

kannt. Unter pathologischen Bedingungen (Nebennieren-Tumoren) kann sie zu Masculinisierung bzw. Feminisierung führen.

M. Vogt, Edinburgh, berichtete über die Abhängigkeit der Steroid-Ausscheidung von der Hypophysen-Tätigkeit. Aus der Tatsache, daß in hypophysektomierten Tieren der Kohlehydrat-Stoffwechsel stärker gestört ist als der Mineral-Stoffwechsel, wurde schon früher vermutet, daß die Ausscheidung eines „Mineralcorticoids“ weniger durch die Hypophyse beeinflußt wird als die Sekretion der „Glucocorticoide“. Diese Vermutung konnte

nach der Identifizierung des Mineralcorticoids als Aldosteron jetzt direkt bestätigt werden.

Schließlich sprach M. Saba, New Haw, über die biochemische Wirkung des ACTH. Nach Untersuchungen von Stone und Hechter stimuliert ACTH die Umwandlung von Cholesterin in Progesteron und bewirkt außerdem eine erhöhte Produktion reduzierten Triphospho-pyridin-nucleotids, das dann für Hydroxylierungs-Reaktionen (Bildung von Corticosteron und Cortisol) zur Verfügung steht.

[VB 167]

Rundschau

„Wheatstonesche“-Brücke zur Suszeptibilitätsmessung. Unter Ausnutzung des Hall-Effekts in Halbleitern (wie z. B. InSb) wurden in den letzten Jahren einfache und sehr empfindliche Magnetfeldmesser geschaffen. Einen solchen Magnetfeldmesser haben C. Hilsam und A. C. Rose-Innes als Nullinstrument in einer Art Wheatstone-Brücke geschaltet, deren vier „Widerstände“ vier Luftsäalte in einem geschlossenen Eisenkreis bilden und die durch Berührung der beiden äußeren Brückenzweige mit den beiden Polen eines permanenten Magneten gespeist wird. Bringt man eine para- oder diamagnetische Probe in einen der vier Luftsäalte, so leitet dieser Zweig besser oder schlechter als zuvor und das Nullinstrument gibt einen Ausschlag. Man hat so ein sehr einfaches und empfindliches Gerät zur Untersuchung schwach paramagnetischer und diamagnetischer Stoffe. (Nature [London] 182, 1082 [1958]). — Mü. (Rd 498)

Eine Mikroapparatur zur Salzkryoskopie, in der sich Ionen gewichte mit Substanzmengen der Größenordnung $1/1000$ Formelgewicht bestimmen lassen, entwickelten G. Parissakis und G. Schwarzenbach. Das Verfahren der Salzkryoskopie (Verwendung einer Salzschmelze — hier: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ — als kryoskopischen Mediums) hat gegenüber der Kryoskopie in Wasser zwei Vorteile: 1. Die im geschmolzenen Salz enthaltenen Ionen sind kryoskopisch nicht wirksam; man kann bei geeigneter Wahl der Stoffe also Ionen-Gewichte bestimmen. 2. Die hohe ionale Stärke des Mediums wird durch das Fremdsalz nur wenig verändert, so daß sich der Quotient aus Temperaturdifferenz und Konzentration des Fremdstoffes in der Schmelze ($\Delta T/c$) nur wenig und linear mit c ändert, wogegen mit Wasser als kryoskopischem Medium die ionale Stärke der Lösung stark mit c ansteigt und eine Extrapolation von $\Delta T/c$ auf $c=0$ erforderlich ist. (Helv. Chim. Acta 41, 2042 [1958]). — Hg. (Rd 547)

Die Messung schwacher β -Strahler in Flüssigkeiten gelingt, wenn man die Flüssigkeit in einen Schlauch aus Plastik-Szintillator-Material füllt, der bei 80°C bifilar zu einer Schnecke aufgewickelt wird. Aus der dünnen Flüssigkeitssäule innerhalb des Schlauches erreichen auch β -Teilchen geringer Energie die Wandung. Die sehr kleine Lichtintensität erfordert zur Zählung eine hohe Verstärkung. (Naturwissenschaften 45, 567 [1958]). — Hg. (Rd 545)

