

ist, wird der Acetylen-Strom unterbrochen und der Aceton-Trockeneis-Rückflußkühler entfernt. Man tropft 2 l wasserfreies Dimethylformamid zum Reaktionsgemisch und läßt das Ammoniak praktisch vollständig verdampfen. 800 g Stearyl bromid³⁾ werden in die Mischung eingetragen und das Gemisch wird unter Rühren 3 h auf 70 °C erwärmt. Man läßt es erkalten und rührt unter Eiskühlung 1 l Wasser ein. Das dunkelbraune Gemisch wird mehrmals mit Äther extrahiert, die vereinigten Äther-Teile werden dreimal mit 2 n Salzsäure, einmal mit 2 n SodaaLösung und zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird destilliert und liefert farbloses, festes n-Eicosin-1 (Kp 132–140 °C/0,2 mm Hg) in 75-proz. Ausbeute.

Eingegangen am 10. März 1959 [Z 752]

¹⁾ Org. Syntheses 30, S. 15, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1950; B. B. Elsner u. P. F. M. Paul, J. chem. Soc. [London] 1951, 893; R. A. Raphael: Acetylenic Compounds in Organic Synthesis, Butterworths Scientific Publications, London 1955; E. F. Jenny u. C. A. Grob, Helv. chim. Acta 36, 1454 [1953]; T. F. Rutledge, J. org. Chemistry 22, 649 [1957]; T. F. Rutledge u. A. J. Buselli, D. P. 1017168; H. Posedach, G. Schmidt-Thomae u. M. Seefelder, D. P. 1042584. — ²⁾ Bromide mit mehr als 13 Kohlenstoffatomen werden mit Vorteil erst dann zugegeben, wenn das Ammoniak zum großen Teil oder praktisch ganz aus dem Dimethylformamid verdampft ist. So kann ein gelegentliches Schäumen vermieden werden. — ³⁾ Bromide mit weniger als 14 Kohlenstoffatomen gibt man mit dem Dimethylformamid oder gerade anschließend zur Lösung des Natrium-acetylids in flüssigem Ammoniak (vgl. ²⁾).

Hexaschwefeldiimid

Von Dr. JOHANNES WEISS

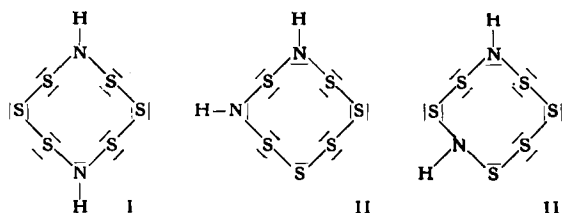
I. Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg

Unter den Achtring-Verbindungen, die sich vom S₈-Schwefel durch Ersatz eines oder mehrerer Schwefel-Atome durch die NH-Gruppe ableiten, kennt man das Heptaschwefeldiimid, S₇NH₂, und das Tetraschwefeltetraimid, S₄(NH)₄, schon lange¹⁾.

Nicht bekannt waren bis jetzt Verbindungen mit 2 oder 3 NH-Gruppen.

Aus den Produkten der Reaktion von S₂Cl₂ mit NH₃, bei der neben NH₄Cl und Schwefel S₇NH₂ und S₄N₄ entstehen²⁾, konnte nun durch Adsorptions-Chromatographie an Aluminiumoxyd in geringen Mengen eine Verbindung der Zusammensetzung S₆(NH)₂, Hexaschwefeldiimid, isoliert werden. Ob es sich bei dieser Verbindung um die symmetrische Form (I) oder um eine der weniger wahrscheinlichen unsymmetrischen Formen (II, III) handelt, wird z. Zt. durch eine Röntgenstruktur-Untersuchung geklärt.

S₆(NH)₂ gleicht in seinem Verhalten weitgehend dem S₇NH₂. Die Wasserstoff-Atome sind acid und lassen sich nach Zerewitinoff quantitativ erfassen. S₆(NH)₂ bildet in reinem Zustand farblose, beständige Kristalle. Es ist löslich in den gebräuchlichen organi-



schen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen beginnen sich die Kristalle bei etwa 120 °C nach gelb zu verfärben. Bei etwa 140 °C schmelzen sie unter Rotfärbung und Zersetzung. S₆(NH)₂ kristallisiert rhombisch. Die Gitterkonstanten sind: a = 7,38 Å, b = 7,87 Å, c = 12,83 Å.

