

α -Strahler-Messung. Chubakow und Mitarbeiter versuchen die Überwachung der Luft auf künstliche α -Strahler, deren zulässige Konzentrationen sehr niedrig liegen, bei Vorhandensein eines hohen natürlichen α -Untergrundes durch die Diskriminierung der α -Energien zu lösen. Gezählt wurde mit 2 Kanälen, einem über 8 MeV und einem unter 6,5 MeV. Mit dem letztgenannten werden die gesuchten α -Strahler erfaßt, wenn das sehr kurzelebige Radium A abgeklungen ist. Der (oft vernachlässigbare) Beitrag des Thorium C kann aus der Zählrate des Thorium C' im anderen Kanal abgeschätzt werden. Als Strahlungsdetektoren dienten ZnS- bzw. CsJ-Szintillationszähler; bei CsJ störte der γ -Untergrund. Gegen die durch Selbstabsorption in den Filterproben hervorgerufenen Schwierigkeiten wurde versucht mit Kollimation bzw. Zählung auf Vor- und Rückseite zu arbeiten. (Atomkonferenz Genf, P 2130). —Sn. (Rd 560)

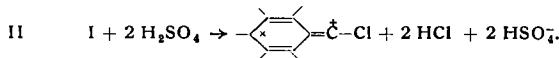
Farbverschiebungen durch Absorption. G.-M. Schwab und E. Schneck fanden bei acht Farbstoffen eine Veränderung des Absorptionsspektrums, wenn sie an festen Oberflächen, z. B. an Silicagel, Bentonit, α -Al₂O₃ oder γ -Al₂O₃, adsorbiert wurden. Bei Thioindigo etwa verschiebt sich das Spektrum von rot-blau nach blau, bei α -Aminoanthrachinon von rot nach violett. Die Verschiebung der Absorptionsbanden ist umso größer und die Farbveränderung umso deutlicher, je stärker der saure Charakter des Adsorbens und der basische des Adsorptivs ist. Zwischen Brönsted- und Lewis-Säuren sowie zwischen polarisierender und polarer Adsorption kann dabei nicht grundsätzlich unterschieden werden. (Z. physikal. Chem., N. F., 18, 206 [1958]). — Wi. (Rd 562)

Herstellung und Eigenschaften von Nitrosyl-azid untersuchten *H. W. Lucien*. NaN_3 und HN_3 reagieren mit Nitrosylchlorid, Nitrosylhydrogensulfat und HNO_2 unterhalb -30°C unter Bildung von Nitrosyl-azid, einer unbeständigen, gelben Verbindung, N_4O , $\text{Fp} = 66$ bis -59°C , Dampfdruck bei -58°C 60 mm. Die Ausbeute, bezogen auf NaN_3 , betrug maximal 6 %. N_4O zersetzt sich bereits langsam bei ca. -50°C quantitativ zu äquimolaren Mengen N_2O und N_2 . (J. Amer. chem. Soc. 80, 4458 [1958]). — Ma. (Rd 535)

Die Zersetzung von Diboran durch stillle elektrische Entladung untersuchten *W. V. Kotlensky* und *R. Schaeffer*. In Gegenwart eines Inertgases entstanden hierbei 40 % B_4H_{10} , 20 % B_5H_9 , 30 % B_5H_{11} , eine kleine Menge B_6H_{10} und das Boran B_9H_{15} , das erste neue Boran, das seit den Untersuchungen Stocks isoliert werden konnte. Es kristallisiert in rechteckigen Kristallen, Fp ca. $-23^\circ C$. (J. Amer. chem. Soc. 80, 4517 [1958]). — Ma. (Rd 534)