Die Verfärbung von Gläsern durch Röntgen- und ^{60}CO - γ -Strahlung ist nach W. Jahn auf die Bildung von F-Zentren (Elektronen in Anionen leerstellen) zurückzuführen (Röntgenstrahlung: $150 \text{kV}/18 \text{mA}$, $4 \text{mm Cu} + 2 \text{mm Al}$). Da die Gläser aus vielen Komponenten bestehen, bilden sich viele solche Zentren, so daß keine spezifische, sondern eine allgemeine Absorptionserhöhung eintritt (die allerdings im UV am stärksten ist). Ausnahmen sind Phosphatgläser, die sich rubinrot verfärben, Bleigläser, bei denen der Effekt z.T. reversibel ist. Bei den untersuchten 5 mm starken Proben ist der Effekt der Dosis proportional (bis 10^6 r, Proportionalitätsfaktor kleiner 1), die γ -Strahlung ist weniger wirksam. Da die Absorption für die Röntgenstrahlung mit der vierten Potenz der Ordnungszahl zunimmt, ist die Verfärbung bei Gläsern größerer Dichte stärker. (Zeiss-Mitteil. 1, 199 [1958]. — Wo. (Rd 523)

Strahlenschutz in Großbritannien. Über Erfahrungen in den Anlagen der britischen Atomenergie-Kommission berichten H. J. Dunister, W. G. Marley und A. S. McLean. Grundsätzlich werden alle Personen, die in strahlen-reichen Räumen arbeiten, besonders streng überwacht. Dazu dienen Filme mit Sn-, Cd- oder Pb-Filter (γ -Strahlung) oder ohne Filter (γ - und β -Strahlung) sowie Taschen-elekroskope. Als höchstzulässige Bestrahlungsdosen gelten z. Zt.: $0,3 \text{ rad/Woche}$ oder 3 rad in 13 aufeinanderfolgenden Wochen oder 50 rad Gesamtbestrahlung bis zum Alter von 30 Jahren, danach 5 rad/Jahr . — Während des Reaktorunfalls in Wind, scale erhielten 14 Personen eine Bestrahlung von mehr als 3 bis zu $4,5 \text{ rad}/13 \text{ Wochen}$. Man versucht, solche erhöhten Bestrahlungen durch verringerte Bestrahlung in der Folgezeit wieder auszu-

gleichen. — In Harwell ist die durchschnittliche jährliche Strahlendosis von $0,39 \text{ rad/Person}$ (1953) auf $0,15 \text{ rad/Person}$ (1957) gesunken. — Innerliche Bestrahlung, hervorgerufen durch Einatmen oder Verschlucken radioaktiven Materials, wird durch Urin-Analysen kontrolliert. Der höchste Uran-Gehalt (2 mg/l Urin) hatte eine Person nach dem Arbeiten mit UF₆. Ein Schweißer war mit $^{237}\text{NpO}_2$ -Staub in Berührung gekommen, sein Körper hatte danach eine Gesamtradioaktivität von $0,006 \mu\text{c}$. Die biologischen Halbwertszeiten von ^{237}Np und ^{134}Cs scheinen 130 bzw. 140 Tage zu betragen. — Eine mögliche Gefahr für größere Bevölkerungs-teile stellen nur die radioaktiven Abwasser der Versuchsstation Harwell dar, die oberhalb Londons in die Themse geleitet werden. Die maximale Aktivität dieser Abwasser darf jedoch nur $1/100$ der für Trinkwasser zulässigen Höhe haben, und einige km unterhalb der Einflußstelle ist bereits keine Radioaktivität im Flußwasser mehr nachzuweisen. — Eine wichtige Vorsichtsmaßnahme ist die regelmäßige Untersuchung von Weideland in der Umgebung von Kernenergie-Anlagen. (Atomkonferenz, Genf, 1958). — Hg. (Rd 539)

Natürliche Radio-Bestrahlung. Im südlichen Teil der indischen Westküste gibt es einen Landstrich mit ausgedehntem Monazit-Vorkommen. D. S. Bharatwal und G. H. Vaze fanden, daß die etwa 100 000 Einwohner dieses Gebietes jährlich einer Bestrahlung von 1300 mrad γ -Strahlung + 200 mrad β -Strahlung ausgesetzt sind. Das ist etwa das 3fache der heute als maximal zulässig angesehenen Dosis. Der Maximalwert innerhalb eines Wohnbaus lag sogar bei nahezu 4000 mrad/Jahr. (Atomkonferenz Genf 1958, P/1660. — Sn. (Rd 495)