Eingegangen am 16. März 1959 [Z 753]

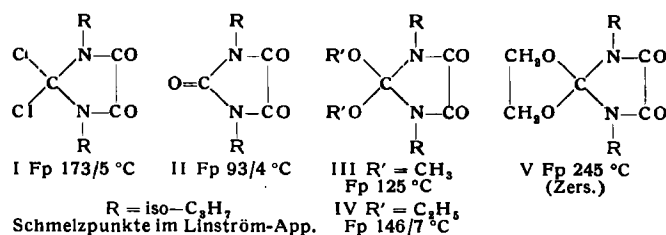
¹⁾ Vgl. M. Goehring: Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoff-Verbindungen. Scientia Chlmica, Akademie-Verlag, Berlin 1957, Band 9, S. 54 ff. — ²⁾ M. H. M. Arnold, E. P. 544577 [1942]; A. P. 2382845 [1945]; M. Goehring, H. Herb u. W. Koch, Z. anorg. allg. Chem. 264, 137 [1951]; M. Becke-Goehring, H. Jenne u. E. Fluck, Chem. Ber. 92, 1947 [1958].

Über neue Harnstoff-Derivate

Von Dr. H.-D. STACHEL

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Es wurde gefunden, daß sich bestimmte Säurehalogenide z. T. sehr lebhaft mit Carbodiimiden umsetzen. Bei der Einwirkung von Oxalylehlorid auf Diisopropyl-carbodiimid entsteht unter Anlagerung an beide C=N-Bindungen des letzteren das bisher unbekannte, feuchtigkeitsempfindliche Dichlorid I, das man aus geeigneten Lösungsmitteln kristallin erhält. Bei der Hydrolyse entsteht der Harnstoff II. Aus I und Alkoholen erhält man in exothermer Reaktion Harnstoff-acetale, z. B. III, IV oder das besonders stabile V. Die Acetale sind an der Luft weitgehend beständig und werden erst beim Erwärmen mit Säuren zu II hydrolysiert.



Eingegangen am 9. März 1959 [Z 751]

Versamlungsberichte

Marburger Chemische Gesellschaft

am 16. Januar 1959

CARL WAGNER, Göttingen: Beiträge zur Chemie halbleitender Verbindungen.

Die elektrische Leitfähigkeit von festen Oxyden ist bei höherer Temperatur vielfach eine Funktion von Druck und Zusammensetzung der umgebenden Gasatmosphäre. Chemisch-analytische Untersuchungen haben gezeigt, daß das Verhältnis Metall: Sauerstoff eine Funktion des Sauerstoff-Partialdruckes ist, sofern Gleichgewicht erreicht wird. Der Homogenitätsbereich von Eisenoxydul (Wüstit) ist verhältnismäßig weit (Fe_{0,95}O bis Fe_{0,88}O bei 900 °C; L. S. Darken und R. W. Gurry, 1945; H. J. Engell, 1957), jedoch wesentlich geringer bei anderen Oxyden (z. B. Cu_{1,00000}O bis Cu_{1,00000}O bei 1000 °C; C. Wagner und H. Hammen, 1938). Der Homogenitätsbereich von Sulfiden läßt sich in besonders bequemer Weise mit Hilfe coulometrischer Titrationen bestimmen. Der Homogenitätsbereich von Silbersulfid bei 200 °C liegt zwischen den Zusammensetzungen Ag_{2,00000}S und Ag_{2,00000}S (C. Wagner, 1953). Kupfer(I)-sulfid im Gleichgewicht mit Kupfer bei 435 °C hat die Zusammensetzung Cu_{1,00000}S (J. B. Wagner und C. Wagner, 1957). Die Zusammensetzung für Gleichgewicht mit Covellin (CuS) entspricht etwa der Formel Cu_{1,75}S. Aus Daten für Elektronenüberschußleitung in AgBr (B. Ileschner, 1958) und Elektronendefektleitung (C. Wagner, 1936; G. W. Luckey und W. West, 1956; L. M. Shamovskij, A. A. Dunina und M. I. Gosteva, 1956) wird abgeschätzt, daß das Ag/Br-Verhältnis in Silberbromid bei 277 °C in den sehr engen Grenzen von 1 + 10⁻¹² für Gleichgewicht mit metallischem Silber und 1–10⁻⁷ für Gleichgewicht mit Brom von Atmosphärendruck liegt.

