

W. ROEVER, Duisburg: Über die Wirkung grenzflächenaktiver Stoffe als Zusätze zur Zinkstaubzementation von Cadmium und Thallium.

Es wurde über ein neues Verfahren zur Zementation von Cadmium und Thallium aus technischen Zinklaugen berichtet, wobei zum Stabilisieren des Cd/Tl-Zementates und zur Verbesserung der Abscheidung und Erfassung stark oberflächenaktive Stoffe in kleinen Mengen (10–30 mg/l) als Zusätze angewandt werden. Die Netzmittel werden der Lösung, gegebenenfalls zusammen mit gleichfalls geringen Mengen organischer Schutzkolloide (Fischleim), vor der Zinkstaub-Fällung zugegeben.

Die Cd/Tl-Zementate aus unreinen Zinklaugen, z. B. den Zinkendlaugen der chlorierenden Röstung von Schwefelkies-Abbränden, neigen oft zur schnellen Wiederauflösung unter Wasserstoff-Entwicklung. Dieses ist bedingt durch ungünstige physikalisch-chemische Beschaffenheit der Lösung, vor allem durch störende geringe Gehalte an Fremdmetallen (Ni, Cu, Co, As). Grenzflächenaktive Zusätze, bevorzugt nicht-ionogenen Charakters (z. B. Alkylpolyäthylenoxyde), heben den schädlichen elektrochemischen Einfluß der Schwermetallsalze weitgehend auf. Die Zementate werden beständig, grobkörniger und besser abtrennbar. Die Abscheidung von Cd und Tl wird im Verhältnis zur angewandten Zink-Menge wesentlich günstiger und es werden erheblich wirtschaftlichere Ausbeuten erzielt.

K. BIELFELDT, Schwandorf/Bay.: Die Gewinnung des Galliums als Nebenprodukt der Aluminiumoxyd-Erzeugung.

Ga wird meist zu den seltenen Elementen gerechnet, obwohl die Häufigkeit in der Erdkruste zwischen der des Hg und Pb liegt. Dies ist dadurch zu erklären, daß das Ga keine eigenen Mineralien bildet und nur in sehr feiner Verteilung in der Erdkruste vorkommt. Es tritt in erster Linie als Begleiter des Zn und des Al auf und wurde bisher vorwiegend aus Zinkdestillationsrückständen gewonnen. Nach dem zweiten Weltkrieg wurden dann von verschiedenen Seiten Versuche unternommen, auch die Natriumaluminatlaugen der Al_2O_3 -Gewinnung nach Bayer als Rohstoff für Ga auszuwerten. Die direkte Elektrolyse gelang bis vor kurzem nicht. Daher mußte das chemisch sehr ähnliche Al abgetrennt werden, was in einer Reihe

von Patenten beschrieben ist. Entweder wird eine Trennung des Ga vom Al durch fraktionierte Fällung des Al mit HCl oder CO_2 vorgeschlagen oder eine selektive Ausfällung des Al mit $Ca(OH)_2$ beschrieben. Der eleganteste und billigste Weg wurde in einer Dissertation von P. de la Bretèque ausgearbeitet. Unter bestimmten günstigen Arbeitsbedingungen gelingt es, das Ga direkt aus der Betriebslauge elektrolytisch an Hg niederzuschlagen. Nach Extraktion aus dem Hg mit NaOH wird es ohne weitere Raffination sehr rein elektrolytisch abgeschieden. Mit diesem Verfahren dürfte es gelingen, das Ga zu wesentlich erniedrigten Gesteungskosten herzustellen und damit das Hindernis des hohen Preises für eine ausgedehnte Verwendung weitgehend abzubauen.

F. ENSSLIN, Goslar: Gewinnung und Feinreinigung von Germanium.

Aus den 5 bis 15 % Germanium als Oxyd enthaltenden Konzentraten wird das Germanium in salzsaurer Lösung unter Durchleiten von Chlor und Salzsäure als Tetrachlorid abdestilliert. Aus dem erhaltenen Germanium-Rohchlorid entfernt man das gelöste Arsenchlorid durch eine Vorreinigung in drei hintereinandergeschalteten Kolben, die mit einer Widmerkolonne versehen sind und auf die ein Dephlegmator aufgesetzt wurde. Der Arsen-Gehalt im vorraffinierten Tetrachlorid beträgt dann noch 0,1 %. Zur Entfernung der Schwefel- und Selenchloride wird das Tetrachlorid mit konz. Salzsäure zweimal gewaschen. Letzte Arsen-Spuren entfernt man aus dem Tetrachlorid, indem man es in fünf hintereinandergeschalteten Destillationskolben über Kupferpulver destilliert. Der Arsen-Gehalt liegt dann unter 0,00001 %. Außerdem ist das Material frei von allen weiteren Verunreinigungen.

Es wird dann mit bidestilliertem Wasser hydrolysiert, das erhaltene Oxyd in Quarzgefäßen bei 300 bis 800 °C getrocknet und mit besonders gereinigtem Wasserstoff zunächst bei 600 bis 650 °C zu Germanium reduziert und nach der vollständigen Reduktion bei 1050 °C zu einem Regulus geschmolzen.

Das reduzierte Germanium, dessen elektrischer Widerstand mindestens 1 Ohm \times cm beträgt, wird durch Zonenschmelzen weiter gereinigt, bis sein elektrischer Widerstand 30 bzw. 50 Ohm \times cm beträgt. [VB 107]

Rundschau

Die Atomgewichtstabelle 1957 enthält, wie E. Wichers mitteilt, nur noch die Atomgewichte der Elemente 1 bis 83 (außer 43 und 61), 90 und 92. Alle Zahlenwerte sind gegenüber der Tabelle 1955 unverändert. In einer besonderen Liste sind die Massenzahlen ausgewählter Isotope (durchweg derjenigen mit der längsten bekannten Halbwertszeit) der radioaktiven Elemente 43, 61 und 84–102 mit charakteristischen Eigenschaften zusammengefaßt. Diese Trennung geschah, weil Atomgewichte bei chemischen Rechnungen in anderer Weise verwendet werden als Massenzahlen. Als Symbole wurden abgeändert bzw. neu festgesetzt: Ar (18 Argon), Es (99 Einsteinium), Fm (100 Fermium), Md (101 Mendelevium), No (102 Nobelium). Es wird über die Bestrebungen zur Aufstellung einer gemeinsamen Skala für Atomgewichte und Nuklidmassen berichtet. Nach Ablehnung verschiedener Möglichkeiten empfahl die Atomgewichtskommission zunächst die Einigungsbestrebungen auf eine allgemeine Annahme der einen oder anderen der existierenden Skalen zu beschränken, jedoch werden $^{19}F = 19$ einerseits und $^{12}C = 12$ andererseits als mögliche Bezugsgrößen einer neuen, den Belangen der Chemiker wie der Physiker Rechnung tragenden einheitlichen Skala weiter diskutiert. (J. Amer. Chem. Soc. 80, 4121 [1958]). –Bd. (Rd 400)

Zur Wahl einer gemeinsamen Bezugsgröße für Atomgewichte und Nuklidmassen nimmt J. Matlauch Stellung. Er lehnt $^{19}F = 19$ als Bezugsgröße einer solchen Skala vom Standpunkt des Physikers aus scharf ab; Gründe: 1. Bei massenspektroskopischen Bestimmungen von Nuklidmassen ist der wichtigste Substandard die Masse von ^{12}C , dessen Masse besonders genau mit der von ^{16}O verglichen werden kann, weil das Verhältnis der Massenzahlen einfach, nämlich 3:4 ist. Die Genauigkeit eines Vergleichs von ^{19}F mit ^{12}C ist zwangsläufig geringer, wodurch auch die Bestimmungsgenauigkeit für die Masse vieler anderer Nuklide geringer wird. 2. Der Vergleich massenspektrographisch ermittelter Massen mit den sog. Q-Werten läßt sich mit ^{12}C oder ^{16}O als Bezugsgröße für sehr viel mehr Nuklide durchführen als mit ^{19}F . – Die Einführung von ^{19}F als Bezugsgröße hätte den Vorteil, daß einmal ^{19}F keine natürlich vorkommenden Isotope besitzt und zum anderen die Werte der internationalen Atomgewichtstabelle sich nur um 0,0041 % ändern würden. Da Atomgewichtsbestimmungen in Zukunft fast ausschließlich auf physikalischem Weg erfolgen dürften,

verliert das erste Argument seine Bedeutung. Die bei einer Einführung von $^{12}C = 12$, $^{15}N = 15$, $^{17}O = 17$ oder $^{18}O = 18$ sich ergebenden Änderungen der Atomgewichte wären aber entweder kleiner oder ebenso groß wie mit $^{19}F = 19$. Von allen diesen Möglichkeiten ist ^{12}C aus verschiedenen weiteren Gründen, die genannt werden, für den Physiker bei weitem am besten geeignet, viel besser auch als $^{16}O = 16$, das bisher von den Physikern als Bezugsgröße verwendet wird. (J. Amer. Chem. Soc. 80, 4125 [1958]). –Bd. (Rd 401)