Thorium-Gehalt von Meerwasser. W. M. Sackett, H. A. Potraz und E. D. Goldberg untersuchten Wasserproben (je etwa 25 Liter) von der Oberfläche des Pazifik und aus 3000 m Tiefe. Bei der Entnahme wurden 300 ml konz. HCl, 25 ml $0,18 \text{ M}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung und ca. $2 \cdot 10^{-9} \text{ C}$ ^{234}Th zugegeben und die Proben dann mehrere Wochen in Polyäthylen-Behältern aufbewahrt. In der Oberflächenprobe wurden danach gefunden: $1,2 \cdot 10^{-14} \text{ C/l}$ ^{227}Th , $1,4 \cdot 10^{-14} \text{ C/l}$ ^{228}Th , $^{232}\text{Th} + 230\text{Th}$ $4,6 \cdot 10^{-14} \text{ C/l}$. Bei der Tiefseeprobe lag schon die Gesamtkaktivität unter $6 \cdot 10^{-16} \text{ C/l}$. (Science [Washington] 128, 204 [1958]). — Sn. (Rd 496)

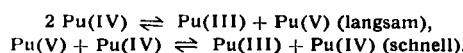
Über die Gewinnung von radioaktiven Spaltprodukten des Urans berichteten N. E. Brezhneva, V. I. Levin, G. V. Korpusov, N. M. Manko und E. K. Bogachova. Aus dem Uran der Reaktoren werden die Oxalate von Sr, Y, Pm, Sm, Eu und Ce mit Calcium als Träger gefällt. Aus dem Gemisch wird das Ce als Ce^{4+} mit Nitromethan extrahiert. Sr wird als Nitrat abgeschieden. Die in Lösung verbleibenden Seltenen Erden werden mit Tributylphosphat verteilungskromatographisch getrennt. Im Filtrat der Calcium-Fällung werden Zr, Nb und (Ru) als Hydroxyde gefällt. Der in Lösung verbleibende Rest an Ru-Aktivität wird mit Nickel als Träger in Sulfid-Form niedergeschlagen. Die drei Elemente werden im Gegenstromverfahren mit Tributylphosphat getrennt. Die Niederschläge werden weder filtriert noch zentrifugiert, sondern einfach dekantiert. Trotzdem werden gute Ausbeuten und hohe Reinheit erreicht.

	Ausbeute	Reinheit	
Ce	97–98 %	99,5 %	trägerfrei
Sr	85–90 %	radiochem. rein	trägerfrei
Y	100 %	radiochem. rein	trägerfrei
Eu, Pm, Nb, Ru	—	radiochem. rein	trägerfrei

(Atomkonferenz Genf 1958, P/2295). — Hei. (Rd 493)

Über neue Ergebnisse aus der Chemie des Plutoniums, Americiums und Curiums berichten S. W. Rabideau, L. B. Asprey, T. K. Keenan und T. W. Newton. Die Formalpotentiale der Redox-gleichgewichte $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$; $\text{PuO}_2^{2-}/\text{PuO}_2^{3-}$, $\text{Pu}^{3+}/\text{PuO}_2^{2+}$ betragen in 1 M HClO_4 $-0,98$, $-0,92$ und $-1,02 \text{ V}$, in 1 M HCl $-0,97$, $-0,91$ und $-1,02 \text{ V}$. — In verd. saurer Lösung sind Pu(IV) -Verbindungen

im Gegensatz zu denen des Pu(III) beträchtlich hydrolysiert, die Hydrolyse ist in D_2O stärker als in H_2O . Pu(IV)-Verbindungen disproportionieren; die Reaktionen dabei sind:



Für die Dissoziationskonstanten der Chlоро-, Sulfato- und Nitratokomplexe wurden folgende Werte aus Änderungen der Formalpotentiale und optischen Messungen bestimmt: $\text{PuCl}^{2+}: 0,58$, $\text{AmCl}^{2+}: 0,58$, $\text{CmCl}^{2+}: 0,66$ (alle in 0,5 m HCl); $\text{PuCl}^{2+}: 1,1$, $\text{PuCl}^{3+}: 1,38$, $\text{PuCl}_2^{2+}: 0,67$ (alle in 1 m HCl); $\text{PuSO}_4^{2+}: 2,17 \cdot 10^{-4}$, $\text{PuNO}_3^{3+}: 0,287$ (beide in 1 m HClO_4). — PuO_2^{2+} wird durch V^{3+} und U^{4+} zu PuO_2^{+} reduziert. Die Reaktion bleibt auf dieser Stufe stehen. Nur Ti(III) reduziert weiter zu Pu^{4+} . Die Verhältnisse werden dadurch kompliziert, daß als Folge der α -Strahlung des Pu zusätzliche Redoxreaktionen auftreten. Diese Selbstreduktion durch Produkte der eigenen α -Strahlung ist besonders stark beim ^{241}Am (mehrere %/h). — Das Absorptionspektrum von Cm(III) gleicht trotz ähnlicher Elektronenkonfiguration (Cm(III): 5 f⁷) eher dem des Tb(III) (4 f⁸) als dem des Gd(III) (4 f⁷). Spektrale Ähnlichkeiten zu den Lanthaniden sollten zur Ermittlung der Elektronen-Struktur von Actiniden also nur mit Vorsicht herangezogen werden. — Am und Cm lassen sich durch Behandeln einer Suspension ihrer Hydroxyde mit NaHCO_3 und O_2 trennen: Am bildet einen löslichen Carbonat-Komplex, Cm-Hydroxyd bleibt unverändert. (Atomkonferenz Genf 1958, P/2247). — Bd. (Rd 499)

