerte. (Proc. chem. Soc. [London] 1958, 114). — Ma. (Rd 198)

**Neue Basen aus dem Steinkohlenteer** isolierte P. Arnall. Aus einer bei 209–212 °C siedenden Teerbasenfraktion wurden durch Abtrennung der aromatischen Basen, Fraktionierung und Überführung in die Pikrate 3 neue Basen isoliert: 3.4-Cyclopenteno-pyridin (I),  $\text{Kp}_{765}$  211,8 °C;  $d_{20}^{20}$  1,042;  $n_D^{20}$  1,5439; Pikrat, Fp 144 °C; 6-Methyl-2.3-cyclopenteno-pyridin (II),  $\text{Kp}_{761}$  211,9 °C;

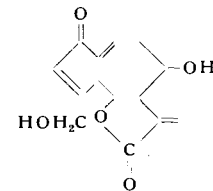


Fp 31,8 °C;  $d_{20}^{33}$  0,9910;  $n_D^{32,5}$  1,5297; Pikrat, Fp 155 °C; 3.4.5-Trimethyl-pyridin,  $\text{Kp}_{759}$  211,4–2,115 °C; Fp 36,8 °C;  $d_{20}^{40}$  0,9471;  $n_D^{37}$  1,5103; Pikrat, Fp 178 °C. I und II wurden erstmals aus einer natürlichen Quelle isoliert. (J. chem. Soc. [London] 1958, 1702). — Ma. (Rd 208)

**D-Talosamin** haben Richard Kuhn und Hans Fischer dargestellt. Sie kochten 6,0 g D-Lyxose mit 4,2 g Anilin in 100 ml absol. Äthanol 30 min am Rückfluß, kühlten auf ca. 5 °C ab, gaben 10 ml wasserfreie Blausäure hinzu und ließen 16 h bei Zimmertemperatur stehen und ließen im Vakuum verdampfen. Der Rückstand wurde mit 80 ml kaltem Essigester aufgenommen, aus dem beim Stehen im Eisschrank 5,8 g (58 % d. Th.) N-Phenyl-D-galaktosaminsäure-nitril auskristallisierten. 1,9 g des Nitrils wurden in 40 ml 0,5 n Salzsäure aufgenommen und mit 2 g

in Wasser vorhydriertem  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$  bei 27 °C hydriert. Nach Abzentrifugieren des Katalysators dampfte man die Lösung ein und nahm den sirupartigen Rückstand in Wasser auf.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  trennte man an einer Amberlite-IR-120-Säule ab; zum Eluieren diente 0,5 n Salzsäure. Aus dem Ablauf der Säule bekommt man schließlich nach Verdampfen der Flüssigkeit einen Rückstand, der mit Methanol-Äthanol (1:2) aufgenommen wird; bei Zusatz von Essigester fallen 0,60 g (37 % d. Th.) D-Talosamin-hydrochlorid in farblosen Nadeln aus; Fp 151–153 °C (Zers.). (Liebigs Ann. Chem. 612, 65 [1958]). — Ost. (Rd 118)

**Die Konstitution von Lactucin, einem Sesquiterpenoid-Lacton**, klärten D. H. R. Barton und C. R. Narayanan auf. Lactucin (Fp 213 bis 217 °C) ist der Hauptbitterstoff des Milchsafte von *Lactuca virosa* L. (Lactucarium). Es gibt bei der Dehydrogenierung Chamazulen, bei selektiver Hydrierung Dihydro-lactucin, dann zwei isomere Tetrahydro-lactucine und schließlich das Hexahydro-lactucin. In Verbindung mit anderen Umsetzungen ergibt sich hieraus für Lactucin Konstitution I. (J. chem. Soc. [London] 1958, 963). — Ma. (Rd 213)



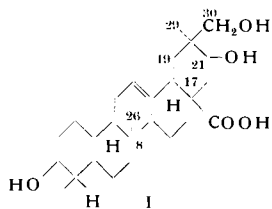
**Das Kanaleinschluß-Verfahren zur Herstellung stereospezifischer Polymerer**<sup>1)</sup> griff J. F. Brown auf. Ein reaktionsfähiges Monomer wird in der „Röhre“ einer Kanaleinschlußverbindung wenige Sekunden mit schnellen Elektronen bestrahlt und dadurch polymerisiert. Dann löst man die „Umhüllung“ mit Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel. Die Methode macht von der Tatsache Gebrauch, daß in einer Kanaleinschlußverbindung die eingeschlossenen Molekeln durch das Kristallgitter des Komplexbildners in einheitlicher sterischer Anordnung fixiert werden und energiereiche Strahlung an den eingeschlossenen Molekeln reaktionsfähige Stellen schaffen kann, die die Polymerisation einzuleiten vermögen. Mit Harnstoff als Komplexbildner wurden Polymere und Copolymere von Butadien, Vinylchlorid, Vinylbromid, Acrolein und Acrylnitril hergestellt. Diene polymerisieren ausschließlich in Form der trans-1.4-Addition. Die Polymeren werden in hochschmelzenden, pseudomorphen hexagonalen Nadeln erhalten, in denen die Polymerketten parallel zu den Achsen der Nadeln orientiert sind. Mit Thioharnstoff wurden als Komplexbildner u. a. Cyclo-octatetraen, Isobutylen, Vinylchlorid, Cyclopentadien und 2.3-Dimethylbutadien polymerisiert. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Se. (Rd 196)