Die Mengen an langlebigem radioaktivem Niederschlag maßen M. Eisenbud und J. H. Harley. Gummiertes Papier wurde an einer großen Zahl von Orten in der ganzen Welt jeweils 24 h exponiert und in New York zentral gemessen, der ^{90}Sr -Anteil berechnet und die äußere γ -Dosis in Luft geschätzt. Der Vergleich mit radiochemischen Analysen zeigte an einigen Orten, daß das Berechnungsverfahren eher zu hohe Werte liefert, im Mittel bei den für den Vergleich herangezogenen Stationen um einen Faktor 1,45. Die Ablagerung von ^{90}Sr bis Juni 1955 betrug nach den Rechnungen in den USA 4 bis 21 mC/km², auf der Nordhalbkugel mit Ausnahme der USA im Mittel 6 mC/km², auf der Südhalbkugel etwa die Hälfte. Die berechnete äußere γ -Dosis in Luft hat eine untere Grenze bei ca. 10 mrad an einigen Meßstellen auf der Südhalbkugel und erreicht mit Ausnahme des Pazifik und der USA eine obere Grenze von ca. 45 mrad. In USA liegt die untere Grenze bei 20 mrad und sowohl in den Staaten als auch im Pazifik in der Nähe der Explosionsorte die obere Grenze bei ca. 180 mrad. (Science [Washington] 128, 399 [1958]). –Sn. (Rd 396)

Langlebige Co-Isotope im Fallout (radioaktiven Niederschlag). Drei Proben, die nach einem Bombenversuch auf den Marshallinseln genommen wurden, haben P. O. Strom und Mitarbb. auf Co und Sr analysiert. Nach einer Hydroxyd-Fällung aus ammoniakalischer Lösung wurde die Lösung mit H_2S behandelt. Der erhaltene Niederschlag wurde mit einer Na_2SO_4 - $NaHSO_4$ -Lösung extrahiert, um Mn zu entfernen, da der γ -Strahler ^{54}Mn ebenfalls als Sekundärprodukt auftritt. Co wurde mehrmals abwechselnd als Hydroxyd und als Co(III)-nitrit gefällt und die chemische Ausbeute durch Wägung des Nitrits bestimmt. In dem erhaltenen Präparat wurden ^{57}Co , ^{58}Co und ^{60}Co nachgewiesen. Angegeben

werden die relativen Atomzahlen $^{60}\text{Co}:^{90}\text{Sr}$ $0,274 \pm 0,100$; $^{57}\text{Co}:^{90}\text{Sr}$ $0,043 \pm 0,014$; $^{58}\text{Co}:^{90}\text{Sr}$ $0,023 \pm 0,017$. Daraus ergibt sich daß Co keine nennenswerte Gefahr bei der Inkorporation bildet, wohl aber einen wesentlichen Beitrag zur äußeren Strahlenbelastung durch die Spaltprodukte liefern kann. (Science [Washington] 128, 417 [1958]). — Sn. (Rd 397)

Die photographische Platte als akustisch-optischer Bildwandler wurde von *Gertrud Keck* untersucht und die Empfindlichkeit gegenüber früheren Verfahren gesteigert. Die chemische Reaktion in der photographischen Schicht läßt sich durch Ultraschall steuern, so daß der Entwicklungs- und auch der Fixiervorgang beeinflusst werden. Belichtet man die Platte in verdünnter Entwicklerlösung und läßt gleichzeitig Ultraschall einwirken, so werden die vom Ultraschall getroffenen Stellen schneller geschwärzt. Dies bewirkt schon eine Beschallungsintensität von etwa 1 W/cm^2 in 20 bis 30 sec (Frequenz 3,9 und 6,5 MHz). Sodann wird wie üblich fixiert. — Wird die unentwickelte Platte (Tageslicht) in einem verdünnten Fixierbad beschallt, so wird an dem vom Ultraschall getroffenen Stellen Bromsilber schneller gelöst und sie bleiben bei der nachfolgenden Entwicklung heller. Man erhält gegenüber der ersten Methode ein Negativ. (Naturwissenschaften 45, 285 [1958]). — Eb. (Rd 362)

Zur Härtebestimmung im Wasser hat *F. L. Hahn* das *Schwarzenbachsche* Härteprüfverfahren modifiziert. Das Wasser wird nicht mit dem Reagens, alkalische Lösung von Äthylendiamintetraessigsäure, titriert, sondern umgekehrt das Reagens vorgelegt und mit dem zu prüfenden Wasser bis zum Umschlag des Indikators, Eriochromschwarz T mit etwas Methylrot als Kontrastfarbstoff, titriert. Hierdurch lassen sich Störungen ausschalten, wie die Zersetzung des Indikators durch Spuren Mn oder Cu, die durch Überschuß des Komplexbildners vermieden wird, und die Verzögerung des Umschlages. Außerdem lassen sich beliebige Puffer verwenden, da Ca und Mg nie im Überschuß vorhanden sind. (*F. L. Hahn*). — Eb. (Rd 380)

Reduktion von Uranhexafluorid zu UF_4 mit CCl_4 untersuchten *J. S. Nairn*, *D. A. Collins* und *J. C. Taylor*. Läßt man im Autoklaven UF_6 und CCl_4 im Verhältnis 1:4 bei 100–200 °C aufeinander einwirken, dann entstehen nahezu quantitativ und in rascher Reaktion UF_4 , Cl_2 und Fluor-chlormethane. Die Reaktion verläuft über Zwischenverbindungen wie UF_5 , U_2F_9 usw. Das Verfahren läßt sich zu einem kontinuierlichen Prozeß ausgestalten, wenn man die Reduktion im Drehrohrföfen bei 400–500 °C ablaufen läßt. Einmal aufgeheizt, sorgt die Reaktionswärme für die notwendige Reaktionstemperatur. Das Verfahren soll technisch als einstufiges Verfahren den übrigen Methoden der Reduktion (mit H_2 , HCl , HBr usw.) überlegen sein, sehr reines UF_4 liefern und es sollen Nebenprodukte anfallen, die anderweitig verwendbar sind: CCl_2F , CF_3Cl sind Verbindungen vom Frigen-Typ. (Internat. Conf. on Atomic Energy 1958 Genf P/300). — Gä. (Rd 435)

Über Darstellung und physikalisch-chemische Eigenschaften von Siliciumnitrid berichten *E. T. Turkdogan*, *P. M. Bills* und *V. A. Tippet*. Zur Darstellung dienten verschiedene Verfahren: 1. Erhitzen von amorphem Silicium im N_2 -Strom. Der Umsatz verläuft bei Temperaturen über den Schmelzpunkt (1430 °C) des Siliciums und Zusatz von 1 % CaF_2 am raschesten ab. 2. Umsetzung von SiCl_4 mit NH_3 zu $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$, das durch Erhitzen im N_2 -Strom in das Nitrid übergeführt wird. 3. Umsetzung von Legierungen des Si mit Fe, Ni oder Mn mit Ammoniak (10 % NH_3 + 90 % H_2 in der Gasphase) bei 600 °C mit anschließendem selektiven Herauslösen des Metalls. Die Zusammensetzung der erhaltenen Präparate entsprach stets der Formel Si_3N_4 . Nach Röntgenstrukturuntersuchungen existieren zwei Verbindungen dieser Zusammensetzung, die als $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (hexagonal, $a = 7,748 \text{ \AA}$, $c = 5,617 \text{ \AA}$, $V = 292,0 \text{ \AA}^3$, Röntgendichte $3,184 \text{ g/ml}$, pykn. Dichte $3,19 \text{ g/ml}$) bzw. als $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (hexagonal, $a = 7,608 \text{ \AA}$, $c = 2,911 \text{ \AA}$, $V = 145,9 \text{ \AA}^3$, Röntgendichte $3,187 \text{ g/ml}$, pykn. Dichte $3,19 \text{ g/ml}$) bezeichnet werden. Nach Verfahren 1) bildet sich bei Gegenwart nicht umgesetzten Siliciums $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, das bei weiterem Erhitzen im N_2 -Strom in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ übergeht. Technisches Siliciumnitrid enthält sowohl α - als auch $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Bei der Präparation nach Verfahren 2) erhält man ebenfalls ein Gemisch beider Formen. Wird bei Gegenwart von Metallen nitrirt (Verfahren 3), so zeigen die zunächst erhaltenen Produkte weder die Röntgeninterferenzen der α - noch die der β -Form. Der nach Fortlösen des Metalls verbleibende Rückstand ist dagegen, wie das Röntgendiagramm ausweist, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Dies Verhalten scheint dahin zu deuten, daß sich nach 3) zunächst ein komplexes Nitrid $\text{M}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ bildet, aus dem bei der chemischen Zersetzung $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ entsteht. Eine Überführung der β -Form in die α -Form gelang nicht. Gepulvertes Si_3N_4 beider Formen wird durch heiße konz. Salzsäure nur wenig, durch konz. heiße Salpetersäure hingegen erheblich angegriffen, wäßrige Kali-