Decaboran-Grignard-Verbindungen, anorganische Grignard-Verbindungen, synthetisierten B. Siegel, J. L. Mack, J. U. Lowe jr. und J. Gallagher. Bei Reaktion eines geringen Überschusses von Decaboran mit CH_3MgJ in Äther entsteht unter Bildung von 1 Mol Methan rasch und fast quantitativ das Ätherat von Decaboran-mono-Mg-jodid, $\text{B}_{10}\text{H}_{18}\text{MgJ} - \text{OC}_4\text{H}_{10}$. Bei Umsetzung äquimolarer Mengen Decaboran und CH_3MgJ wird mit ca. 81 % Ausbeute Decaboran-di-Mg-jodid in Form des Diätherats gebildet, $\text{B}_{10}\text{H}_{12} - (\text{MgJ}_2)_2 - (\text{OC}_4\text{H}_{10})_2$. Hydrolyse des Mono-Mg-jodids lieferte $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ und MgJOH , Kondensation mit Benzylchlorid Benzyldecaboran, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{B}_{10}\text{H}_{13}$, $\text{Fp} 64.6^\circ\text{C}$ (aus Petroläther). (J. Amer. chem. Soc. 80, 4523 [1958]). - Ma. (Rd 533)

Eine interessante Bildung eines zweiwertigen Carbonium-Ions beschreiben *H. Hart* und *R. W. Fish*. Trichlormethyl-pentamethylbenzol (I) löst sich in 100-proz. H_2SO_4 leicht unter Bildung einer intensiv roten Lösung; $\lambda_{max} = 545, 393, 265, 235$ m μ . Hierbei werden 2 HCl frei und 2 HSO_4^- -Ionen gebildet. Beim Ausgießen der Lösung auf Eis oder in Methanol entstehen quantitativ Penta-methyl-benzoësäure bzw. der Methylester. Die Reaktion lässt sich durch Bildung eines zweiwertigen Carbonium-Ions (II) erklären:



(J. Amer. chem. Soc. 80, 5894 [1958]). — Ma. (Rd 537)

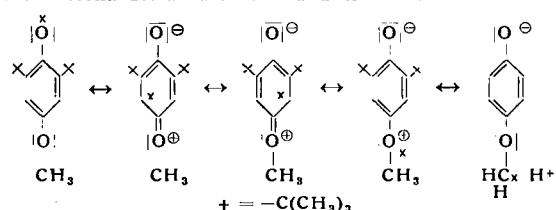
Neue Anwendungsmöglichkeiten von Thlonylchlorid in der anorganischen Chemie: 1. Dehydratisierung anorganischer Chloride (Lanthanide, Th, Mg usw., ohne Verunreinigung durch Oxychlorid oder Oxyd); 2. Reaktion mit Sulfaten in Gegenwart von wenig Schwefelsäure unter Bildung wasserfreier Chloride; 3. Bildung von Chromylchlorid aus CrO_3 und aus Dichromaten (nicht aus Chromaten). Nachweis von 20 γ Dichromat in Gegenwart von Chromat). 4. $\text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{DCl}$. Außerdem löst SOCl_2 Polyvinylchlorid und Polyäthylen. (J. inorg. nuclear Chem. 7, 287 [1958]). - Ma-

Einen neuen $\text{BF}_3\text{-N}_2\text{O}_5$ -Komplex als Nitrierungsmittel beschrieben G. B. Bachman und J. L. Dever. BF_3 reagiert mit N_2O_5 unter Bildung eines stabilen, farblosen Komplexes, dessen Konstitution auf Grund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften wahrscheinlich $(\text{F}_3\text{B} \leftarrow \text{ONO}_2)^-(\text{NO}_3)^+$ entspricht. Der Komplex zersetzt sich bei ca. 75 °C unter Entwicklung von NO_2 -Dämpfen. Es ist eine farblose, beständige Flüssigkeit, die mit den gleichen Verbindungen wie BF_3 und N_2O_5 reagiert (Wasser, Alkohole, Äther, Amine). Der Komplex ist ein ausgezeichnetes Nitrierungsreagens in der aromatischen Reihe und vereinzelt auch in der aliphatischen anwendbar. Die Nitrierungen werden in Lösungsmitteln wie CCl_4 vorgenommen. Beispiele: Nitrobenzol, Ausbeute 86%; 3,5-Dinitro-benzoësäure, 70%; m-Nitro-benzotrifluorid, 84%; m-Nitrobenzoësäure (aus Benzonitril), 81%; Nitro-malonäsure-diäthylester, 61,1%. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5871 [1958]. — Ma (Rd 538)