**Hochorientiert vernetzte Polymere sind stabiler als aus statistischen Knäueln vernetzte**, fand L. Mandelkern vom U. S. National Bureau of Standards. Hochorientierte und unorientierte Polymere wie Naturkautschuk und lineares Polyäthylen wurden sowohl durch chemische Reaktionen wie  $\gamma$ -Strahlung vernetzt. Dabei zeigte es sich, daß die isotrope Schmelztemperatur der vor der Vernetzung orientierten Polymeren erheblich höher war als die der anderen. Die größere Stabilität des ersten Typus läßt sich quantitativ dadurch erklären, daß die Vernetzung der orientierten Ketten einen Entropieabfall im flüssigen Zustand hervorruft, der zu einer höheren Schmelztemperatur führt. Die Kristallite, die sich in genügend hoch orientierten vernetzten Polyäthylen-Fasern nach dem Schmelzen und Rekristallisieren bilden, zeigen eine vorzugsweise axiale Orientierung. Infolgedessen ziehen sich so hergestellte Fasern beim Schmelzen zusammen und dehnen sich bei leichter Unterkühlung wieder aus. Dieser cyclische Prozeß spielt sich ohne Einwirkung äußerer Kräfte ab und ruft Dimensionsänderungen von 5 bis 30 % je nach Vernetzungsgrad hervor. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Se. (Rd 193)

**Zweig-Copolymere auf Polymeren mit freien HS-Gruppen** stellte R. G. Graham her. Copolymere aus Methylmethacrylat und Äthylacrylat mit geringen Mengen Glycidyl-methacrylat (2 bis 5 Mol-%) lassen sich durch Kochen mit überschüssiger Thiohalkysäure in Toluol unter Stickstoff in Polymere überführen, die zwei freie Mercaptan-Gruppen für jede ursprüngliche Epoxy-Gruppe tragen. Radikal-Kettenpolymerisation von Styrol, Acrylat- und Methacrylat-Monomeren in benzolischer Lösung bei 60 °C in Gegenwart des beschriebenen mercaptan-haltigen Polymeren ergab in hoher Ausbeute Copolymere durch Kettenübertragung mit den sehr reaktionsfähigen HS-Gruppen. Die Bestimmung der Kettenübertragungskonstanten für diese Mercaptan-Gruppen mit Styrol und zwei Acrylsäureestern gab ähnliche Werte, wie man sie für einfache Mercaptane findet. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Se. (Rd 195)

<sup>1)</sup> Vgl. H. Clasen, Z. Elektrochem. 60, 987 [1956].

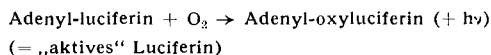
**Die Konstitution von Treleaseensäure, einem neuen Kakteentriterpen, klärten C. Djerassi und J. S. Mills auf.** Aus *Lemaireocereus treleasei* wurde in Form des Methylsters,  $C_{31}H_{50}O_3$ , Fp 222–225 °C,  $[\alpha]_D + 77^\circ$  (Pyridin), eine neue Triterpensäure, Treleaseensäure, isoliert. Auf Grund zahlreicher Abbau- und Umwandlungsreaktionen ergab sich hierfür die Konstitution einer 21 $\beta$ , 30-Dihydroxy-oleanolensäure (I). Der Ester entsteht vermutlich bei der Isolierung. I liegt in der Pflanze möglicherweise als Glucosid eines Lactons (17–COOH und 21–OH) vor. (J. Amer. chem. Soc. 80, 1237 [1958]). – Ma. (Rd 209)