Die Trennung des Plutoniums von Uran durch Verteilung zwischen einem organischen Lösungsmittel und einer stationären wässrigen Phase, die an Silikagel adsorbiert ist, wurde von A. Hullgren und E. Haefner studiert. Die Silikagelsäule wird zunächst mit Salpetersäure, dann mit der Lösung eines reduzierenden Agens (z. B. $\text{FeSO}_4 +$ Sulfaminsäure oder $\text{FeSO}_4 +$ Hydrazin) in 0,1 m HNO_3 vorbehandelt und so mit einem Reduktionsmittel beladen. Man verdrängt dann das Wasser mit einer 30 proz. Lösung von Tributylphosphat in einem inertnen Kohlenwasserstoff (TBP 30) aus der Kolonne. Die bestrahlte Uran-Probe wird in HNO_3 gelöst, U und Pu mit TBP 30 daraus extrahiert, wobei vor allem Zr und Ru mitextrahiert werden. Den Extrakt gibt man auf die Silikagelsäule, wo Pu zu Pu(III) reduziert wird, das sehr langsam durch die Kolonne wandert, während U kaum zurückgehalten wird. Pu wird anschließend mit wässriger Salpetersäure eluiert. Zr bleibt dabei auf dem Silikagel zurück und kann z. B. mit wässriger Oxalsäurelösung eluiert werden. Bei geringen U-Gehalten ist eine Trennung auch ohne vorherige Behandlung der Kolonne mit einem Reduktionsmittel möglich. (Atomkonferenz Genf 1958, P/144). — Bd. (Rd 502)

Die präparative Trennung der Bor-Isotope ^{10}B und ^{11}B wird von A. O. Edmunds und F. C. Loveless durch Destillation des Bortrifluorid-Äthylätherats $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ erreicht. Zwei Destillationskolonnen sind hintereinandergeschaltet, von denen die erste mit einem Durchmesser von 4" und einer Trennwirkung, die 55 theoretischen Böden entspricht, ein auf 35 % ^{10}B angereichertes Produkt liefert, das in der zweiten Kolonne mit einem Durchmesser von 2" und 200 theoretischen Böden weiter fraktioniert wird. In den Siedegefäßen beträgt die Temperatur jeweils 75 °C, der Druck 53 mm Hg, der Druck am Kolonnenkopf beträgt 20 mm Hg. Pro Tag können 0,5 g 99 proz. ^{10}B ausgehend von natürlich vorkommendem Isotopengemisch (18,1 % $^{10}\text{B} + 81,2\%^{11}\text{B}$) hergestellt werden. Der Grad der Anreicherung wird unter Ausnutzung der unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte von ^{10}B und ^{11}B beim Einfang thermischer Neutronen bestimmt. Die hierzu verwendete Anordnung wird beschrieben. (Atomkonferenz Genf 1958, P/102). — Bd. (Rd 500)

Explosionen von Übergangsmetall-Komplex-Verbindungen beobachtete S. E. Beacom. $[\text{Cr}(\text{en})_3(\text{S}_2\text{O}_8)_2$ explodierte beim Erhitzen mit freier Flamme auf 115 °C, der gleich zusammengesetzte Co-Komplex bei 120 °C. UV-Bestrahlung (3650 Å) des Cr-Komplexes im geschlossenen Rohr führte ebenfalls zu einer heftigen Explosion. (Nature [London] 183, 38 [1959]). — Hg. (Rd 552)