Eine thermodynamische Auswertung der Liquiduskurven der halbleitenden Verbindungen InSb und GaSb zeigt, daß die für den festen Zustand charakteristische Ordnung der Atomschwerpunkte und der Elektronenverteilung beim Schmelzen fast vollständig verschwindet (W. F. Schottky und M. B. Bever, 1958). Im Gegensatz hierzu zeigt eine Schmelze von Mg₂Bi₂ typisch halbleitende Eigenschaften mit einem charakteristischen Leitfähigkeitsminimum (B. Ileschner und C. Wagner, 1958) und einem Steilanstieg des chemischen Potentials von Mg als Funktion der Legierungszusammensetzung (F. A. Vetter und O. Kubaschewski, 1953; J. J. Egan, 1959). Die Leitfähigkeit steigt durch Mg-Überschuß infolge Elektronenüberschußleitung und durch Bi-Überschuß durch Elektronendefektleitung. [VB 169]

GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 18. Februar 1959

G. SCHWARZENBACH, Zürich: Polynucleare Metallkomplexe.

Schwerlösliche Niederschläge, wie Metallhydroxyde, -sulfide, -carbonate, -phosphate usw. zeigen alle Merkmale vielkerniger Komplexe. Diese „Hochpolynuclearen“ müssen sich über Niederpolynucleare bilden, von deren Studium man Einblicke in den Mechanismus des Aufbaues der Gitter der Festkörper erwarten kann, sowie in die Natur der diese zusammenhaltenden Kräfte.

Das Studium der Polynuclearen ist deshalb so schwierig, weil ihre Bildungs- und Zerfallsreaktionen gewöhnlich außerordentlich rasch verlaufen. Die Aufklärung der diesbezüglichen Ionengleich-

gewichte wäre deshalb die angemessene Methode. Die bisherigen Studien ergaben, daß die ersten auftretenden Polynuclearen entweder lineare Ketten wachsender Länge sind, oder daß sich nur ganz wenige Kondensate bilden, die durch eine besondere Symmetrie ausgezeichnet sein müssen (*Sillen*). Die komplizierten Gleichgewichte können manchmal dadurch vereinfacht werden, daß man einige Koordinationsstellen an den zu untersuchenden Metallionen durch einen Chelatbildner blockiert.

Vortr. versucht gegenwärtig, die Niederpolynuclearen mit Hilfe einer Strömungsapparatur zu erfassen, welche ein sehr rasches Mischen der Lösungen zweier Reaktionsteilnehmer und eine pH -Bestimmung innerhalb 10^{-2} sec erlaubt. So gelingt es manchmal, in der Lösung vorhandene Kondensate zu protonieren, bzw. zu deprotonieren, bevor sich der Kondensationsgrad ändert, d. h. sie als Basen bzw. Säuren zu titrieren. In den Lösungen der orangefarbenen Vanadate kann man derart z. B. eindeutig das schon durch Gleichgewichtsstudien (*Rossotti*) gefundene Anion $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ nachweisen, welches sich in zwei Schritten zu $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ protonieren läßt.

