

rein statistisch verteilten A-B-Bindungen bezogen¹⁾). Durch Zusammenfassung der ξ -Kurven zu homologen Reihen, in denen jeweils ein B-Metall als ständige Randkomponente A mit allen anderen B-Metallen als variable zweite Randkomponente B kombiniert wird, läßt sich zeigen, daß die ξ -Kurven nach Lage und Gestalt in regelmäßiger Weise von der Position beider Partner im Periodensystem und damit wohl von den chemischen Parametern abhängen. Es konnten daher empirische Regeln, insbesondere für Vorzeichen und ungefähre Größe der Mischungswärmen, aufgestellt werden, die sich auch auf die Zustandsdiagramme der festen Systeme anwenden lassen (beispielsweise auf die von Thurmond untersuchten Systeme des Germaniums mit den Metallen der Gruppe IIIb). Es scheint daher eine Korrelation der Mischungswärmen und der freien Enthalpien gegeben zu sein, wie nach Berechnungen von Prigogine zu erwarten. Eine diesen Ansätzen entsprechende Korrelation der Mischungswärme mit dem Exzeßvolumen im System Cadmium-Wismut ließ sich im ganzen Konzentrationsbereich nachweisen. [VB 222]

Tübingen, am 3. Juli 1959

F. LINGENS, Tübingen: Über die Biosynthese des Tryptophans.

Indolyl-3-glycerin-1-phosphorsäureester wurde durch Umsetzung von Indolyl-3-glyoxyl-diazomethan mit Phosphorsäure und anschließender Reduktion dargestellt.

¹⁾ Vgl. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 327 [1959].

Um festzustellen, ob eine Tryptophan-Biosynthese aus Indolyl-3-glycerin-1-phosphorsäure-ester²⁾ unter Erhalt der C₅-Seitenkette möglich ist, wurden Tryptophanol-phosphorsäure-ester, Tryptophanol und Tryptophanal synthetisiert. Sie erwiesen sich im Wachstumstest bei 36 tryptophan-abhängigen Mikroorganismen aus 7 Gattungen als unwirksam.

Die Reduktion von Tryptophan-methylester mit LiAlH₄ ergab kristallisiertes Tryptophanol. Dessen N-Benzyliden-Derivat ließ sich mit Imidazolyl-(1)-phosphonsäure-dibenzylester phosphorylieren. Hydrolyse des (N-Benzyliden-tryptophanol-phosphorsäure-dibenzylesters und Hydrogenolyse des Tryptophanol-phosphorsäure-dibenzylesters lieferte Tryptophanol-phosphorsäure-ester. Durch Reduktion von Tryptophan-methylester mit Na-Amalgam gelang die Darstellung von Tryptophanal.

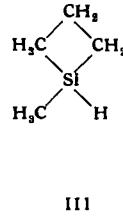
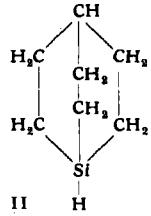
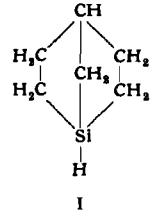
Aus den Kulturmedien von Tryptophan-Mangelmutanten von *Salmonella typhimurium* konnte N(o-Carboxyphenyl)-fructosylamin isoliert werden. Tryptophan-Mangelmutanten von *Saccharomyces cerevisiae* lieferten an das Medium 1-(o-Carboxyphenylamino)-1-desoxy-fructose. Diese Verbindung wurde durch Umsetzung von Anthranilsäure mit 4,6-Benzal-glucose, Amadori-Umlagerung der 4,6-Benzal-glucosyl-anthrancinsäure und Abspaltung des Benzal-Restes synthetisiert. [VB 223]

²⁾ Vgl. dazu F. Lingens u. H. Hellmann, diese Ztschr. 69, 97 [1957] u. F. Lingens, H. J. Burkhardt, H. Hellmann u. F. Kaudewitz, Z. Naturforsch. 12b, 493 [1957].