lauge ist ohne merkliche Einwirkung, geschmolzenes KOH zersetzt unter Abspaltung von NH_3 . Fein verteiltes Si_3N_4 wird bei $2\frac{1}{2}$ wöchigem Erhitzen an Luft auf 800 °C geringfügig oxydiert, bei 1450 °C dagegen in beträchtlichem Umfang. (J. Appl. Chem. 8 296 [1958]). — Bd. (Rd 365)

Eine Sensibilisierung der Polymerisation von Acetylen und Butadien durch weiche Röntgenstrahlung in Gegenwart von Edelgasen fanden *D. C. Bardwell* und *Mitarb.* Acetylen polymerisiert bei 700 mm Hg zu Cupren mit einer Geschwindigkeit von 1,4 %/h bei einer Energieabsorption von $6 \cdot 10^{19} \text{ eV/h}$ (50 kV/50 mAmp). Mit steigendem Partialdruck von Edelgasen nimmt diese Geschwindigkeit zu. Während Helium keinen Einfluß zeigt, beträgt der Faktor der Geschwindigkeitszunahme bei einem Molverhältnis von 1:1 bei Neon 5, bei Argon 30, bei Krypton 60 und bei Xenon 148. Für Butadien sind die entspr. Zahlen 14 für Ar, 28 für Kr und 75 für Xe. Ähnliche Reaktionen wurden beim Äthylen gefunden. Man nimmt an, daß der Effekt auf einer Übertragung der Ionisationsenergie und Anregungsenergie vom Edelgas auf die Kohlenwasserstoffe beruht. (Chem. Eng. News 36 (38), 55 [1958]; J. Chem. Phys. 28, 167 [1958]). — Wo. (Rd 406)

Potentiometrische Titrations mit Natrium-tetraphenylborat sind möglich, wenn man nach *W. J. Kirsten*, *A. Berggren* und *K. Nilsson* eine Silberelektrode gegen eine Glaselektrode oder eine mit NaNO_3 -Agar-Brücke versehene Kalomelelektrode schaltet und die durch Zusatz von Acetat-Puffer auf pH 5,0 gebrachte Probelösung mit 0,1 n Na-tetraphenylborat-Lösung titriert. Bei Lösungen, die Halogen-Ionen enthalten, ist es zweckmäßig, an die Silberelektrode ein positives Potential anzulegen, das bei Beginn der Titration zweckmäßig 500 mV beträgt. Auf diese Weise wird eine sonst leicht auftretende „Vergiftung“ der Elektrode vermieden. Es lassen sich so außer Kalium, Rubidium, Cäsium und Ammonium zahlreiche organische Basen direkt titrieren. Bei solchen Basen, bei denen die Löslichkeit der Tetraphenylborat-Verbindung verhältnismäßig groß ist, ist die Anzeige des Äquivalenzpunktes zu unscharf. In solchen Fällen wird ein gemessener Überschuß der Reagenslösung zur Probelösung gegeben, der ausfallende Niederschlag abfiltriert und der verbleibende Überschuß an Reagens mit einer geeigneten Base zurücktitriert. Die als Maßflüssigkeit verwendete wässrige Na-tetraphenylborat-Lösung ist bemerkenswert titerkonstant. Silberlösungen sind zur Einstellung der Maßflüssigkeit nicht geeignet, da dann zu niedrige Werte erhalten werden. Allem Anschein nach wird durch Silber etwas mehr als ein Äquivalent Tetraphenylborat gefällt. (Analytic. Chem. 30, 237 [1958]). — Bd. (Rd 399)

Die Protonenresonanzspektren von geometrischen Isomeren kondensierter, hydrierter Ringe untersuchten *J. Musher* und *R. E. Richards*. Bei 29,92 MHz und einer Auflösung von $1:10^8$ zeigte sich bei einer ganzen Reihe substituierter Dekaline, daß die cis-Verbindungen scharfe Linien von einer Breite um 5 Hz gaben, während die trans-Isomeren breite verwischene Banden mit angedeuteter HFS (Hyperfeinstruktur) und einer Breite um 35 Hz gaben. Die Autoren erklären dies dadurch, daß das starre Kohlenstoffgerüst der trans-Verbindung Protonen enthält, deren axiale oder äquatoriale Lage festliegt und die somit durch eine spin-spin-Wechselwirkung Anlaß zu einer HFS geben können. Anders die cis-Verbindung, bei der zwei Formen möglich sind, die sich aber dadurch unterscheiden, daß die Konstellation der Wasserstoffe in beiden entgegengesetzt ist. Für den Fall, daß sich diese beiden Formen rasch genug ineinander umwandeln, tritt ein so rascher Konstellationswechsel der Protonen ein, daß ihre Unterschiede sich verwischen, wodurch in der Protonenresonanz dann die bei der trans-Verbindung angedeutete HFS verschwindet und einfache, scharfe Linien auftreten. Da dies der Fall ist, nehmen die Autoren für diese cis-Verbindungen eine Inversionsfrequenz größer 30 MHz an. (Proc. Chem. Soc. [London] 1958, 230). — Wo. (Rd 408)

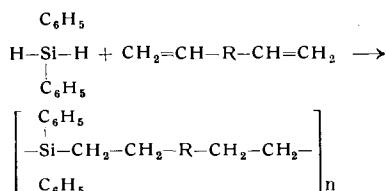
Die Beeinflussung der Lage der Protonenresonanz durch benachbarte Halogen untersuchten *A. A. Bothner-By* und *C. Naar-Colin*. Auf die Lage der Protonenresonanz ist die elektronische Umgebung der C-H-Bindung von großem Einfluß. Bei der Untersuchung vieler aliphatischer und alicyclischer Mono-, Di- und Trihalogen-Verbindungen (Chloride, Bromide, Jodide) in Cyclohexan als Lösungsmittel und Standard zeigte sich, daß die Verschiebung der Protonenresonanz gegenüber dem Lösungsmittel um so größer war, je größer das Dipolmoment war. Der Einfluß ist nur in unmittelbarer Nachbarschaft vorhanden, die Verschiebung ist dem in Richtung der C-H-Bindung wirkenden Dipolmoment proportional. Man erklärt den Effekt nicht durch die Wirksamkeit des induktiven und elektromeren Effekts, sondern durch eine magnetische Anisotropie, die durch eine Wechselwirkung des Magnetfeldes mit dem Dipol induziert wird. Diese In-

duktion soll auch die Ursache für die Verschiebungen der Resonanzfrequenz bei Kohlenwasserstoffen – z. B. bei $-\text{CH}_3$ - und $-\text{CH}_2$ -Gruppen – sein. (J. Amer. chem. Soc. 80, 1728 [1958]). – Wo. (Rd 383)

Die Messung von Protonenresonanzen zur Konfigurationsermittlung von alicyclischen Verbindungen beschreiben R. U. Lemieux und Mitarbeiter. Zur Konfigurationsbestimmung der isomeren 3-Methoxy-cyclohexenoxyde führt man eine Methanolyse und anschließende Acylierung aus, die isomere 1-Acyloxy-2,6-dimethoxy-cyclohexane liefert. Auf Grund der Protonenresonanzspektren können diese eindeutig zugeordnet werden, da die Wechselwirkungen des Wasserstoffs an C_1 mit denen an C_2 oder C_6 verschieden sind je nachdem, ob beide axial oder einer äquatorial steht. Es läßt sich zeigen, daß bei axialer Stellung aller drei Wasserstoffe ein Triplett auftritt, dessen mittlere Linie doppelt so intensiv ist wie die anderen. Befindet sich eines der Protonen aber in äquatorialer Stellung, so ist ein Quartett mit intensitätsgleichen Linien zu erwarten. Diese Theorie wird durch das Experiment gestützt, gleichzeitig aber ist auch bewiesen, daß es sich nicht um ein 1-Acyloxy-2,3-dimethoxycyclohexan handeln kann, da diese Verbindung ein linienreicheres Spektrum geben müßte. Die Zuordnung konnte durch chemische Untersuchungen bestätigt werden. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2237 [1958]). – Wo. (Rd 384)