Drittens wurde die Salzkryoskopie eingehend auf ihre Eignung zum Studium von Polynuclearen untersucht. Es wurde eine Apparatur konstruiert, mit deren Hilfe man Ionengewichtsbestimmungen mit kleinen Substanzmengen ausführen kann, unter Verwendung von Glaubersalzschnmelzen als kryoskopisches Medium¹⁾. Die Untersuchung von über 30 Salzen von wohldefinierter Struktur ließ kleine Abweichungen von der Gültigkeit des *Raoult*-schen Gesetzes erkennen, indem es sich zeigte, daß Ionen mit hoher und stark lokalisierter Ladung kryoskopisch etwas zu wirksam sind, also zu hohe Depressionen des Umwandelungspunktes von Glaubersalz hervorrufen. Die Nichtbeachtung dieser Tatsache kann bei der kryoskopischen Untersuchung von Polynuclearen zu falschen Schlüssen in Bezug auf den Kondensationsgrad führen. [VB 171]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 22. Januar 1959

H. W. KOHLSCHÜTTER, Darmstadt: *Über kompakt-disperse Stoffe (Untersuchungen an Eisenhydroxyd und Silicagel)*.

Kompakt-disperse Stoffe bilden formbeständige Körper, die starre Gerüste und entsprechende Hohlraumsysteme enthalten. Im Rahmen einer allgemeinen Beschreibung ihrer Bildung und ihrer Eigenschaften wurde ihre spezielle Anwendung für den Aufbau reproduzierbar arbeitender Trennsäulen behandelt²⁾.

Neue Teilergebnisse: 1. An der Eisenhydroxyd-Säule (aufgebaut mit Hydroxyd-Pseudomorphosen nach $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ergeben Messungen der relativen Transportgeschwindigkeit für Anionen die Abstufung $\text{Cl} > \text{SO}_4 \gg \text{PO}_4$ und die Gleichheit $\text{Cl} = \text{Br} = \text{J}$. Bei dem kontinuierlichen Durchfluß von KH_2PO_4 -Lösung erreicht die Säule einen Zustand, in dem sie Kationen und Anionen des gelösten Salzes konstant differenziert. Für diesen Zustand läßt sich die Stöchiometrie der Verteilung der Kalium-Ionen und Phosphat-Ionen zwischen Lösung und Gerüstsubstanz näherungsweise mit dem Schema der sog. hydrolytischen Adsorption beschreiben; deren Bruttogleichung lautet in diesem Fall:

KH_2PO_4 (fließt zu) $\rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4$ (fließt ab) + H_2PO_4 (wird festgehalten)

2. Die Silicagel-Säule (aufgebaut mit Xerogel) trennt aus sauren Metallsalzlösungen Kationen, die Hydroxokomplexe bilden, von Kationen, die Aquokomplexe bilden. Die Grundlage für die Erklärung dieser Trennwirkung liefert die Stoffbilanz für den Durchfluß von Berylliumchlorid-Lösungen durch die Säule. Hydroxokomplexe, die in diesen Lösungen durch Hydrolyse mit Wasser bzw. durch Zusatz von Laugen entstehen, werden vom Silicagel abgefangen. Die dabei freiwerdende Säure wird zum Abbau der noch gelösten Hydroxokomplexe zu nicht adsorbierbaren Aquokomplexen verbraucht. Es gilt genau das Schema der hydrolytischen Adsorption. Im Gegensatz zum System Eisenhydroxyd/ KH_2PO_4 -Lösung wird im System Silicagel/Berylliumchlorid-Lösung die basische Komponente des gelösten Salzes von der Gerüstsubstanz, die saure Komponente von der Lösung aufgenommen. Analog verhält sich das System Silicagel/Aluminiumchlorid-Lösung. [VB 161]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 23. Januar 1959 in Freiburg/Brsg.

J. BESSON, Saarbrücken: *Neuere Untersuchungen über Gas-Metall-Reaktionen*.

Der Bedeckungsfaktor Γ (*Pilling* und *Bedworth*) wurde zur qualitativen Voraussage und Deutung des Verlaufs von Gas-Metall-Reaktionen herangezogen, die in 3 Gruppen eingeteilt werden können:

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 71, 200 [1959].

²⁾ Vgl. Z. analyt. Chem. 1959, im Druck; diese Ztschr. 70, 661 [1958].

1. $\Gamma > 1$, keine Gasentwicklung. Die Reaktionen zwischen Chlor und Metallen führen bei Raumtemperatur zu Deckschichten, deren Schutzwirkung bei der Temperatur aufhört, bei der das Reaktionsprodukt schmilzt (Pb oder Ag), bei der das Gemisch Reaktionsprodukt und Metall schmilzt (Cd), oder bei der das Reaktionsprodukt sublimiert (Fe oder Al). Die Reaktion wird dann sehr stark beschleunigt. Eine geringere, aber deutliche Beschleunigung der Reaktion kann vorausgehen, wenn die Deckschicht unter Druckspannungen aufbricht, aber sofort neu gebildet wird (Ag, Cu, Hg, Tl, Bi).