Rundschau

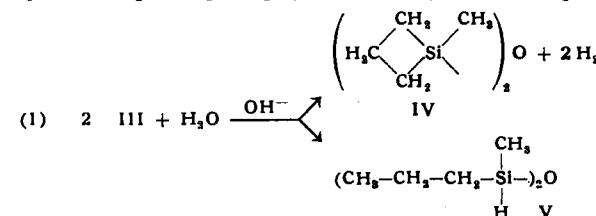
Das dielektrische Analogon der Strömungsdoppelbrechung¹⁾ untersuchten H. Hartmann und R. Jaenicke an einer Reihe von niedermolekularen, polaren und unpolaren Flüssigkeiten. Wie die Strömungsdoppelbrechung beruht ihr dielektrisches Analogon auf der partiellen Orientierung anisotroper Partikel im Strömungsfeld. Bei unpolaren Systemen sollte nur eine Deformationspolarisation auftreten und diese im quasistatischen elektrischen Feld die gleiche Größe besitzen wie im hochfrequenten Wechselfeld des Lichts. Bei polaren Flüssigkeiten kommt noch der Anteil der Orientierungspolarisation hinzu, der sich im quasistatischen elektrischen Feld bemerkbar machen und demnach zu anderen Ergebnissen als die Strömungsdoppelbrechung führen muß. Zur Messung wurde in der Flüssigkeit eine laminare Strömung mit hohem Geschwindigkeitsgradienten G (bis 10⁴ sec⁻¹) und ein zu G paralleles elektrisches Feld erzeugt. Dann sollte die Dielektrizitätskonstante ϵ mit wachsendem G und steigender Temperatur abnehmen. Die Voraussagen wurden durch die Messungen weitgehend bestätigt. Bei unpolaren Flüssigkeiten ließen sich die Ergebnisse auch quantitativ gut interpretieren. Die Abnahme von ϵ erfolgt proportional zu G; die Temperaturabhängigkeit des Proportionalitätsfaktors K = $-\Delta\epsilon/G$ („dynamo-elektrische Konst.“) ließ sich bei Benzol durch die mit fallender Temperatur zunehmende Nahordnung in der Flüssigkeit deuten. Polare Flüssigkeiten konnten aus apparativen Gründen nur in verdünnter Lösung gemessen werden. Der Effekt ist gegenüber unpolaren Verbindungen vergleichbarer geometrischer Anisotropie um einen Faktor 2 bis ~ 10 größer. Zwischen $\Delta\epsilon$ und G besteht wieder ein linearer Zusammenhang, der die Definition von K auch im Falle polarer Flüssigkeiten gestattet. Das anomale Verhalten von Benzylalkohol (negatives K, d. h. Zunahme von ϵ mit wachsendem G) wird durch das Aufbrechen der in verdünnter Lösung vorliegenden dimeren Assoziate unter der Wirkung der durch G bedingten Scherkräfte gedeutet. (Z. physik. Chem. Neue Folge 19, 327 u. 348 [1959]). — Ko. (Rd 725)

Mechanismus und Stereochemie der alkalischen Hydrolyse von Trialkyl-silanen untersuchten L. H. Sommer und Mitarbeiter. In Anlehnung an die Bartlettschen Arbeiten über Reaktionen am Brückenkopf-C-Atom bicyclischer Verbindungen wurde die basenkatalysierte Hydrolyse zweier Verbindungen (I, II) mit Brückenkopf-Si-Atom sowie einer Verbindung (III) mit kleinem C-Si-C-Winkel (etwa 80°) untersucht. Die Geschwindigkeit der Reaktion

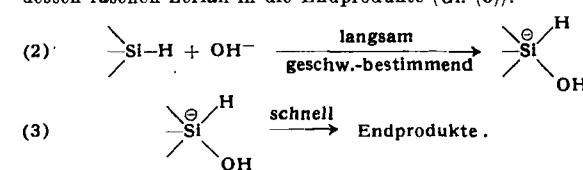


¹⁾ Vgl. auch Z. physik. Chem. Neue Folge 6, 220 [1956]; R. Jaenicke, ebenda 79, 315 [1959].

zwischen R₃SiH und OH⁻ (95 % Äthanol, 35 °C) ist bei I und II gegenüber Triäthylsilan und monocyclischen Fünf- und Sechsring-Silanen stark erhöht. Dadurch ist gezeigt, daß Angriff von hinten und Konfigurationsumkehr am Si-Atom nicht notwendig sind. Dieser Unterschied zwischen dem Brückenkopf-Si- und dem Brückenkopf-C-Atom läßt sich durch die Teilnahme der leeren d-Bahnen des Siliciums an der Reaktion deuten, die die Annäherung der Base in Richtung einer hybridisierten sp³d-Bahn gestattet. Im einzelnen sind zwei Möglichkeiten denkbar: ein Übergangszustand mit pentacovalentem Si oder Bildung einer energiereichen Si(V)-Zwischenstufe. Zur Klärung dieser Frage wurde die basenkatalysierte Solvolysye des 1-Methyl-1-sila-cyclobutans (III) untersucht, die gemäß Gl. (1) zwei Produkte liefert. IV entsteht durch normale Hydrolyse der Si-H-Bindung, V durch hydrolytische Ringöffnung des gespannten Sila-cyclobutan-Ringes. Die



Si-H-Bindung in V ist sehr stabil und reagiert bei der niedrigen OH⁻-Konzentration nicht weiter. Messung der Geschwindigkeitskonstante (k₁) des Zerfalls von III, sowie des Verhältnisses der Produkte IV:V an der einfachen und an der am Si deuterierten Verbindung ergab, daß das Verhältnis IV:V durch den Deuterium-Isotopeneffekt bedeutend stärker beeinflußt wird als k₁. Dieses Ergebnis läßt sich nur deuten durch die geschwindigkeitsbestimmende Bildung eines Si(V)-Zwischenproduktes (Gl. (2)) und dessen raschen Zerfall in die Endprodukte (Gl. (3)).