Unterscheidung cis-trans-Isomerer durch röntgenographische Längenmessung an Einschlußverbindungen beschreiben N. Nicolaides und F. Laves. Aus Röntgenaufnahmen von Einkristallen von Olefin-Harnstoff- oder -Thioharnstoff-Einschlußverbindungen läßt sich die Kettenlänge der eingeschlossenen Moleköl berechnen. Eine cis-Doppelbindung verkürzt die Kette um $0,9 \pm 0,1$ Å, eine trans-Doppelbindung um $0,15 \pm 0,1$ Å gegenüber der Länge der gesättigten Moleköl. Bei nicht-konjugierten Doppelbindungen ist der Effekt etwa additiv. Die Messungen wurden an ungesättigten Fettsäuren ($C_{18}-C_{22}$) durchgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5752 [1958]). — Hg. (Rd 555)

Neue Organomangan-pentacarbonyle wurden von W. Hieber und G. Wagner dargestellt. Methyl-pentacarbonyl-mangan $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ entsteht aus Hydrogen-pentacarbonyl-mangan durch Einwirken von Diazomethan bei -20 °C in ätherischer Lösung, aus Natriumpentacarbonyl-manganat und Methyljodid in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur und besonders vorteilhaft direkt mit der Basenreaktionslösung von Dimangan-dekarbonyl und methanolischer KOH und Methyljodid bei Zimmertemperatur (90 % Ausbeute). Äthyl- und Benzyl-pentacarbonyl-mangan wurden ähnlich dargestellt. Sämtliche Verbindungen bilden farblose, an der Luft sehr flüchtige Kristalle. (Liebigs Ann. Chem. 618, 24 [1958]). — Ost. (Rd 522)

Die Synthese hochschmelzender Paraffine an Ruthenium-Katalysatoren untersuchten H. Köbel und K. K. Bhattacharyya. Durch Einleiten von CO in flüssiges Wasser, das einen suspendierten Ruthenium-Katalysator (ohne Promotoren und Trägerstoffe) enthält, der in Anlehnung an die Vorschrift von O. Ruff und F. Vidic¹ hergestellt war, bilden sich bei $160-200$ °C und 50 atm bei bis zu mehr als 70 proz. CO-Umsatz hochschmelzende Paraffine. Die Versuche wurden in einem ölbefeuerten 2-l-Autoklav aus V2A-Stahl, der mit einem Magnetrührer ausgerüstet war, vorgenommen; durch automatisches Nachpressen von CO wurde der Druck konstant gehalten. Das mittlere Molekulargewicht der Produkte lag zwischen 500 und 7000. (Liebigs Ann. Chem. 618, 67 [1958]). — Ost. (Rd 521)

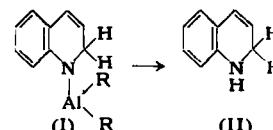
Definiert deuterierte Kohlenwasserstoffe, die bisher nur schwer oder gar nicht zu erhalten waren, stellen G. Wilke und Herbert Müller durch Anlagerung von Diäthyl-aluminium-deuterid (I, aus Diäthyl-aluminium-chlorid und LiD) an Acetylene (II) dar. Setzt man 2 Mol I mit 1 Mol II um, so entstehen Bis-(dialkyl-aluminium)-alkane, in denen beide $R_2\text{Al}$ -Reste am gleichen C-Atom stehen. Durch Hydrolyse werden die deuterierten Paraffine gebildet. Hydrolysiert man mit $D_2\text{O}$ statt $H_2\text{O}$, so wird dadurch benachbart zum bereits deuterierten C-Atom nochmals D in das Moleköl eingeführt. (Liebigs Ann. Chem. 618, 267 [1958]). — Hg. (Rd 542)

Substituierte Azulene aus Acetylenen stellen S. J. Assony und N. Kharasch mit Hilfe von 2,4-Dinitrophenyl-sulfensäurechlorid (I) dar. Z. B. reagieren 2 Moleküle Diphenyl-acetylen in Gegenwart von I und AlCl_3 zu 1,2,3-Triphenyl-azulen, d. h. einer 4 Phenyl-Reste wird während der Reaktion zum 7-Ring aufgeweitet. Die Ausbeute beträgt 25 %. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5978 [1958]). — Hg. (Rd 544)

7,8-Benzochinolin als stationäre Phase für die gaschromatographische Trennung von m-Xylo/p-Xylo/Äthylbenzol ist allen bisher verwendeten Stoffen überlegen. Es hat bei 78,5 °C für m-Xylo/p-Xylo den Trennfaktor 1,08, für p-Xylo/Äthylbenzol 1,068. Bei 111 °C ist Phenanthren ähnlich gut wirksam: Trennfaktor für m-Xylo/p-Xylo = 1,058, p-Xylo/Äthylbenzol = 1,10. (Nature [London] 183, 107 [1959]). — Hg. (Rd 553)