2. $\Gamma > 1$, Gasentwicklung. Die Reaktionen zwischen gasförmigen Halogenwasserstoffen (HCl, HBr, HJ) und den Metallen der Gruppen II_A und II_B verlaufen wie unter 1., wenn Γ wesentlich größer als 1 ist (Be, Mg, Zn, Cd). Ist Γ dagegen nur wenig größer als 1 (Ca, Sr, Ba), kann der freigesetzte Wasserstoff die Deckschicht zerstören, so daß keine bestimmte Temperatur einer plötzlichen Reaktionsbeschleunigung angegeben werden kann. Die Reaktion zwischen Wasserdampf und Lithium gehört dem gleichen Typ an. Sie führt bis 180 °C (T_S des Li) zu Hydroxyd, das in einem zweiten Reaktionsstadium mit geschmolzenem Lithium unter Oxyd-Bildung weiterreagiert. Dabei wird erneut Wasserstoff frei, der zu Hydrid führen kann.

3. $\Gamma < 1$. An der Reaktion zwischen Stickstoff und Lithium ließ sich zeigen, daß die Azotierung (auch nach Umschmelzen im Vakuum) durch Hydroxyd katalysiert wird, sofern die Hydroxyd-Schicht innerhalb gewisser Grenzen bleibt. Die weitere Reaktion verläuft nach dem bereits von *Frankenburger* beschriebenen Keim-ausbreitungsmechanismus. Oberhalb 180 °C wird die nicht katalysierte Azotierung bei einer Temperatur beschleunigt, die mit den Versuchsbedingungen variiert. Die Ursache der plötzlichen Beschleunigung, die mit derjenigen des auffallenden Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit bei isothermer Versuchsführung übereinstimmt, wurde im Zerreißen der primär gebildeten Nitrid-Schicht erkannt. Also kann entgegen den Erwartungen aus dem Bedeckungsfaktor eine unter Zugspannungen stehende Deckschicht solange (oder bis zu der Temperatur) vor weiterer Reaktion schützen, bis sie unter dem Einfluß dieser Spannungen zerreißt.

Nach Untersuchungen an auf Glimmer aufgedampften Metallschichten reagiert trockener Stickstoff nicht mit Lithium. Die bei Raumtemperatur an Luft auf Lithium gebildete schwarze Schicht besteht nicht aus Nitrid, sondern aus Hydroxyd. [VB 162]

Biochemisches Seminar der Universität Freiburg/Brsg.

am 13. Februar 1959

R. J. WINZLER, Illinois und Freiburg/Brsg.: *Nucleinsäure-Stoffwechsel in normalen und leukämischen menschlichen Leukocyten*.

Inkubiert man normale und leukämische menschliche Leukocyten in vitro mit ^{14}C -Formiat, so inkorporieren sie dieses in ihre Zellbestandteile. Die Geschwindigkeit der Inkorporation nimmt in der Reihenfolge akut leukämisch – chronisch granulocytisch leukämisch – chronisch lymphocytisch leukämisch – normal zu. Ein weiterer charakteristischer Unterschied zwischen diesen Zelltypen besteht darin, daß die Formiat-Aufnahme normaler und chronisch lymphocytisch leukämischer Zellen auch durch sehr hohe Konzentrationen des Folsäure-Antagonisten Amethopterin nicht gehemmt wird, wogegen schon 0,2 µg/ml Amethopterin die Formiat-Aufnahme chronisch granulocytisch leukämischer Zellen zu 80 % hemmt. Die Formiat-Inkorporierung akut leukämischer Leukocyten wird durch Amethopterin auf maximal 30 % herabgesetzt.