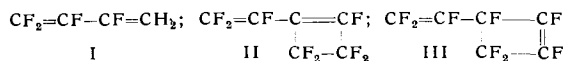
Über eine photochemische Aminosäure-Synthese berichtet A. R. Deschreider. Dazu wurden 0,1 m Lösungen von Bernstein-, Malein-, Propion- und Essigsäure in Gegenwart von Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumrhodanid mit einer Hg-Quarzlampe (2537 Å) 24 h belichtet (die Leistung der Lampe betrug 7,5 W/cm², die Oberfläche 44 cm²). Die Lösungen wurden nach dem Einengen mit Aceton/HCl von den Ammoniumsalzen befreit und die Aminosäuren nach Aufnahmen in Isopropanol papierchromatographisch nachgewiesen (Phenol/Wasser, aufsteigend). Aminosäuren wurden dann gefunden, wenn Ammoniak oder Ammoniumcarbonat verwendet wurden. Von den Säuren gab lediglich Essigsäure keine Reaktion. Bei Bernstein- und Propionsäure ist Glycin, bei Maleinsäure Asparagin Hauptprodukt. Als Nebenprodukt entsteht in allen Fällen Alanin. Bei Bernsteinsäure beobachtet man zusätzlich das Auftreten eines Aldehyds (UV-Absorption bei 2750 Å). (Nature [London] 182, 528 [1958]). – Wo. (Rd 407)

Die Polyaddition von Diphenylsilan an bifunktionelle ungesättigte Verbindungen beschreibt K. Kojima. Als Katalysator dient Platinmohr. Die Addition verläuft im zugeschmolzenen Glasrohr bei 110–120 °C unter Stickstoff in 50 h. Die Ausbeuten bei



Addition an Diallylphthalat bzw. Divinyl-tetramethyl-disiloxan betragen 76 % bzw. 78 %. (Bull. chem. Soc. Japan 31, 663 [1958]). – Gä. (Rd 411)

Neue fluorierte Dien-Kohlenwasserstoffe sind 1,1,2,3-Tetrafluor-butadien-1,3 (Dihydroperfluor-butadien) I, sowie die Perfluor-vinyleyclobutene II und III. Im Gegensatz zum perfluorierten Butadien polymerisiert und copolymerisiert I leicht (wahrscheinlich durch die Methylene-Gruppe). Das Polymerisat ist

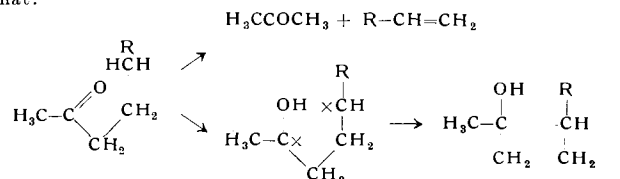


flammwidrig, thermostabil (Erweichungspunkt ~ 260 °C), unempfindlich gegen Oxydation. I gewinnt man durch LiAlH_4 -Reduktion von 3,4-Dichlor-perfluoräthylbutyrat zum Alkohol. Letzterer wird über sein Tosylat in das Jodid umgewandelt, das schließlich mit Zn enthalogeniert wird. Die fluorierten Vinyleyclobutene sind durch thermische Reaktion von 1,2-Dichlor-1,2,2-trifluor-1-jodäthan mit Perfluorocyclobuten und anschließender Enthallogenierung mit Zn in Eisessig zugänglich. Durch Addition von Alkoholen, Aminen oder Thiolen an II und III dürften interessante heterocyclische Verbindungen entstehen. (Chem. Engng. News 36, Nr. 38, 48 [1958]). – Gä. (Rd 432)

Synthese von Duren (1,2,4,5-Tetramethyl-benzol) aus Pseudocumen (1,3,4-Trimethylbenzol) beschreiben J. G. Hendrickson und F. T. Wadsworth. Duren-Synthesen gewinnen an Interesse, da Duren in steigendem Maße zur Herstellung polybasischer Säuren

für die Kunststoffindustrie verwendet wird. 2 Mol Pseudocumen werden mit 1 Mol Formaldehyd zum Dipseudocumyl-methan, Bis(2,4,5-trimethylphenyl)-methan, gekuppelt (Katalysator Toluolsulfonsäure, 2 h, 100 °C). Im zweiten Schritt wird Dipseudocumyl-methan über Mo-Al-Oxyd-Katalysatoren hydrogenolytisch gerrackelt (Stahlautoklav, ~ 7 atm., 400–500 °C). Die entstehenden Kohlenwasserstoffe werden durch Destillation getrennt. Duren-Ausbeute 84 mol %. (Ind. Engng. Chem. 50, 877 [1958]). – Gä. (Rd 355)

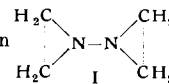
Eine photochemische Synthese von Cyclobutanol-Derivaten fanden N. C. und D. D. H. Yang bei der Untersuchung der Photoreaktionen von aliphatischen Ketonen mit Cyclohexan. Während z. B. Aceton das Cyclohexan unter Bildung von Cyclohexen, i-Propanol, Pinakon und eines Carbinols dehydriert, tritt bei den Ketonen mit einer längeren aliphatischen Kette eine intramolekulare Dehydrierung ein, die einen Ringschluß zur Folge hat:



Daneben erhält man Photolyseprodukte der Ketone, nämlich Aceton und das entspr. Olefin, z. B. aus Octan-2-on das Penten-1 in reiner Form. Die Reaktion wurde mit Pentan-, Octan- und Nonan-2-on ausgeführt und lieferte die Cyclobutanole in Ausbeuten zwischen 10 und 20 % d. Th. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2913 [1958]). – Wo. (Rd 386)

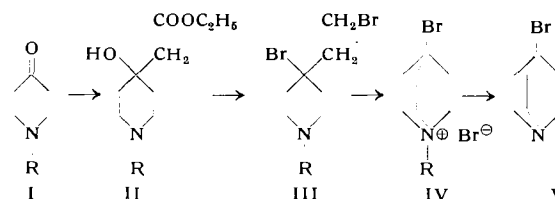
Das bicyclische System, 1,1'-Bis-aziridin, synthetisierten A. F. Graefe und R. E. Meyer. 1-Chlor-aziridin, $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClN}$, Kp_{245} 37,5 bis 38,3 °C, erhältlich aus Äthylendiamin und wäßriger Hypochloritlösung bei ca. -5 ° bis -10 °C, Ausbeute 80 %, gibt mit 1-Li-Aziridin bei -50 °C in Äther 1,1'-Bis-aziridin (I), $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$, Kp_{750} 83,0–83,2 °C, n_D^{20} 1,4356, d_4^{20} 0,901, Verbrennungswärme

710 kcal, Ausbeute 20 %. Die Konstitution von



I steht mit dem IR-Spektrum, dem Verhalten bei der Oxydation mit KJO_3 und der berechneten Molrefraktion in Einklang. Beim Erhitzen in O_2 -Atmosphäre ist I extrem explosiv. (J. Amer. chem. Soc. 80, 3939 [1958]). – Ma. (Rd 427)

Die Synthese von 4-Brom- und 4-Hydroxy-chinuelidin gelingt nach C. A. Grob und P. Brenneisen auf folgendem Weg: N-Benzoyl-4-piperidin I, wird mit Bromessigester/Zn (nach Reformatski) in II überführt; dieses wird mit LiAlH_4 zum Diol reduziert (dabei wird auch die Benzoyl-Gruppe zur Benzyl-Gruppe reduziert), das

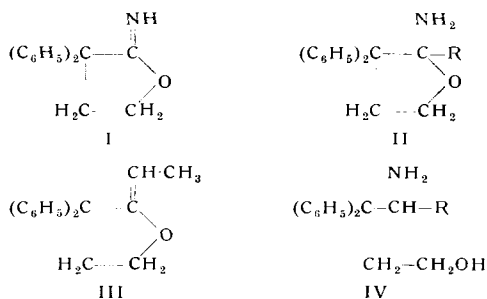


mit 66proz. HBr das Hydrobromid von III liefert. Beim Erwärmen der benzolischen Lösung von III fällt 1-Benzyl-4-brom-chinuelidinium-bromid (IV) aus. Die Benzyl-Gruppe wird hydrogenolytisch entfernt. Wird das Diol mit Tosyl-Cl behandelt, dann entsteht in den gleichen weiteren Reaktionsschritten 4-Hydroxy-chinuelidin. In H_2O -haltigen Lösungsmitteln zersetzt sich die 4-Brom-Verbindung in Formaldehyd und 4-Methylen-piperidin. (Helv. chim. Acta 41, 1184 [1958]). – Gä. (Rd 376)