**7-Azatryptophan als „Chemotherapeuticum“ für Escherichia coli gegen Phagen-Infektion.** A. B. Pardee und L. S. Prestidge fanden, daß dieses Tryptophan-Analogon die Vermehrung des Phagen (Tr 2) erheblich stärker hemmt als das Wachstum der Bakterien (*E. coli* B). Eine totale Hemmung der Infektion ist allerdings nicht möglich; infizierte Bakterien lassen sich aber bereits mit kleinen Konzentrationen viele Stunden weiterzüchten, wenn auch mit reduzierter Wachstumsgeschwindigkeit. Der in Gegenwart des Analogons gebildete Phagen erwies sich als weitgehend inaktiv und in seinem Aufbau als anormal (sog. imperfekter Phagen), und zwar hinsichtlich seiner Eiweiß-Komponente, die völlig andere Eigenschaften besitzt als normales Phagen-Protein. Der nachgewiesene Einbau von 7-Azatryptophan in das „Phagen-Protein“ dürfte deshalb nicht als einzige Ursache für sein anormales Verhalten ausreichen, und es wird angenommen, daß 7-Azatryptophan auch den Ablauf der Phagen-Protein-Synthese wesentlich beeinflusst. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 27, 330 [1958]). – Mö. (Rd 236)

**Strychnin und Brucin können papierchromatographisch getrennt werden,** wenn man nach G. Dusinsky und M. Tyllova das Gemisch zuerst bei Raumtemperatur mit 4 n  $HNO_3$  behandelt und dadurch Brucin in o-Brucichinon überführt. Strychnin wird durch  $HNO_3$  unter diesen Bedingungen nicht verändert. (Nature [London] 181, 1335 [1958]). – Hg. (Rd 232)

**Über den Mechanismus der Aktivierung der Luciferase-Reaktion durch Coenzym A** berichten R. L. Airth, W. C. Rhodes und W. D. McElroy. Dieses Coenzym vermag die (Selbst-)Hemmung der eigentlichen Lichtreaktion:



durch Oxyluciferin (das in einer Nebenreaktion aus Adenyl-oxyluciferin abgespalten wird) wieder aufzuheben, und zwar dadurch, daß es sich bereits mit dem letzteren zu Oxyluciferyl-Coenzym A und Adenosin-monophosphorsäure umsetzt. Dieses Coenzym A-Derivat reagiert weiter mit Cystein zu N-Oxyluciferyl-cystein unter Regenerierung von Coenzym A, das seinerseits nunmehr für die Regenerierung der zur Luciferin-„Aktivierung“ notwendigen Adenosintriphosphorsäure aus der Monophosphorsäure zur Verfügung steht. Ob schließlich auch eine Rückbildung von Luciferin aus N-Oxyluciferyl-cystein folgt, wodurch ein vollständiger katalytischer Cyclus möglich wäre, ist vorläufig noch nicht zu sehen. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 27, 519 [1958]). – Mö. (Rd 237)

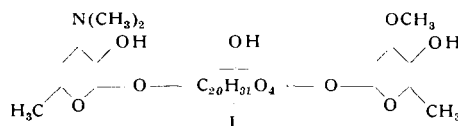
**Ein neues Blutgruppen-Antigen,** das bei Bluttransfusionen im Empfänger die Bildung inkompletter Antikörper hervorruft, fand E. R. Giblett in 33 von 172 untersuchten Blutproben amerikanischer Neger. In den Erythrocyten von 240 Weißen war es nicht enthalten. Die Zugehörigkeit der Substanz zu den klassischen Blutgruppensystemen (ABO, MNSs, Rh) konnte ausgeschlossen werden. Für das neue Antigen wird die Bezeichnung Js vorgeschlagen. (Nature [London] 181, 1221 [1958]). – Hg. (Rd 230)

**Behandlung von Nahrungsmitteln mit ionisierenden Strahlen.** Dosen, die völlige Sterilisation bewirken, führen zu ungünstigen Nebeneffekten durch strahlenchemische Reaktionen. Hingegen verschwinden die Effekte, die sich bei etwas niedrigeren Dosen bemerkbar machen, bei längerem Lagern oder beim Kochen. In einer Reihe von Fällen war es möglich, die Nebeneffekte bei hohen Dosen auf die Autolyse durch die nichtzerstörten Enzyme zurückzuführen.  $5 \cdot 10^5$  rad zerstören Salmonellen in Kühleiern. Für den Schutz gegen Insekten sind wesentlich geringere Dosen notwendig als für Bakterien (1 bis  $2 \cdot 10^4$  rad); auch genügt die Sterilisation einer Insektengeneration. Mit Mehlmotten hat man sehr günstige Erfahrungen gemacht. Aus den bisherigen Ergebnissen können

keine Aussagen hinsichtlich der Verträglichkeit bestrahlter Nahrungsmittel für den Menschen gemacht werden; bisher sind bei Tieren keine Schädigungen festgestellt worden. Vitaminverluste sind bei diesem Verfahren nicht anders als bei allen anderen. Es ist anzunehmen, daß die Lebensmittelkonservierung durch Bestrahlung ein wichtiges, zusätzliches Verfahren werden mag, aber nicht die heute gebräuchlichen Verfahren verdrängen wird. (Nature [London] 181, 877 [1958]). – Wo. (Rd 229)