Um die Ursache dieser Unterschiede zu finden, wurden Adenin und Guanin aus Ribonucleinsäure (RNS) und Desoxy-ribonucleinsäure (DNS), Thymin aus DNS sowie Serin aus Protein der mit ^{14}C -Formiat inkubierten Leukocyten isoliert. Serin sowie RNS-Adenin und -Guanin waren bei lymphocytischer und granulocytischer Leukämie etwa gleich markiert, die Methyl-Gruppe des Thymins dagegen nur bei granulocytischer Leukämie, besaß dann aber eine wesentlich höhere Radioaktivität als irgendeine andere Verbindung. Diese Markierung des Thymins wird durch Amethopterin vollkommen verhindert, d. h. der Unterschied zwischen lymphocytisch und granulocytisch leukämischen Leukocyten bezüglich der Hemmung der Formiat-Aufnahme durch Amethopterin ist vor allem durch das Verhalten des Thymins zu erklären.



Durch saure Permanganat-Oxydation wurde Guanin so gespalten, daß C2 als Guanidin, C8 als Harnstoff isoliert werden konnte. In RNS-Guanin hatte C8 nach Inkubation der Leukocyten mit ^{14}C -Formiat stets eine höhere Radioaktivität als C2. Angesichts der bekannten Purin-Biosynthese würde diese Beobachtung bedeuten, daß ein Teil der Radioaktivität durch eine Austauschreaktion ins Purin-Molekül gelangt, bevor dieses vollkommen synthetisiert ist. [VB 172]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 6. Februar 1959 in Freiburg/Brsgr.

J. METZGER, Marseille: Über metallorganische Verbindungen des Thiazol-Kernes.

Neben zahlreichen Reaktionen des Thiazols, die dem Pyridin analog sind, gibt es solche mit Li- und Mg-organischen Verbindungen, die sich vom Pyridin unterscheiden und ihre Ursache – im Gegensatz zum Pyridin – in der unsymmetrischen Elektronenverteilung des Thiazol-Ringes finden:

		
Dipolmoment	1,64 D	2,22 D
Resonanzenergie ber.	20 kcal	37 kcal
p _K -Wert etwa	2	5

Der Schwefel vermindert die Elektronendichte am Stickstoff und verhält sich in diesem Falle im aromatischen Ringsystem nicht entsprechend der häufig geltenden Regel wie eine CH=CH-Gruppe. Der Wasserstoff am C-Atom 2 ist besonders reaktionsfähig und reagiert daher leicht mit metallorganischen Verbindungen. Mit Grignard-Verbindungen wird der MgBr-Rest eingeführt, mit Butyl- oder Phenyl-Li entsteht in Äther bei –60 °C 2-Li-Thiazol, in nachfolgender Reaktion mit CO₂ 2-Thiazolcarbonsäure, mit Ketonen, Aldehyden oder Epoxiden werden die Alkohole gebildet. Analog reagieren 4-substituierte Thiazole, während im 2-Methylthiazol neben der 5-Stellung auch noch der Wasserstoff der Methyl-Gruppe am C-Atom 2 reagiert: Butyl-Li und anschließende Einwirkung von Benzonitril führt zu 2-Thiazolyl-acetophenon, Aldehyde zu verschiedenen substituierten Alkoholen. Im 2,4-Dimethyl-thiazol reagiert nur noch die 5-Stellung, bei trimethylierten Thiazolen lediglich der Wasserstoff der 2-Methyl-Gruppe. Das unterschiedliche Verhalten zwischen Thiazol und Pyridin ergibt sich

auch aus der Reaktion beider Verbindungen mit Butyl-Li in Benzol bei –60 °C und anschließender Behandlung im Autoklaven bei 100 °C. Aus Pyridin wird 2-Butyl-pyridin gebildet, aus Thiazol ein Harz. Da Thiazol zu schwach basisch ist, erfolgt die Bindung von Li nicht mehr am Stickstoff wie beim Pyridin sondern am C-Atom 2. 2-Li-Thiazol polymerisiert dann, während die Bindung des Li am Pyridin-stickstoff die Bildung des 2-Butyl-Pyridins ermöglicht. Zur präparativen Darstellung von 2-Thiazolaldehyd ist die Reaktion von Li-Thiazol mit N-Methyl-formanilid geeignet (Ausbeute 80 %).