Die Synthese verzweigter Carbonsäuren aus Olefinen, CO und H_2O unter Druck in Gegenwart stark saurer Katalysatoren (H_2SO_4) gelingt nach Herbert Koch und W. Haaf mit wasserfreier Ameisensäure statt CO bereits bei Atmosphärendruck und wesentlich niedrigerer Temperatur. Statt der Olefine können auch Alkohole, Ester oder Halogen-Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Meist entstehen Gemische verzweigter Carbonsäuren, die durch Destillation getrennt werden können. Die Ausbeuten betragen 30–88 %. (Liebigs Ann. Chem. 618, 251 [1958]). — Hg. (Rd 543)

Dialkyl-aluminiumhydride als Reduktionsmittel für Chinolin- und Isochinolin-Verbindung benutzte W. P. Neumann. Chinolin reagiert bei Zimmertemperatur glatt exotherm mit Dialkyl-aluminiumhydriden, z. B. Diisobutyl- oder Diäthyl-aluminiumhydrid. Das entstehende Amid (I) liefert bei der Hydrolyse 1,2-Dihydrochinolin (II) (95 % d.Th.). Analog werden 1,2-Dihydrolepidin und 1,2-Dihydro-chinaldin gewonnen. Beim Arbeiten oberhalb 100 °C tritt eine neuartige Ringöffnung ein, wobei aus



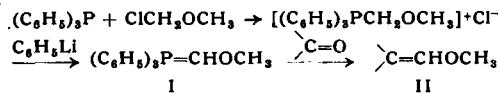
Chinolin-Derivaten in guten Ausbeuten o-substituierte Anilide entstehen; z. B. entsteht aus Chinaldin o-Butylanilin, aus Lepidin o-(α -Methyl-propyl)-anilin. Isochinolin reagiert analog dem

¹) Z. anorg. allgem. Chem. 136, 49 [1924].

Chinolin; überraschend zeigte sich jedoch, daß beim Isochinolin-jodmethylat die Reaktion mit Dialkyl-aluminiumhydriden bei Raumtemperatur spielend leicht zur Tetrahydro-Stufe weitergeht; es entsteht N-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin. In den vorliegenden heterocyclischen Reihen sind die Dialkyl-aluminiumhydride dem LiAlH₄ wesentlich überlegen. (Liebigs Ann. Chem. 618, 90 [1958]). —Ost. (Rd 520)

Die Kernresonanzspektren von 47 Steroiden untersuchten J. N. Shooley und M. T. Rogers. Über die Wasserstoffe am Cyclopentano-phenanthren-Gerüst ist keine Aussage zu erhalten, da durch die große Reorientierungszeit des C-Skeletts nur breite und verschwundene Banden auftreten. Damit ist also mit dieser Methode keine Aussage über die Konformation zu erreichen, es sei denn, das betreffende Proton befindet sich an einem C-Atom mit einem Substituenten, der die Lage der Protonenresonanz ausreichend verschiebt. Dagegen sind aber sehr definierte Aussagen über Substituenten — OH, CH₃, CH₂OH und CH₂COO — und Doppelbindungen möglich, da die Lage der Protonenresonanz dieser Gruppen entscheidend durch die Stellung und die anderen Substituenten in der Molekel beeinflußt wird. Sehr ausführlich wurden C₁₈- und C₁₉-Methyl-Verbindungen mit verschiedenen Substituenten in wechselnden Stellungen und deren Einflüsse auf die Lage der CH₃-Protonenresonanz untersucht. Als Lösungsmittel diente Deuterochloroform, weil nur dies genügend rein erhalten werden konnte. Bei der Untersuchung, die besonders auf die zerstörungsfreie Prüfung kleiner Mengen ausgearbeitet wurde, zeigte sich, daß die Methode für feinere Konstitutionsfragen sehr geeignet ist. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5121 [1958]). —Wo. (Rd 558)

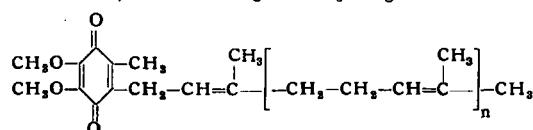
Eine neue Aldehyd-Synthese auf der Basis der Wittigschen Olefin-Synthese¹⁾ beschreibt S. G. Levine. Aus Triphenyl-phosphin und Monochlor-dimethyläther entsteht bei Einwirkung von Phenyl-lithium das Phosphinalken I, das sich mit Ketonen zu den Enoläthern der um ein C-Atom reicher Aldehyde (II) umsetzt:



Durch Säure wird der Enoläther zum Aldehyd gespalten. (J. Amer. chem. Soc. 80, 6150 [1958]). —Hg. (Rd 546)

Den Farbmechanismus neutralziehender Metallkomplex-Farbstoffe auf Polyamid-Fasern untersuchten G. Bach und H. Zollinger. Der Farbstoff wird auf der Faser nach zwei voneinander unabhängigen und gleichzeitig wirksamen Mechanismen fixiert: salzartige Bindung an die basischen Gruppen ergibt eine Langmuirsche Adsorptions-Isotherme. Diesem Vorgang ist vor allem bei höheren Farbstoff-Konzentrationen ein Verteilungs-Gleichgewicht überlagert, dem ein Lösungs-Mechanismus entspricht. Der aus den Gleichgewichts-Messungen berechenbare Sättigungswert der Adsorption über den Salzbildungs-Mechanismus stimmt mit dem acidimetrisch ermittelten Gehalt der Polyamid-Fasern an freien Amino-Gruppen überein. (Helv. Chim. Acta 41, 2242 [1958]). —Hg. (Rd 549)

Die Struktur von Ubichinon, einem in der belebten Natur weit verbreiteten Benzochinon-Derivat, konnten R. A. Morton und Mitarb. aufklären. Es handelt sich um 2,3-Dimethoxy-5-methyl-1,4-benzochinone, die in Stellung 6 des C₆-Ringes durch eine Kette



aus Isopren-Resten substituiert sind. Die Zahl der Isopren-Reste wechselt mit der Herkunft des Ubichinons (Schweineherz: 10, Hefe 6). (Helv. Chim. Acta 41, 2343, 2357 [1958]). —Hg. (Rd 548)

Die Bildung linearer Polymere durch einen cyclischen Polymerisationsmechanismus untersuchten A. Crawshaw und G. B. Butler. Ähnlich wie bei Monomeren, die ein 1,6-Dien-System enthalten und durch alternierende intermolekulare-intramolekulare Reaktion zu gesättigten Verbindungen führen, deren Kette abwechselnd aus 6-Ringen und Methylen-Gruppen besteht, gelang die Synthese auch mit Acrylsäure-anhydrid als Ausgangsstanz. Die Untersuchung des Polyacrylsäure-anhydrids ergab, daß es sich um Poly-(5)-methyl-glutarsäure-anhydrid handelt. Die Polymerisation wurde in Lösung (Dioxan, Benzol) bei 65 °C aus-

¹⁾ Diese Ztschr. 68, 505 [1956].

geführt; als Initiator wurde Benzoylperoxyd verwendet. Je nach Monomerenkonzentration (2,5–50 %) und Reaktionsdauer (116 bis 2 h) wurden Molekulargewichte von einigen Tausend bis 95 000 erhalten (Ausbeuten bis zu 85 %). Die Erweichungspunkte dieser Produkte liegen je nach Kettenlänge zwischen 70 und 220 °C. Die Polyacrylsäure, die man beim Verseifen des Polyanhydrids erhält, hat eine viel regelmäßiger Struktur als normale Polyacrylsäure, was sich am Kristallinitätsgrad gut abschätzen läßt. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5464 [1958]). —Do. (Rd 517)

Über die biologische Wirkung kleiner Dosen ionisierender Strahlen (10 bis 100 r) berichten A. V. Lebedinsky, U. G. Grigoryev und G. G. Demirchoglyan. Sie wiesen nach, daß kleine Dosen außer den bekannten genetischen und langzeitigen körperlichen Schädigungen (Sarkome, Leukosen) auch unmittelbare Effekte hervorrufen. Mit Hilfe der elektro-encephalographischen Methode untersuchten sie den funktionellen Zustand der Hirnrinde eines Mannes während einer therapeutischen Bestrahlung des Unterleibs mit ⁶⁰Co-γ-Strahlen. Bei 7,6 r/min wurde eine deutliche Schwächung der bioelektrischen Ströme in der Hirnrinde beobachtet, die erst 24 h nach der Bestrahlung wieder ausgeglichen war. Von 21 Kaninchen wurde bei 2 Tieren schon nach einer Dosis von 0,05 r eine deutliche Änderung der bioelektrischen Aktivität beobachtet, bei weiteren 8 Tieren nach 0,1–0,5 r, bei 7 nach 0,6–1,0 r, bei den restlichen 4 Tieren nach 1,1–1,4 r. Es konnte gezeigt werden, daß niedrige Strahlendosen gleichzeitig Änderungen des Reaktionsverhaltens und der Reizbarkeit der Hirnrinde hervorrufen. Untersuchungen an der Augennetz haut, als integralem Teil des zentralen Nervensystems, ergaben z. B. bei der Frosch-Retina nach Bestrahlung mit 10 bzw. 300 r nach 78 bzw. 30 min ein Nachlassen der elektrischen Reaktionen. Die Funktion der Retina ändert sich bei Bestrahlung früher als das Blutbild. (Atomkonferenz Genf 1958, P/2068). —Au. (Rd 494)