Die Wirkung ionisierender Strahlung auf wässrige Lösungen von D-Glucose und Dextran untersuchten *G. O. Phillips, G. J. Moody* und *G. L. Mattok*. D-Glucose gibt bei Einwirkung von 1 MeV-Elektronen oder $^{60}\text{Co-}\gamma$ -Strahlen D-Glucuronsäure, D-Gluconäture, Glyoxal, D-Arabinose, D-Erythrose, Formaldehyd, Zuckersäure und 1,3-Dihydroxy-aceton; ferner entsteht H_2O_2 . Glukose-Konzentration und Dosierung beeinflußen in Gegenwart von O_2 oder im Vakuum die Säureausbeute nicht. Die Unabhängigkeit der Ausbeuten von der Konzentration deutet darauf hin, daß die Reaktionen auf OH-Radikalen aus der H_2O -Spaltung beruhen. Eine Gasentwicklung deutet auf eine Nachreaktion hin. Bei Bestrahlung wässriger Dextran-Lösung mit $^{60}\text{Co-}\gamma$ -Strahlung entstanden als Hauptprodukte Glucose, Isomaltose, Isomaltotriose, Gluconsäure, Glucuronsäure, Glyoxal, Erythrose und Glycerinaldehyd. Für ihre Bildung werden 2 unabhängige Abbauprozesse angenommen. Die bestrahlten Lösungen absorbieren, bedingt durch Dihydroxy-aceton, wie bestrahlte Glucosid-Lösungen bei 265 m μ . (J. Chem. Soc. [London] 1958, 3522, 3534). — Ma. (Rd 529)

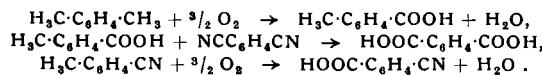
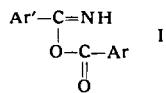
Über neue Polymere mit anorganischen Kettenmolekülen berichteten K. A. Andrianow und A. A. Zhdanow beim IUPAC-Symposium über makromolekulare Chemie (s. diese Ztschr. 70, 83 [1958]). Als Beispiele für die Darstellung von Aluminiumsiloxanen geben die Verfasser an: Nonaäthyl-aluminium-oxy-trisiloxan: 1,3 Mol Triäthyl-silanol und 0,1 Mol Al-Späne werden in Gegenwart von 0,005 g $HgCl_2$ bei 150 °C unter Rückfluß erhitzt. Aluminium löst sich rasch auf. Anschließend wird 1 h auf 140 °C erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Benzol aufgenommen. Anschließende Reinigung durch Sublimation (F_p 159 °C); Ausbeute 88 %. Dodecamethyl-titanoxy-tetrasiloxan: 0,175 Mol Natriumtrimethyl-silanat wurden in 85 ml Benzol gelöst und 0,047 Mol $TiCl_4$ in 35 ml Benzol zu dieser Lösung hinzugegeben. Im Anschluß an die exotherme Reaktion wurde filtriert und im Vakuum destilliert. Die Fraktion 110 °C/10 mm wurde gesondert aufgefangen. Ausbeute 58 %. Dodecaäthyl-titanoxy-tetrasiloxan wurde analog dargestellt; F_p 98–100 °C. Kondensation von Nonaäthyl-aluminium-oxysiloxan mit Triäthyl-silylphosphorsäure gelang so, daß gleiche Mengen der Komponenten (0,1 Mol) 7 h auf 160–170 °C und anschließend 20 h auf 230–250 °C erhitzt wurden. (J. Polymer Sci. 30, 513 [1958].) — Ost. (Rd 528)