[VB 170]

am 20. Februar 1959 in Freiburg/Brsgr.

R. J. WINZLER, Illinois und Freiburg/Brsgr.: Chemie und Funktion biologisch aktiver Proteine.

Die im Blutplasma enthaltenen Kohlenhydrate sind zum größeren Teil fest an Proteine gebunden. Galactose, Mannose, Glucosamin, Galactosamin, Neuraminsäure und Fucose sind Bestandteile von mindestens 30 Glykoproteiden, unter denen vor allem Orosomucoid, Haptoglobulin, Prothrombin, Coeruloplasmin, Transferrin, gonadotrophe Hormone, thyrosin-bindendes Protein, Erythropoietin und Inhibitoren der Virus-Hämagglutination zu nennen sind. Viele dieser Proteine haben wichtige physiologische Funktionen, die von der Anwesenheit des Kohlenhydrates im Protein abhängen. Aus den Untersuchungen von Rosevear und Smith geht hervor, daß das Kohlenhydrat im γ -Globulin wahrscheinlich ein einziges Oligosaccharid ist, das aus 6 Mannose-, 3 Galactose-, 6 Glucosamin-, 2 Fucose- und 1 Neuraminsäure-Resten besteht und durch eine Ester- oder Amid-Bindung an die β -Carboxyl-Gruppe eines Asparagin-Restes in der Peptidkette gebunden ist. Neuraminsäure scheint endständig zu sein. Der Kohlehydrat-Gehalt des Orosomucoids scheint auf etwa 16 Oligosaccharide verteilt zu sein, die über die Peptidkette verstreut sind und alle Neuraminsäure in glykosidischer Bindung als endständige Gruppe enthalten.

[VB 173]

Rundschau

Einen einfachen Mikrorührer für potentiometrische und colorimetrische Titrations beschreibt R. Morris. Der Rührer besteht aus einer elektrischen Klingelanlage, die durch einen Klingeltrafo – einstellbar auf 3, 5 und 8 V – getrieben wird. An Stelle der Klingel wird ein harter Draht eingesetzt, der am Hammer mit einer Polyäthylenschleife befestigt wird. Der Draht ist am Hammerende flach geklopft damit er sich nicht drehen kann und wird dann im rechten Winkel nach unten gebogen. Die Spitze des Drahtes trägt die paddelförmige Elektrode. Der Hammerausschlag wird durch zwei (bewegliche) Einfassungen des Hammerarmes kontrolliert, um gleichmäßiges Rühren zu gewährleisten. Die Schwingungsamplitude wird durch Länge und Steifheit des Drahtes, die Frequenz durch Spannung und den Sitz der Unterbrecherschraube bestimmt. Für colorimetrische Titrations empfiehlt der Autor kleine Glaspaddeln. (Nature [London] 183, 201 [1959]). – Gä. (Rd 574)

Eine vereinfachte Schwimmermethode zur D₂O-Bestimmung beschreiben P. Baertschi und M. Thürk. Das Verfahren beruht auf einem Vergleich der Temperaturen, bei denen zwei Wasser-Proben gleiche Dichte haben. Aus der Temperatur-Differenz schließt man auf den Unterschied im D₂O-Gehalt. Reicht für die Bestimmung eine Genauigkeit von 0,01% D₂O aus, so sind apparative Vereinfachungen gegenüber der bisher gebräuchlichen Bestimmungsmethode möglich, insbes. bei der Reinigung der Proben durch vollständige Destillation. Man vergleicht die Temperaturen der größten Dichte miteinander, d. h. man läßt das Bad sich langsam (0,1 °C/min) erwärmen oder abkühlen und liest die Temperatur ab, bei der sich die Bewegungsrichtung des Schwimmers umkehrt. Diese Schwebetemperatur läßt sich auf etwa 0,01 °C genau reproduzieren. Einem Gehaltsunterschied von 0,2% D entspricht eine Differenz in der Schwebetemperatur von etwa 5 °C. (Helv. chim. Acta 42, 282 [1959]). – Hg. (Rd 584)