Triarylmethan-Farbstoffe vom Malachitgrün-Typ mit substituiertem Thiophen und Thionaphthen als Komponente synthetisierten V. V. Ghaisas, B. J. Kane und F. F. Nord. Zur Synthese wurden die Aldehyde der Heterocyclen mit Dimethylanilin und ZnCl_2 kondensiert, die Leukoverbindungen mit MnO_2 zum Farbstoff oxydiert, der als ZnCl_2 -Komplex isoliert wurde. Die 2- bzw. 3-Thionaphthaldehyde waren durch Metallierung der Kohlenwasserstoffe mit n-Butyl-Li und Umsetzung der Aryl-Li-Verbindung mit N-Methylformanilid zugänglich. 2- und 3-Thionaphthen-Malachitgrün zeigen in ihren Absorptionsspektren eine batho-

chrome Verschiebung der Sekundärbanden, die wahrscheinlich durch Polarisationsveränderungen in der Molekel sowie durch Elektronenresonanzeffekte durch den heterocyclischen Ring bedingt sind. (J. organ. Chemistry 23, 560 [1958]). –Gä. (Rd 357)

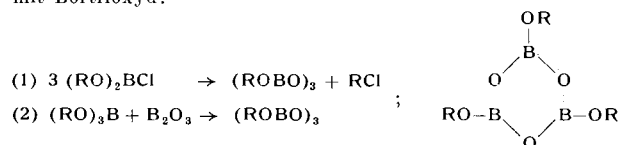
Darstellung und Reaktionen von 2-Amino-tetrahydrofuranen beschreiben N. R. Easton, C. A. Lukach, S. J. Nelson und V. B. Fish. 3,3-Diphenyl-2-furanonimin I, reagiert mit Grignard-Reagentien zu II. Wird II mit verd. warmer Mineralsäure behan-



delt, dann entsteht das entspr. Alkylden-Derivat (III für R = Äthyl). Reduktion von II mit LiAlH_4 führt zu IV, dessen beide Racemate getrennt wurden. Pyrolyse des Hydrochlorides von IV gibt das entspr. Pyrrolidin-Derivat. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2519 [1958]). –Gä. (Rd 410)

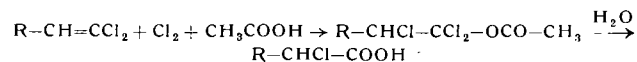
Die Isolierung von Triterpenen aus nordböhmischer Braunkohle gelang V. Jarolím, M. Streibl, M. Horák und F. Šorm. Aus einer Montanwachsfraktion wurden durch Chromatographie an Al_2O_3 und fraktionierte Kristallisation 15 kristallisierte Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Lactone) erhalten. Identifiziert wurden das Triterpenoidketon Friedelin, das Triterpen Friedelan-3 β -ol, Oxyallobetulon, Oxyallobetulin und Allobetulin. (Chem. and Ind. 1958, 1142). –Ma. (Rd 369)

Die Darstellung der cyclischen Metaborsäure-ester beschreibt M. F. Lappert. Zwei Wege erweisen sich als geeignet: 1. Thermische (150–250 °C) oder katalytische (AlCl_3 , 20 °C) Zersetzung von Dialkyl-chlorboraten; 2. Umsetzung von Trialkyl-orthoboraten mit Bortrioxyd:



Folgende Ester werden dargestellt: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, und sek-Butyl-metaborat. tert. Butylmetaborat ließ sich nicht darstellen. Die Ester erleiden Disproportionierung beim Destillationsversuch (Reaktion 2); sie hydrolysieren leicht zu Borsäure und dem entspr. Alkohol. (J. chem. Soc. [London] 1958, 2790). –Gä. (Rd 412)

Über Synthesen von α -Halogen-carbonsäuren mit reaktionsfähigen Gruppen in ω -Stellung berichtet A. N. Nesmejanov. Verbindungen mit der Gruppierung $\text{CX}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ reagieren in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Hg-Acetat mit Br_2 oder Cl_2 :



Aus den entspr. Pentenen-1 werden so dargestellt: α -Brom- δ -chlor-, α,δ -Dichlor-, α -Chlor- δ -aceto- und α -Chlor- δ -cyano-valeriansäure. Ähnlich reagieren substituierte Propene: 1,1-Dichlor-3-phenylpropen-1 \rightarrow α -Chlor- β -phenyl-propionsäure. (Nachr. Akad. Wiss. [Moskau] Nr. 2, 152 [1958]). –Gä. (Rd 409)

Grenzflächen-Polykondensation. Auf der 134. Tagung der Amer. chem. Soc., wurde eine neuartige Methode bekannt, wonach die Polykondensation in einem 2-Phasensystem in wenigen Minuten, bei Raumtemperatur, ohne erhöhten Druck im offenen Gefäß abläuft. Aus wäßrigem Hexamethyldiamin und Sebacinsäuredichlorid in CCl_4 entsteht an der Phasenberührungsfläche das Polyamid, das als kontinuierlicher Film aus dem System abgezogen werden kann; Molgewichte $\sim 10^4$ und höher. Ähnlich lassen sich Polyester, Polyurethane und Polysulfonamide gewinnen. Die Reaktionskomponenten brauchen nicht hochgereinigt zu sein, noch müssen sie – wie bei der Schmelzfluß-Polykondensation – in genau stöchiometrischer Menge vorliegen, da die Reaktion nur

an der Grenzfläche der beiden Phasen abläuft. Nebenreaktionen treten kaum auf. (Chem. Engng. News 36, Nr. 37, 52 [1958]). –Gä. (Rd 433)

Kleine Mengen Aceton in Methyl-methacrylat-Monomeren bestimmt man nach Y. Takayama und F. Tokiwa spektrophotometrisch durch die Jodoform-Reaktion: Aceton wird mit alkalischer Na-hypoiodit-Lösung in Jodoform überführt, dessen Absorption in HCCl_3 -Lösung bei 347 m μ gemessen wird. Durch Vergleich mit Standardkurven läßt sich die Aceton-Konzentration errechnen. Es lassen sich so 0,001 % Aceton bestimmen; die Methode ist dem Hydroxylamin-hydrochlorid-Verfahren überlegen. (Bull. chem. Soc. Japan 31, 369 [1958]). –Gä. (Rd 354)

N,N-Bis-(2-cyanäthyl)-acrylamid, ein neues Vinylmonomeres, beschreiben W. H. Schuller und D. C. Guth. Es wird durch Cyanäthylisierung von Acrylamid bei 45 °C in überschüssigem Acrylnitril mit methanolischer NaOCH_3 -Lösung als Katalysator erhalten; Fp 66,5 °C, Ausbeute 70 %. Die Polymerisation und Mischpolymerisation mit Acrylamid oder Acrylnitril verlaufen glatt mit Katalysatoren wie Benzoylperoxyd oder α,α' -Azo-bis-isobutyronitril. (J. org. Chemistry 23, 1047 [1958]). –Ma. (Rd 368)

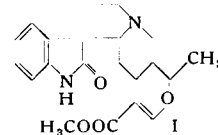
Die Synthese komplexbildender Polymere beschreiben J. Kennedy, E. S. Lane und B. K. Robinson sowie J. Kennedy und G. E. Fieken. Phosphorylierte Polymere wurden aus phosphorylierten Allylester-Monomeren erhalten. Alkalische Hydrolyse von Triallyl-phosphat- und Diallyl-phosphonat-Polymeren führte zu einbasischen Harzen mit einer Na-H-Austauschkapazität von 4,5 Milliäquivalent/g Harz. Oxydative Hydrolyse (mit konz. HNO_3) des phosphorylierten Produkts aus der Reaktion von Chlormethylpolystyrol mit PCl_3 gab ein Harz mit der Austauschkapazität 8,5 Milliäquivalent/g. Eine Anzahl von α -Aminophosphonat-Harzen, die auf verschiedenen Wegen hergestellt wurden und die amphotere komplexbildende Einheit $-\text{NR}-\text{CR}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ enthalten, zeigen gegenüber Cu^{2+} eine Adsorptionskapazität von 1 bis 2,5 Milliäquivalent/g Harz (Na-Form). (J. appl. Chem. 8, 459, 465 [1958]). –Ma. (Rd 428)