Die paramagnetische Resonanzabsorption von Radikalen, die durch Dehydrierung substituierter Phenole entstehen, untersuchten Eugen Müller und Mitarb. Die Feinstruktur der erhaltenen Spektren erlaubt Rückschlüsse über die Mesomerie dieser Radikale. Das aus Tri-tert.-butylphenol erhaltene Radikal zeigt eine Feinstruktur, die auf eine Beteiligung der meta-Stellungen an der Mesomerie schließen lässt. Eine größere Anzahl von Komponenten findet man bei den Radikalen aus 4-Isopropoxy- (Quartett), 4-Äthoxy- (Septett), 4-Methoxy- (Nonett mit nicht aufgelösten, weiteren Linien) und 4-Cyano-2,6-di-tert.-butylphenol (Nonett). Dies deutet auf eine Wechselwirkung des Radikalelektrons über das Phenol-System hinaus, die nur durch die Annahme weiterer, polärer Resonanzstrukturen verständlich wird.



(Chem. Ber. 91, 2682 [1958]). — Wo. (Rd 559)

Eine Methode zum quantitativen Austausch von Nitril- und Carboxyl-Gruppen in aromatischen Verbindungen beschreiben *W. G. Toland* und *L. L. Ferstandig*. Ein höher siedendes Nitril bildet beim Erhitzen mit einer niedriger siedenden Säure ein Gleichgewichtsgemisch, das das niedriger siedende Nitril und die höher siedende Säure enthält. Durch Abdestillieren des Nitrils mit dem tieferen Siedepunkt wird das Gleichgewicht verschoben. Es wird angenommen, daß der Austausch über eine Isoimid-Zwischenstufe (I) verläuft. Der präparative Wert der Reaktion besteht vor allem in der Synthese von Iso- und Terephthalsäuren aus den Tolunitrilen und Xylenen:



(J. org. Chemistry 23, 1350 [1958]). — Ma. (Rd 532)

Stereospezifische Polymerisation von Methylvinyläther läßt sich nach *S. Okamura*, *T. Higashimura* und *H. Yamamoto* sowohl homogen als auch heterogen mit Bortrifluorid-ätherat als Katalysator auslösen. Sowohl die Zugabe des Monomeren zum Katalysator-Solvans-Gemisch (homogen), wie das Eintropfen des Katalysators in das Monomeren-Solvans-Gemisch (heterogen) ergibt isotaktische Polymere. Die Stereospezifität des Katalysators kann daher nicht an die feste Katalysatoroberfläche gebunden sein. (J. Polymer Sci. 33, 510 [1958]). — Se. (Rd 561)

Die Wirkungen chronischer Bestrahlung mit kleinen Dosen radioaktiver Substanzen untersuchten *L. Burykina*, *D. Zakutinsky*, *N. Krayevsky*, *E. Kurlyandskaya*, *N. Litvinow*, *Y. Moskalyov*, *A. Novikova*, *Y. Soloviov* und *V. Streltsova*. Sie fanden z. B. bei Ratten, die zwei Monate lang täglich 0,65 μC ^{89}Sr erhielten, nach 19 Tagen eine spezifische Aktivität der Knochen, die sich bis zum Schluß des Experiments kaum veränderte. Ähnliche Gleichgewichtszustände wurden bei Gaben von ^{60}Co und ^{134}Cs beobachtet. Wurden unlösliche Verbindungen gegeben, z. B. ^{198}Au kolloidal, so war die gesamte Strahlendosis innerhalb des Organismus klein, aber die große lokale Dosis an bestimmten Punkten der Organe konnte ernsthafte Komplikationen, z. B. Lungenkrebs, hervorrufen. Bei der chronischen Strahlenkrankheit wurden 3 Phasen beobachtet. Die erste, die Reizungsphase, die bis zu einem Jahr dauert, ist durch Instabilität und Veränderlichkeit der klinischen Indices (Blutbild, cardio-vasculäres, neuro-endocrine und Zentralnervensystem) charakterisiert. In der zweiten Phase, einer scheinbaren Ausgleichung, normalisiert sich alles wieder; bei funktionellen Belastungen jedoch (z. B. durch pharmakologische Substanzen) zeigen sich Veränderungen im Reaktionsverhalten der oben genannten Systeme. Symptome der chronischen Strahlenkrankheit (Veränderungen des Blutbildes, Störungen der Blutproduktion usw.) entwickeln sich in der 3. Phase, 1 bis 2 Jahre nach Beginn des Experiments. Die Lebensdauer der Versuchstiere ist verkürzt, die Vermehrungsfähigkeit gestört, die Nachkommenzahl pathologisch verändert. Von verschiedenen β - und γ -Strahlern wurden optimale carcinogene Dosen an Ratten ermittelt. (Atomkonferenz Genf, 1958, P 2077). — Wi. (Rd 563)