Die Struktur des Uran-mono-nitrids bestimmten C. P. Kempler, J. C. McGuire und M. R. Nadler. Die Gitterkonstante des kubisch flächenzentrierten Würfels beträgt $4,889 \pm 0,001$ Å. Raumgruppe O_h²-Fm3m (Kochsalz-Typ) mit 4 UN in der Elementarzelle. Dichte 14,31 g/cm³; Bindungslänge der U-N-Atome 2,4449 Å, Koordinationszahl 6. Das UN wurde aus aktiviertem Uran durch Reaktion mit Reinst-N₂ bei 500 °C gewonnen. Aktiviertes Uran entsteht durch Reaktion von U mit H₂ zu UH₃ (220 °C) und Vakuumzerlegung des letzteren bei 600 °C. (Analytic. Chem. 31, 156 [1959]). – Gä. (Rd 577)

Ruthenium-tetroxyd statt Osmium-tetroxyd als starkes Oxydationsmittel für organische Alkohole und Aldehyde schlagen L. M. Berkowitz und P. N. Rylander vor. Wegen der starken Oxydationswirkung müssen CCl₄, CHCl₃, Paraffine, Ketone, Ester oder Wasser als Lösungsmittel verwendet werden. Mit Olefinen reagiert RuO₄ unter Spaltung der C-C-Bindung und Bildung zweier Carbonyl-Verbindungen. Äther werden zu Estern (Tetrahydrofuran → γ -Butyrolacton), Amide zu Imiden (Butyrolactam → Succinimid) oxydiert. Auch Benzol und Pyridin werden angegriffen, doch konnten Reaktionsprodukte noch nicht identifiziert werden. RuO₄ erhält man in 55-proz. Ausbeute durch Oxydation von RuCl₃ mit NaBrO₃ in siedender verd. Salzsäure. (J. Amer. chem. Soc. 80, 6682 [1958]). – Hg. (Rd 580)

Die erste Spaltung eines nicht-heterocyclischen Phosphoniumjodid-Racemates in optische Antipoden gelang K. F. Kumli, W. A. McEwen und C. A. VanderWerf. Behandlung racemischen Methyläthyl-phenyl-benzyl-phosphonium-jodids in Methanol mit *n*-Silber-dibenzoyl-hydrogentartrat ergab ein Diastereomeres, das aus *n*-Propanol umkristallisiert mit NH₄J in Methanol rechtsdrehendes Phosphoniumjodid ($[\alpha]_D^{25} = +24^\circ$) lieferte. [Der optische Antipode wurde mit Hilfe des *l*-Tartrates isoliert. (J. Amer. chem. Soc. 81, 248 [1959]). – Hg. (Rd 582)

Die mikroheterometrische Bestimmung von Wismut (als Jodid) durch Titration mit wäßriger Pyramidon-Lösung beschreiben M. Bobtelsky und M. M. Cohen. Bei der Bi-Titration mit Pyramidon (in Gegenwart von KJ) liegt der Titrationsendpunkt bei einem Bi/Pyramidon-Verhältnis von 1:1. Größere Mengen Zn, Ni, Fe, Cd, Cu, Hg, MoO₄²⁻ und zahlreiche weitere Ionen stören die Bestimmung nicht. – Wird Pyramidon mit Bi-Nitrat titriert, so liegt der Endpunkt beim Verhältnis 3 Bi:1 Pyramidon. Man titriert in salpetersaurer Lösung; 1 mg Bi bzw. Pyramidon in 10 ml Testlösung lassen sich genau erfassen; Dauer einer Bestimmung etwa 10–15 min. (Analyt. Chim. Acta 20, 1 [1959]). – Gä. (Rd 524)

Größere Mengen organischer Substanzen aus Luftverunreinigungen trennen J. F. Thomas, E. N. Sanborn, M. Mukai und B. D. Tebbens. Die Methode beruht auf fraktionierter Sublimation. Die Sublimation wird in einem Glasrohr vorgenommen, das in einem Heizofen aus Kupfer ruht und mit einem Ende in einen Kühler mündet. Versuche wurden mit einer Mischung aus Anthracen, Pyren, 3,4-Benzpyren und 1,2,5,6-Dibenzanthracen von bekannter Zusammensetzung vorgenommen. Wesentlich für einen guten