(135. Meeting der Amer. chem. Soc., April 1959, 22M/24M, Nr. 62/63). — Ko. (Rd 764)

Linde veröffentlicht Herstellungsprozeß für Molekularsiebe. In zwei US-Patenten (2882243 und 2882244) wird die Darstellung der beiden Haupttypen Zeolite A und Zeolite X beschrieben. Beide sind Natrium-aluminium-silicate; für ihre Zusammensetzung wird als Beispiel angegeben: Zeolite A 0,99 Na₂O:1,0 Al₂O₃:1,85 SiO₂:5,1 H₂O und Zeolite X 0,9 Na₂O:1,0 Al₂O₃:2,5 SiO₄:6,1 H₂O. Als Ausgangsmaterial dienen z. B. Natriumhydroxid, Natriumaluminat und Natriumsilicat, die in wässriger Lösung bei Raumtem-

peratur oder besser in der Hitze zusammengerührt werden. Aus der zunächst entstehenden homogenen Lösung kristallisiert das Zeolit aus. Die Reaktionsdauer beträgt für Zeolite A 6 Tage bei 21 °C oder 45 min bei 100 °C, für Zeolite X 88 h bei 50 °C, 6 h bei 100 °C und 90 min bei 120 °C. Die kubisch kristallisierten Zeolite (Größe der Kristalle zwischen 0,1 und 100 µ) werden abfiltriert, mit H₂O gewaschen und bei 25 bis 150 °C getrocknet. Durch Austausch des Natriums gegen andere Ionen (Li⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ce³⁺) ergeben sich große Variationsmöglichkeiten. (Chem. Engng. News 37, No. 19, 45 [1959]). — Ko. (Rd 766)

Die Lithium-Resonanzlinie im Dämmerungsleuchten wurde von A. V. Jones im Januar 1959 über Saskatoon/Saskatchewan gemessen. Aus ihrer Helligkeit errechnet sich eine Flächendichte von etwa 9 · 10⁻⁶ Li-Atome/cm² und ein Li/Na-Verhältnis von etwa 4,5 · 10⁻⁴, das zwischen den Werten liegt, die man für Meteorite und für Meerwasser gefunden hat. Außer diesen beiden kommt als Quelle für das atmosphärische Li noch ein Atomwaffentest in großer Höhe in Betracht, speziell ein am 1. 8. 1958 über Johnston Island durchgeföhrter Versuch. (Nature [London] 183, 1315 [1959]). — Ko. (Rd 767)

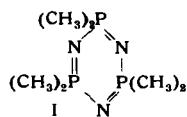
Neue niedrigschmelzende Gläser wurden in den Laboratorien der Bell Telephone, New York, hergestellt. Sie bestehen aus wechselnden Mengen Schwefel oder Selen sowie aus Arsenik und Thallium, haben bei 125–350 °C etwa die gleiche Viscosität wie Ricinusöl bei Raumtemperatur, eignen sich daher z. B. zum Überziehen feuchtigkeitsempfindlicher Apparate, und zeigen die gleiche Haltbarkeit wie andere Gläser. Konzentrierte Alkalien greifen sie an. Mehrere Sorten sind gegen Luftoxydation bis oberhalb 250 °C beständig. Die Permeabilität für Wasser und He ist extrem niedrig. Die Sehaltigen Gläser haften besonders gut auf keramischem Material und Silicatglas. (Chem. Eng. News 37, Nr. 19, 56 [1959]). — Ma. (Rd 775)

Zur Gewinnung von Titan, TiO₂ und TiCl₄ aus einem Ausgangsmaterial schlägt F. V. Schoßberger einen neuen Weg vor. Er geht über das Kalium-hexachloro-titanat, K₂TiCl₆, das aus dem Ilmenit/Schwefelsäure-Aufschluß nach Abtrennung des Eisens als FeSO₄ und FeCl₂ in zwei Stufen durch Kaltchlorierung mit HCl und KCl gewonnen werden kann. Getrocknetes K₂TiCl₆ läßt sich bei 300–500 °C zu sehr reinem TiCl₄ zersetzen. Mit Magnesium in Brikettform gepreßt erhält man bei 500–850 °C Titanmetall als sehr reaktionsfähiges Pulver. Setzt man aus K₂TiCl₆ mit Alkali-hydroxyd hergestelltes TiO₂ dem Ilmenit-Aufschluß zu, so fällt bei 80 °C nach zwei Stunden TiO₂-Hydrat in der Anatas-Form aus, das unterhalb 900 °C in die Rutin-Form übergeführt werden kann. (Ind. Engng. Chem. 51, 669 [1959]). — Se. (Rd 773)