Behandlung von Seidenraupen-Kokons mit γ -Strahlung beschädigt im Gegensatz zur Wärme-, Chemikalien- und Vakuumbehandlung den Seidenfaden nicht. Wie U. A. Ariffov und Mitarb. durch Bestrahlen mit einer ^{60}Co -Quelle fanden, läßt sich der bestrahlte Kokon monatelang ohne Zerfall oder sonstige Schäden lagern. Der Bruchkoeffizient und die Wasserpermeabilität sowie die Quellung werden verbessert; die Aufwicklung des Gespinnstes wird erleichtert und die Ausbeute an Rohseide erhöht. Die γ -Bestrahlung von Kokons wird bereits industriell in einer automatischen Anlage mit einer Tagesleistung von 10 t ausgeführt. (Intern. Conf. on Atomic Energy, 1958 Genf P/2321). –Gä. (Rd 434)

2-Methyl-2,3-dihydroxy-buttersäure ist eine von G. C. Whiting entdeckte Säure, die sich in Apfelsäften und Apfelweinen findet. Sie wurde mit Hilfe von säulenchromatographischen Methoden (SiO_2) in Form weißer Kristalle vom Fp 100–101 °C isoliert. (Chem. and Ind. 1958, 720). –Öst. (Rd 339)

Die Konstitution von Mitraphyllin klärten J. C. Seaton, R. Tondeur und Léo Marion auf. Mitraphyllin, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$, Fp 275 bis 276 °C, $[\alpha]_D^{25} -3^\circ$ (CHCl_3), ein Alkaloid aus der Rinde von *Mitragyna rubrostipulacea* Havi., enthält eine COOCH_3 -Gruppe, gibt bei der Hydrolyse Mitraphyllsäure, enthält auf Grund des Spek-

trums eine Oxindol- und eine $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}=\text{CH}-\text{OR}$ -Gruppierung und liefert mit Mineralsäure Mitraphyllal, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$, ein Hemiacetal, das keine Doppelbindung und keine Carboxymethyl-Gruppe mehr enthält. Letzteres geht bei Reduktion nach Wolff-Kishner in Mitraphyllan, $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$, über. Dehydrogenierung von Mitraphyllal gibt 3,4-Diäthylpyridin und 3-Äthyl-oxindol. Milde LiAlH_4 -Reduktion von Mitraphyllin führt zu Mitraphyllol, stärkere zu Dihydro-desoxy-mitraphyllol. Aus diesen Befunden läßt sich für Mitraphyllin Konstitution I ableiten. (Canad. J. Chem. 36, 1031 [1958]). –Ma. (Rd 367)

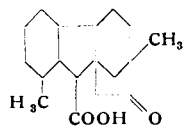


Die Biosynthese von p-Methoxy-zimtsäuremethylester, I, einer wahrscheinlichen Zwischenstufe der Lignin-Synthese, durch den Pilz *Lentinus lepideus*¹⁾ untersuchten H. Shimazono, W. J. Schubert und F. F. Nord. Als Kohlenstoff-Quelle diente 1- ^{14}C -D-Glucose und 6- ^{14}C -D-Glucose. Isolierung von I aus dem Kulturfiltrat und

¹⁾ S. a. diese Ztschr. 69, 765 [1958].

selektiver Abbau (mit KOH → freie Säure; mit KMnO_4 → Anisäure → p-Hydroxybenzoesäure → Phenol → p-iso-Butylphenol → Trimethylbrenztraubensäure) zeigen, daß I aus 1- ^{14}C -D-Glucose etwa die gleiche Radioaktivität wie letztere besitzt, während I aus 6- ^{14}C -D-Glucose mehr als die doppelte Radioaktivität der Glucose enthält. Dies deutet auf den Aufbau von I aus 6- ^{14}C -D-Glucose über Shikimisäure und Prephensäure, während für die Synthese aus 1- ^{14}C -D-Glucose nicht der Weg der gewöhnlichen Glykolyse beschränkt wird. (J. Amer. chem. Soc. 80, 1992 [1958]). – G. (Rd 356)

Die Struktur der Gibberinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$, einem Abbauprodukt bei der sauren Hydrolyse der Gibberelinsäure, klärten B. E. Cross und Mitarb. auf. Das Hexahydrofluoren-Gerüst wurde durch Selen-Oxydation (→ 1,7-Dimethylfluoren) bewiesen sowie durch Oxydation zu Benzol-1,2,3-tricarbonsäure. Die Methylen-carbonyl-Brücke wurde u. a. durch Abbau mit Permanganat bewiesen. Alle Zwischenprodukte wurden isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt. (J. chem. Soc. [London] 1958, 2520). – G. (Rd 378)



Über das Biflorin, eine antibiotisch wirksame Verbindung aus dem Wurzelextrakt von *Capraria biflora* L., berichten V. Prelog und Mitarb. Biflorin, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3$, besitzt mindestens 2 C-Methyl-Gruppen (nach Kuhn-Roth), dagegen keine Hydroxy- und Alkoxy-Gruppen. Die violette Alkohol-Lösung wird durch reduzierende Agentien entfärbt; dies sowie IR- und UV-Spektrum und die Reaktion mit o-Phenylendiamin (Chinoxalin-Derivat) sprechen für eine o-chinoide Verbindung. Reduzierende Acetylierung führt zum Di-O-acetyl-dihydro-Derivat. Biflorin zeigt ein hohes Dipolmoment, 7,19 D, was auf Kopplung des Carbonyls mit dem dritten Sauerstoff, wahrscheinlich einem Äthersauerstoff in einem heterocyclischen Ring schließen läßt. Die Verbindung ist aktiv gegen grampositive und säurefeste Bakterien. (Helv. chim. Acta 41, 1386 [1958]). – G. (Rd 377)

Die Abhängigkeit der Lebenserwartung von Mäusen unter der Einwirkung unspezifischer Agentien und 250 kVp Röntgenstrahlung (1 mm Al + 0,25 mm Cu in einer Dosis von 223 r/Woche über 4 Wochen als Ganzkörperbestrahlung, sowie Neutronen (2,8·10⁸/cm²sec) untersuchten H. J. Curtis und K. L. Gebhard. Um den Einfluß des Überlebens von relativ widerstandsfähigeren Tieren auszuschalten, verwendeten sie halb so große Dosen wie die, die bei längerer Verabreichung in periodischer Folge bei einigen Tieren zum Tode führten. Terpentingöl, Tetanustoxin und -toxoid sowie Typhusvaccine hatten keinen Einfluß, während bei Bestrahlung die Lebenserwartung verkürzt wurde und auch nach den Einzeldosen keine völlige Erholung eintrat. Die Hypothese, daß hierfür mutagene Effekte verantwortlich seien, ließ sich dadurch widerlegen, daß Stickstofflose wie die anderen Substanzen keinen Einfluß zeigten. Durch entspr. Schutzmaßnahmen ließ sich ebenfalls ausschließen, daß die entscheidende Wirkungsstelle der Bestrahlung im blutbildenden Knochenmark liegt. Untersuchung der toten Tiere zeigte, daß trotz der verkürzten Lebensdauer keine anderen Todesursachen vorkamen als bei den unbestrahlten. Obwohl sie unspezifisch wie die anderen Agentien wirkt, unterscheidet sich also die Bestrahlung grundsätzlich von diesen. (Auch eine Wirkung der Bestrahlung auf den Kapillarkreislauf erscheint nicht wahrscheinlich). (Genfer Atomkonferenz 1958 P/912; vgl. a. A. Catsch, R. Koch u. H. Langendorf, Fortschr. Geb. Röntgenstr. Nukl. Med. 84, 462 [1956]). – Wo. (Rd 404)

Den normalen Sr-Gehalt des menschlichen Skeletts prüften L. Thurber und J. L. Kulp. Das Material stammte aus vielen Teilen der Welt. Die Genauigkeit der Analyse wird auf ± 10% geschätzt. In Abhängigkeit von der geographischen Lage wurde eine Schwankung von wenig mehr als dem Faktor 3 gefunden. Die Verteilung des Sr auf die verschiedenen Knochen eines Individuums zeigte keine über die Fehlergrenze hinausgehenden Unterschiede. Der Weltdurchschnitt ergab sich zu 172 ppm Sr in Knochenasche oder $\text{Sr}:\text{Ca} = (4,5 \pm 1) \cdot 10^{-4}$. Da der Wert im Boden im Mittel ($7 \pm 1 \cdot 10^{-8}$) beträgt, folgt daraus ein Diskriminierungsfaktor von 15 ± 2 beim Übergang vom Boden zum menschlichen Skelett. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert 16, der sich aus den im Rahmen anderer Untersuchungen bestimmten Diskriminierungsfaktoren Boden-Pflanze ca. 1, Pflanze-Milch ca. 7, Milch oder Vegetation zum menschlichen Skelett ca. 4 ergibt. (Science [Washington] 128, 256 [1958]). – Sn. (Rd 398)