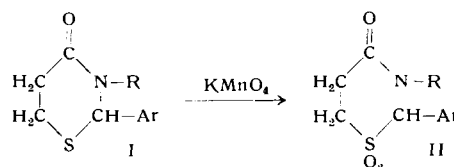
**Unlösliche kompetitive Substrat-Antagonisten als spezifische Adsorptionsmittel für entsprechende Enzyme** wurden von B. F. Erlanger vorgeschlagen. So ergab die Untersuchung von N-Carbobenzoxy-L-leucyl-D-phenylalanin-benzylester, der in Wasser unlöslich ist und die strukturellen Bedingungen für einen kompetitiven Hemmstoff des Chymotrypsins erfüllt, daß er neben Chymotrypsin unter ähnlichen Enzymen nur noch Chymotrypsinogen und Pepsin bevorzugt adsorbiert (etwa 85 %). Das adsorbierte Chymotrypsin läßt sich mit kalter 7 m Harnstoff-Lösung in 0,05 m „Tris“-Puffer von  $pH = 7,8$  (die zur Stabilisierung des Enzyms noch 2 % NaCl enthält) zu 80 % eluieren. Gegenüber der Methode von C. Jeuniaux<sup>1)</sup>, die das unlösliche Substrat Chitin als Adsorptionsmittel für Chitinase heranzieht, besitzt die neue Methode zwei Vorteile: 1. ihre Anwendbarkeit ist weit weniger beschränkt (unlösliche Antagonisten dürften viel leichter gefunden werden als unlösliche Substrate), 2. die Freisetzung des Enzyms gelingt schon durch Elution in der Kälte und nicht erst nach Zerstörung des „Adsorptionsmittels“ (Selbstabbau des Substrats durch das adsorbierte Enzym bei Erhöhung der Temperatur). (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 27, 646 [1958]). – Mö. (Rd 234)

**Oleandomycin.** Sämtliche möglichen Monoacetate und Diacetate sowie das Triacetat des Oleandomycins (I) wurden in den Laboratorien von Chas. Pfizer & Co. dargestellt, in ihrer Struktur gesichert sowie auf ihre antibiotische Wirksamkeit geprüft. Alle



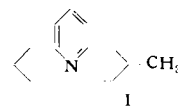
Acetyl-Derivate sind wirksam, das Triacetat ist der Muttersubstanz sogar klinisch überlegen und wurde „eine Art Superpenicillin“ genannt. Man hofft, durch Verwendung der verschiedenen Acetate zu Stoffwechseluntersuchungen allgemeine Aufschlüsse über die antibiotische Wirkungsweise dieser Substanzklasse zu erhalten. (W. D. Celmer u. F. A. Hochstein, Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). – Bae. (Rd 214)

**„Tranopal“ ist der wirksamste Tranquillizer** einer von Sterling-Winthrop entwickelten neuen Tranquillizer-Reihe. Bei der Substanzklasse handelt es sich um 2- und 3-substituierte Metathiazanone-(4) (I), die durch Kondensation von  $\beta$ -Mercapto-propionsäure mit aromatischen Aldehyden und Ammoniak oder primären Aminen leicht zugänglich sind. Die so erhaltenen Thiazin-Derivate werden meist mit Permanganat am Schwefel zu den entsprechenden Dioxyden II oxidiert. Als Aldehydkomponenten wurden eine



Reihe substituierter Benzaldehyde, 2- und 3-Pyridinaldehyd sowie 2-Thienylaldehyd herangezogen. Tranopal selbst ist 2-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-metathiazanon-(4)-1-dioxyd (II,  $R = CH_3$ ,  $Ar = p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ). (A. R. Surrey, W. G. Webb u. R. M. Gesler, Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). – Bae. (Rd 215)

**Muscopridin,  $C_{16}H_{25}N$ , ein basischer Bestandteil des natürlichen Moschus,** hat die Konstitution I, wie von G. Buchi auf Grund



biogenetischer Überlegungen angenommen und durch Abbaureaktionen sowie durch Totalsynthese bewiesen wurde. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). – Bae. (Rd 216)

<sup>1)</sup> Siehe diese Ztschr. 68, 530 [1956].