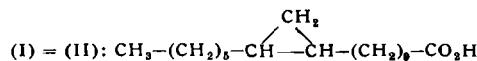
Virus-Mutationen in vitro durch Behandlung von Tabakmosaik-Virus oder isolierter TMV-Ribonucleinsäure mit HNO_2 beschreiben *A. Gierer* und *K.-W. Mundry*. Wird derart verändertes Virus auf Tabakpflanzen gebracht, so unterscheiden sich die Krankheits-Symptome in den Pflanzen charakteristisch von denen, die durch normales TMV-Virus hervorgerufen werden. Die durch HNO_2 -Behandlung erzeugte Veränderung des Virus oder seiner Ribonucleinsäure erwies sich als erbfest. (Nature [London] 182, 1457 [1958]). — Hg. (Rd 540)

Einen starken Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Photochlorierung von 2,3-Dimethyl-butan u. a. aliphatischen Kohlenwasserstoffen fand *G. A. Russel*. In aliphatischen Lösungsmitteln wird zu etwa 60 % am primären und nur zu 40 % am tert. C—H chloriert. Verwendet man dagegen Benzol oder Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, so findet fast ausschließlich (90 bzw. 95 %) eine Chlorierung am tert. C—H statt. Da eine gleiche Beeinflussung durch das Lösungsmittel bei Chlorierungen von Verbindungen mit stark polarisierten C—H-Bindungen fehlt, scheint der entscheidende Vorgang in einer Reaktivitätsverminderung der Chlor-Atome zu bestehen. Der Reaktionsverlauf entspricht dann einer Chlorierung mit Sulfurylchlorid. Die Reaktivität wird zwar nicht so weit erniedrigt, daß sie Brom-Atomen vergleichbar wäre, aber doch so stark, daß die Stabilität der inter-

mediär entstehenden Alkylradikale für den Reaktionsverlauf bestimmt wird. Wahrscheinlich wird das Chlor-Atom π -komplextartig gebunden. Dafür spricht auch, daß parallel mit der selektivitätserhöhenden Wirkung des Lösungsmittels die Dissoziationskonstante von Hexaphenyläthan zunimmt. (J. Amer. chem. Soc. 80, 4987 [1958]). — Wo. (Rd 556)

In-vitro-Synthese von Amylose mit D-Enzym. Die Biosynthese von Amylose, dem unverzweigten Anteil der Stärke, wurde bisher nur der Wirkung des Enzyms Phosphatase zugeschrieben, das die Phosphat-Gruppe aus Glucose-1-phosphat abspaltet und den Glucose-Rest in α -1,4-Bindung an das nicht-reduzierende Ende eines bereits vorhandenen Oligoglucosids unter Verlängerung der Glucosid-Kette hängt. *G. T. Walker* und *W. T. Whelan* beobachten jetzt, daß D-Enzym (katalysierte Reaktion: 2 Maltotriose \rightleftharpoons Maltopentaose + Glucose) durch Übertragung von Maltose auf Oligoglucoside schließlich Amylose bildet, wenn man für die Entfernung der Glucose aus obigem Gleichgewicht sorgt, was durch Phosphorylierung mit Hexokinase und Adenosin-triphosphat gelang. Es wird vermutet, daß Pflanzen wie z. B. die Kartoffel in vivo beide Wege zur Amylose-Synthese benutzen und daß aus der mit D-Enzym gebildeten Amylose sekundär durch Einwirkung von Q-Enzym das verzweigte Amylopektin entsteht. (Nature [London] 183, 46 [1959]). — Hg. (Rd 551)