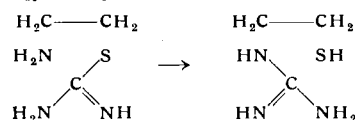
Über zwei neue Reserpin-Derivate berichtete H. B. MacPhillamy (Ciba) auf dem 134. Meeting der Amer. Chem. Soc. Man fand sie durch systematische Veränderung der Trimethoxy-benzoyl-Seitenkette des Reserpins. Unter den 120 untersuchten Reserpin-Estern erhielt man neben unwirksamen Verbindungen 1. Substan-

zen mit der typischen Reserpin-Wirkung, also sedativ und hypotensiv; 2. Substanzen, die vorwiegend blutdrucksenkend und relativ wenig beruhigend wirken; 3. Substanzen die stark beruhigend, aber gering blutdrucksenkend wirken. Unter den Verbindungen der zweiten Gruppe war die wirksamste das Methyl-carbäthoxy-syringoyl-reserpat, dessen Wirksamkeit auch klinisch schon bestätigt werden konnte und das die Ciba unter dem Namen „Singsorp“ auf den Arzneimittelmart bringen wird. Es soll den an zu hohem Blutdruck leidenden Patienten helfen, ohne müde zu machen. Die wirksamste Verbindung der dritten Gruppe, das 3-Methylamino-benzoyl-reserpat, wird noch klinisch geprüft. Seine sedative Wirksamkeit ist ein Viertel der des Reserpins, setzt aber schneller ein. Die blutdrucksenkende Wirkung ist dabei 40 mal geringer. (Chem. Engng. News 36, Nr. 37, 51 [1958]). – Wi. (Rd 436)

Hell- und Dunkelreaktion der pflanzlichen Photosynthese gehen nach A. v. Trebst, H. Y. Tsujimoto und D. I. Arnon in zwei verschiedenen Teilen des Chloroplasten vor sich: die Lichtreaktion, bestehend in der Spaltung von Wasser unter Bildung von Sauerstoff, reduziertem Pyridinnucleotid und ATP, läuft in den chlorophyll-haltigen Grana ab, die Dunkelreaktion (= Fixierung von CO_2 unter Mitwirkung des in der Lichtreaktion gebildeten TPNH und ATP) findet im chlorophyll-freien Stroma statt. Der Nachweis dafür konnte durch die Verwendung isolierter Chloroplasten erbracht werden. Diese wurden in Abwesenheit von CO_2 belichtet, danach die chlorophyll-haltigen Bestandteile durch Zentrifugieren abgetrennt und dem zurückbleibenden Stroma $^{14}\text{CO}_2$ zugesetzt. Die Produkte der CO_2 -Fixierung erwiesen sich papierchromatographisch als identisch mit denen, die bei gleichzeitigem Zutritt von Licht und CO_2 vom vollständigen Chloroplasten gebildet werden. Man kann sogar die Lichtreaktion vollkommen fortlassen, das chlorophyll-freie Stroma statt dessen von außen mit TPNH und ATP versorgen und so bei CO_2 -Zutritt ebenfalls den Komplex der Dunkelreaktionen in Gang setzen. (Nature [London] 182, 351 [1958]). – Hg. (Rd 381)

Über die Verbreitung von δ -Acetylnithin in der Natur wußte man bisher kaum etwas, obwohl diese Aminosäure bereits vor mehr als 20 Jahren erstmals aus den Wurzeln von *Corydalis ochotensis* isoliert wurde¹. Erst kürzlich ist sie auch in *Corydalis bulbosa* festgestellt und aus einem Farn (*Asplenium nidus*) als kristallisiertes Dihydrochlorid gewonnen worden². Sie wurde jetzt von L. Fowden – allerdings in relativ kleinen Mengen – in einer großen Anzahl gewöhnlicher Gräser nachgewiesen, z. B. in *Festuca heterophylla*, *Lolium perenne*, *Poa nemoralis*, *P. alpina*, *P. pratensis*, *Puccinellia maritima*, reichlicher in *Poa glauca* (nicht jedoch in Hafer und Gerste) und aus der Grasart *Brachypodium sylvaticum* durch Maceration, Extraktion mit wäßrigem Alkohol, Kationen-Austausch (ZeoKarb 215) und Papierchromatographie in einer Ausbeute von 10 mg% isoliert. Viel größere Mengen konnten schließlich von K. Moltes und G. Reuter in fast allen Arten der Familie *Fumariaceae* (zu der auch *Corydalis* gehört) gefunden werden, so daß δ -Acetylnithin bei diesen als eine Haupt-Komponente des freien Aminosäure-„pools“ angesehen werden muß. Über ihre biologische Bedeutung ist bisher nichts bekannt im Gegensatz zum α -Acetylnithin, dem – als Zwischenprodukt der Biosynthese des Ornithins aus Glutaminsäure (Hauptweg in *Escherichia coli*)³ – schon seit einigen Jahren erhöhtes Interesse entgegengebracht wird. (Nature [London] 182, 406 [1958]). – Mo. (Rd 390)

Ein neues chemisches und biologisches Strahlenschutzmittel fanden A. Hollaender u. Mitarb. S- β -Amino-äthylisothiuronium-bromid, das sich bei pH 6–10 – also unter physiologischen Bedingungen – in das Isomere β -Mercapto-äthylguanidin umlagert, vermag bei Mäusen die $\text{LD}_{50/30}$ -Tage-Dosis (700 r Ganzkörperbestrahlung)



um das zweifache zu erhöhen. Es wird vor der Bestrahlung (bis zu 6 h) oral, intraperitoneal, intravenös, intramuskulär oder subkutan verabreicht. Die Schutzwirkung bleibt aus, wenn mehr als drei CH_2 -Gruppen zwischen SH- und NH_2 -Gruppe stehen; da dann auch die über eine cyclische Zwischenstufe verlaufende Umlagerung ausbleibt, liegt in dem Guanidin-Derivat die eigentliche Schutzsubstanz vor. Oberhalb einer gewissen Menge erhöht sich der Schutz nicht weiter, so daß offenbar ganz bestimmte biologische

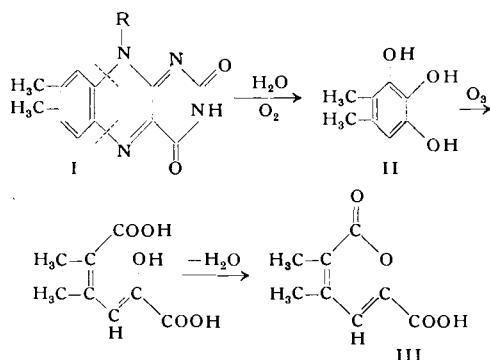
¹ R. H. F. Manske, Canad. J. Res. 15 B, 84 [1937].

² A. I. Virtanen u. P. Linko, Acta chem. scand. 9, 531 [1955].

³ Siehe z. B. H. J. Vogel in: „Amino acid metabolism“, herausgeg. von W. D. McElroy u. B. Glass, The Johns Hopkins Press, Baltimore 1955.