Gibberellinsäure in Pflanzen ruft die gleichen Effekte hervor wie lange Tagesperioden. P. W. Brian, J. H. P. Petty und P. T. Richmond fanden, daß mit Gibberellinsäure besprühte Teile eines Baumes Herbstfarben um Wochen später entwickeln, die Blätter entsprechend später abwerfen und längere Triebe bekommen als unbehandelte Zweige. Eine ähnliche Beobachtung machten M. J. Bukovac und H. Davidson an Weigela, einer Pflanzenart, die ununterbrochen wächst, solange das Tageslicht 14 h dauert, bei kürzeren Photoperioden das vegetative Wachstum dagegen unterbricht. Einmaliges Besprühen mit einer sehr verdünnten Gibberellinsäure-Lösung (50 ppm) verursachte bei nur 9 h belichteten Pflanzen ein bis zu 15 % stärkeres Wachstum als es unbehandelte Pflanzen bei 18-stündiger Belichtung aufweisen. (Nature [London] 183, 58, 59 [1959]). —Hg. (Rd 550)

Die paramagnetische Resonanz in röntgenbestrahlten festen Aminosäuren und festen Oligopeptiden untersuchten W. Gordy und H. Shields bzw. G. McCormick (bei 23,9 und 3,7 kHz). Während nor-Valin keine Resonanz bei der Bestrahlung gibt, sind die Spektren von Leucin, nor-Leucin und i-Leucin sehr kompliziert und deshalb nicht deutbar. Die Spektren von bestrahltem Glycin, Alanin oder Valin sind dagegen beim Erhitzen bis zum Fp beständig. Ihre Struktur kann gedeutet werden durch eine Wechselwirkung der Radikalstelle, die in der α-Stellung (evtl. nach Abspaltung einer NH₂-Gruppe) entstanden sein kann, mit den Protonen an C-Atomen in der β-Stellung (Glycin: Triplett, Alanin: Quintett, Valin: Nonett mit Feinstruktur). Zwischen den Spektren von D- bzw. L-Valin und D,L-Valin bestehen Unterschiede, die auf die Unterschiede in den Kristallfeldern zurückgeführt werden. Die g-Werte entsprechen denen freier Elektronen. Schwefel-haltige Aminosäuren geben eine feld- und orientierungsabhängige Resonanz, was nur so zu verstehen ist, daß die Radikalstelle am Schwefel ist; entsprechend findet man auch die gleichen Spektren bei Cystein, Cysteine, Homocystein und Glutathion, während Abweichungen bei solchen Verbindungen auftreten, die einen anderen Substituenten als H oder S am Schwefel tragen (Methionin, Lanthionin, Djenkolsäure.) Aminosäuren mit phenolischen oder Indol-Gruppen geben Singulets, da hier die Radikalstelle im aromatischen Ring bleibt und nur sehr geringe Unterschiede in den Wechselwirkungsenergien mit den Ringprotonen bestehen, so daß keine Aufspaltung erfolgt. Bei Phenylalanin tritt dagegen noch ein Triplett auf. Eine Reihe anderer Aminosäuren zeigen so komplizierte Spektren, daß man eher annehmen muß, daß bei der Bestrahlung mehrere Radikale entstehen, deren Spektren sich überlagern (Serin, Threonin, Asparagin, Glutamin, Ornithin, Lysin, Arginin, Citrullin). Bei Dipeptiden findet man z. T. Spektren, die man sich aus den Komponenten zusammengesetzt denken kann. Z. T. werden aber auch, besonders bei höheren Peptiden, die Spektren so kompliziert, daß ihre Deutung zunächst unmöglich ist. (J. Physic. Chem. 62, 783, 789 [1958]). —Wo. (Rd 557)