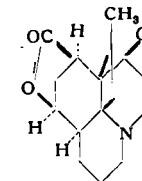
Die Stellung des Cyclopropan-Ringes in Lactobacillin-Säure (I), einem Bestandteil vieler Mikroorganismen, konnten *Klaus Hoffmann*, *G. J. Marco* und *G. A. Jeffrey* aufklären. Nach Spaltung des Ringes mit HBr wurde dieses mit kochendem *s*-Collidin wieder abgespalten unter Bildung einer Doppelbindung, die sich mit Perameisensäure hydroxylieren ließ. Perjodat-Spaltung und Oxydation der Spaltstücke mit Ag_2O ergab u. a. Undecan-dicarbonsäure



und Sebatsinsäure. Beim gleichartigen Abbau synthetischer 11,12-Methylen-octadecan-carbonsäure (II) entstanden die gleichen Dicarbonsäuren im gleichen Verhältnis, woraus auf die Identität von I mit II geschlossen wird. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5717 [1958]). — Hg. (Rd 541)

Enzym-Reaktionen an Verteilungschromatographiesäulen führen *E. T. Reese* und *M. Mandels* aus. Das Enzym wird aus wässriger Lösung als stationäre Phase an einer hydrophilen Säule, z. B. an Cellulose, adsorbiert. Das im Lösungsmittel, z. B. Alkohol, durch die Säule wandernde Substrat diffundiert in die stationäre Phase, wo Reaktion mit dem Enzym eintritt. Die Reaktionsprodukte diffundieren zurück und passieren die Säule. Nach dieser Methode wurden Saccharose durch Invertase, und mehrere β -Glucoside, wie Salicin, Cellobiose, Methyl- β -glucosid und p-Nitrophenyl- β -glucosid gespalten. In einigen Fällen wurde eine Übertragung von Glucosyl-Gruppen auf den als bewegliche Phase dienenden Alkohol beobachtet. Die Enzyme blieben mehrere Wochen aktiv. Das Prinzip ist wahrscheinlich auf weitere Enzymsysteme anwendbar. (J. Amer. chem. Soc. 80, 4625 [1958]). — Ma. (Rd 536)

Die Konstitution von Annotinin klärten *K. Wiesner*, *Z. Valenta*, *W. A. Ayer*, *L. R. Fowler* und *J. E. Francis* auf. Die Konfiguration des Oxyd-Ringes ist noch nicht sicher bewiesen, aber entspricht



sehr wahrscheinlich der angegebenen. Die CH_3 -Gruppe steht auf der Seite des Lacton-Ringes. (Tetrahedron 4, 87 [1958]). — Ma. (Rd 531)

Die Biosynthese des Porphyrin-Telles von Vitamin B₁₂ wurde von *R. Bray* und *D. Shemin* untersucht. Sie fanden, daß die 6 Methyl-Gruppen, die nicht dem Kohlenstoff-Gerüst der δ -Aminolaevulinsäure entstammen¹⁾, vom Methionin durch Transmethylierung geliefert werden. Es handelt sich dabei um 4 β -Methyl-Gruppen an den 4 Pyrrol-Ringen sowie um die zwei zwischen den Ringen A und B bzw. C und D an den Brücken-Kohlenstoff gebundenen Methyl-Gruppen. (Biochim. Biophys. Acta 30, 647 [1958]). — Hg. (Rd 554)

¹⁾ Diese Ztschr. 70, 143 [1958].