Funktionen gegen die Strahlenwirkung blockiert werden. Dafür spricht auch, daß bei der homologen 2-Butyl-Verbindung die Wirkung der *n*-Form dreimal so groß ist wie die der *l*-Form bei gleicher Toxizität. Die Schutzwirkung geht parallel mit der Verteilung der Verbindungen in den Zellen und im Gewebe. Die Ursache für den Schutz liegt in der leichten Elektronenabgabe der SH-Gruppe und in der Stabilität evtl. gebildeter Guanidyl-Radikale — „die Substanzen sind zur richtigen Zeit an der richtigen Stelle Radikalfänger“. — Lebendes Knochenmark zeigt bei Verabfolgung unmittelbar nach der Bestrahlung eine gleich starke Wirkung; zusammen mit den genannten Substanzen wird sie nochmals um die Hälfte erhöht. Im Knochenmark müssen blutbildende Zellen vorhanden sein. Das Material wird durch Gefriertrocknung haltbar gemacht und intraperitoneal, intrapleural oder intrakardial verabreicht. Die Wirkung beruht auf einer Wiederherstellung der Fähigkeit zur Blutbildung. Man muß isologisches, d. h. genetisch identisches Material verwenden, da nach der Injektion Immunitätsreaktionen eintreten, die durch die Bestrahlung nur verzögert werden. Bei beiden Methoden ist nach der Bestrahlung die Antigen-Antikörper-Reaktion nur gering, so daß sich die Schutzwirkung nur auf die Zellen erstreckt, die nicht Antikörper bilden. Anders ist es bei Milzzellen (ebenfalls isolog), die auch eine den Knochenmarkzellen entsprechende Schutzwirkung ausüben, wobei aber gleich nach der Bestrahlung die Antigen-Antikörper-Reaktion voll erhalten ist. — Beide Verfahren — allein oder in Kombination — schützen auch vor frühzeitigem Tod der Mäuse, der sonst nach Bestrahlung eintritt, und vor der Ausbildung der Leukämie. Die Entwicklung der Nephrosklerose wird nicht verhindert, eine Wirkung auf die Tumorentwicklung ist nicht eindeutig feststellbar. (Atom-Konferenz Genf 1958 P/898; vgl. a. H. Langendorff u. R. Koch: *Naturwissenschaften* 43, 524 [1956] u. Fortschr. Geb. Röntgenstr. Nukl. Med. 85, 767 [1956]). — Wo. (Rd 405)

2,4-Dimethyl-6-carboxy- α -pyron (III) ein neues bakterielles Abbau-Produkt von Vitamin B₂ wurde von P. Z. Smyrniotis, H. T. Miles und E. R. Stadman nach 1wöchiger Bebrütung aus einem Lactoflavin-haltigen Kulturmedium isoliert, das mit dem reinen Stamm eines nach der Anreicherungs-technik in Gegenwart von Lactoflavin als hauptsächlicher C- und N-Quelle aus Erde gezüchteten, bisher nicht identifizierten Aerobiers beimpft worden war. Die Substanz ließ sich extrahieren und als reines Monohydrat (Fp 183–184 °C) gewinnen, aus dem durch Sublimation die wasserfreie Verbindung vom gleichen Schmelzpunkt erhalten werden konnte. Für den Bildungsweg des neuen Abbau-Produkts wird angenommen, daß aus I zunächst durch hydrolytische Spaltung und Hydroxylierung am C-8-Atom II entsteht, das zu III abgebaut wird:

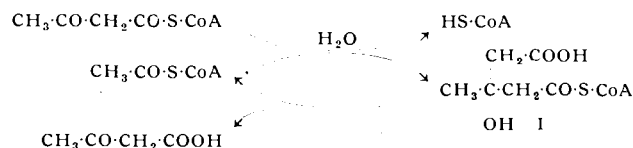


Mit dieser Substanz ist erstmals ein monocyclisches α -Pyrone-Derivat in der Natur gefunden worden. (*J. Amer. chem. Soc.* 80, 2541 [1958]). — Mö. (Rd 430)

Polyamine als neue essentielle Bestandteile gewisser Phagen wurden von B. N. Ames, D. T. Dubin und S. M. Rosenthal erkannt. In den gereinigten Phagen T₂ und T₄⁺ von *Escherichia coli* B wurden mit den Methoden der radioaktiven Markierung, Ionenaustausch- und Papierchromatographie sowie Kolorimetrie Putrescin und Spermidin eindeutig identifiziert. Damit dürfte zumindest ein Teil der basischen Substanzen entdeckt sein, die bereits als theoretisch notwendig gefordert worden sind, um die negativ geladenen Phosphat-Gruppen der Desoxyribonucleinsäure-Komponente im Phagen zu neutralisieren. Jedenfalls reicht die gefundene Menge etwa zur Hälfte dafür aus. Übrigens hatte A. D. Hershey¹⁾ bereits vor einem Jahr gefunden, daß die bei der Infektion nach Abspaltung der Protein-Komponente in die Bakterien eindringende Desoxyribonucleinsäure-Komponente des Phagens T₂ außer Desoxyribonucleinsäure noch zwei Nihydrin-

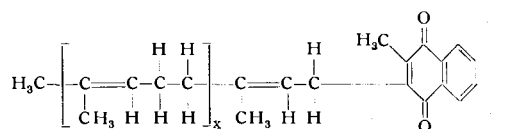
positive Bestandteile enthält (A₁ und A₂). A₁ konnte jetzt mit Spermidin, A₂ mit Putrescin identifiziert werden. Andere Phagen erwiesen sich ebenfalls als Polyamin-haltig: in den Salmonella-Phagen PLT-22 und 98 konnte jedoch weder Putrescin noch Spermidin, wohl aber Spermin gefunden werden. Es dürfte von großem Interesse sein, ob sich in Zukunft nicht nur in weiteren Phagen, sondern vielleicht auch in bestimmten Viren Polyamine als wesentliche Komponenten feststellen lassen. (*Science* [Washington] 127, 814 [1958]). — Mö. (Rd 388)

Die Bildung freier Acetessigsäure in der Leber erfolgt nach F. Lynen und Mitarb. nicht durch einfache hydrolytische Spaltung von Acetacetyl-CoA. Dieses wird vielmehr zunächst mit Acetyl-



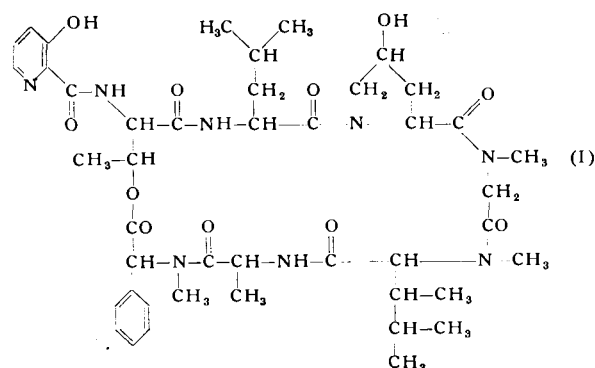
CoA zu β -Hydroxy- β -methyl-glutaryl-CoA (I) kondensiert, aus dem dann durch enzymatische Spaltung Acetyl-CoA und freies Acetacetat entstehen. (*Biochem. Z.* 330, 269 [1958]). — Hg. (Rd 382)

Die Struktur-Formel für Vitamin K₂ haben O. Isler, R. Rüegg, L. H. Chopard-dit-Jean, A. Winterstein und O. Wiss durch Analyse eines erneut aus faulendem Fischmehl isolierten hochgereinigten



Präparats als 2-Methyl-3-all-trans-farnesylgeranylgeranyl-1,4-naphthoquinon (I, x = 6) erkannt. (*Helv. chim. Acta* 41, 786 [1958]). — Mö. (Rd 431)

Die Konstitution des Antibiotieums Etamycin klärten J. C. Sheehan, H. G. Zachau und W. B. Lawson auf. Etamycin (= Viridigrisein), ein Streptomyces-Antibiotikum, C₄₄H₈₃N₈O₁₀, Fp 168–170 °C (Zers.), [α]_D²⁵ +62° (CHCl₃), ist ein makrocyclisches Peptidolacton (I) mit 8 Aminosäure-Resten, von denen nur zwei als Komponenten tierischer Proteine bekannt sind. Vier Aminosäuren,



3-Hydroxy-picolinsäure, allo-Hydroxy-D-prolin, L- α -Phenylsarkosin und L- β -N-Dimethyl-leucin, wurden bisher nicht in der Natur angetroffen. (*J. Amer. chem. Soc.* 80, 3349 [1958]). — Ma. (Rd 343)

Intramuskuläre Injektion von D-Penicillamin als Antidot bei intraperitonealer Vergiftung mit HgCl₂ (3 mg/kg) schützt Ratten nach H. V. Aposhian fast genau so stark wie die äquimolare Menge BAL (60 mg/kg). Die Wirkung ist nicht nur konstitutionsspezifisch, da das Methylgruppen-freie niedere Homologe, das Cystein (D,L), selbst in doppelt-äquimolarer Dosierung völlig inaktiv ist, sondern auch stereospezifisch, da L-Penicillamin (in gleich hoher Dosierung) nur geringen Schutz gegenüber der Vergiftung bietet. Der Autor glaubt, daß D-Penicillamin auch ein oral wirksames HgCl₂-Antidot sein sollte, weil bereits bekannt ist¹⁾, daß diese Art der Verabreichung seinen stimulierenden Effekt auf die Kupfer-Ausscheidung keinesfalls unterbindet. (*Science* [Washington] 128, 93 [1958]). — Mö. (Rd 387)

¹⁾ *Virology* 4, 237 [1957].

¹⁾ *J. M. Walshe, Amer. J. Med.* 21, 489 [1958].