Di-cyclopentadien-nickel (0) ist das erste Beispiel eines Nickel(0)-Komplexes mit zwei Dienen als Liganden. Die rote, kristallisierte Verbindung (Fp = 41–42 °C) wurde von E. O. Fischer und H. Werner aus Nickel-tetracarbonyl und Cyclopentadien in siedendem Hexan unter Stickstoff erhalten. Ni(C₅H₆)₂ löst sich in vielen organischen Lösungsmitteln; von Wasser, verd. Säuren und Lauge wird es nicht angegriffen, konzentrierte Mineralsäuren zerstören den Komplex, durch Sauerstoff wird er rasch oxydiert. Der Komplex ist diamagnetisch, so daß man eine tetraedrische Anordnung der vier π-Elektronenpaare um das sp³-hybridisierte Ni(0) annehmen muß. Das endliche Dipolmoment ($\mu = 1,16 \pm 0,07$ Debye) wird durch Verdrehung der beiden sandwich-artig angeordneten Cyclopentadien-Ringe gegeneinander erklärt. (Chem. Ber. 92, 1423 [1959]). — Ko. (Rd 765)

Darstellung und Reaktionen von Metall-chloracetyleniden untersuchte H. Viehe. Aus Dichlor-acetylen und lithium-organischen Verbindungen in Äther oder mit LiNH₂ in flüssigem NH₃ entsteht das trotz seiner hohen Zerfallsenergie auch in Substanz isolierbare Chloracetylen-lithium, das sich in Suspension oder Lösung gefahrlos handhaben läßt. Es reagiert mit Ketonen in hoher Ausbeute zu tert. Chloracetylen-alkoholen, mit Halogen-alkanen kondensiert es zu 1-Chlor-2-alkyl-acetylenen, die durch Alkohole unter Alkoholat-Katalyse in Ester umgewandelt werden. Damit stellt diese Reaktion eine neue Methode zur Kettenverlängerung um zwei C-Atome dar. — Aus Triphenyl-zinn-chlorid und Natrium-chloracetylenid in flüssigem NH₃ entstand in über 80-proz. Ausbeute Triphenyl-zinn-chloracetylenid als recht stabiles kristallines Produkt. (Chem. Ber. 92, 1270 [1959]). — Hg. (Rd 780)

Eine neue Methode zur Herstellung cyclischer Phosphornitrile beschreibt H. T. Searle. Methyl-phosphornitrile wurden durch Umsetzung von Trichlor-dimethyl-phosphan, (CH₃)₂PCl₃, mit NH₄Cl erhalten. Diese Reaktion gibt ohne Lösungsmittel bei 120–200 °C oder in sym. Tetrachloräthan unter Rückfluß nur



3–5 % cyclische Methyl-phosphornitril-Polymeren, während als Hauptprodukt ein Gemisch linearer Polymerer entsteht. Cyclisiert man die linearen Polymeren analog der Alkyl-borazol-Synthese durch Kochen in CHCl₃ in Gegenwart von Triäthylamin und NH₄Cl, so werden 70–75 % cyclische Methyl-phosphornitril-Polymeren gebildet, die durch Kristallisation trennbar sind. Trimere Verb. (I) Fp = 195–196 °C; tetramere Verb., C₈H₂₄N₄P₄, Fp = 163–164 °C. Die Verbindungen lösen sich in Wasser und zersetzen sich bei 350 bis 400 °C. (Proceedings chem. Soc. 1959, 7). — Ma. (Rd 777)

Die Identifizierung von 35 Metall-Ionen in einem Tropfen beschrieben P. W. West und A. K. Mukherji. Das Verfahren beruht darauf, daß die in der Analysenprobe enthaltenen Ionen zunächst durch Extraktion in 5 Gruppen zerlegt werden: 1. Extraktion mit Methyl-isobutyl-keton und n-Amyl-acetat in Gegenwart von HCl, 2. Extraktion mit Diäthyläther nach Zusatz von NH₄SCN, 3. Extraktion mit Acetylacetone, 4. Zusatz von Diäthyl-dithiocarbamat und Extraktion mit Diäthyläther und 5. wäßriger Rückstand. Jede dieser fünf Lösungen wird dann auf Filterpapier gebracht, mit der Ringofen-Technik zu einem Ring auseinandergezogen und dabei zur Trockne gebracht. Die Ionen werden nach Zerschneiden des Ringes in den Segmenten nebeneinander nachgewiesen. (Analytic. Chemistry 31, 947 [1959]). — Hg. (Rd 738)

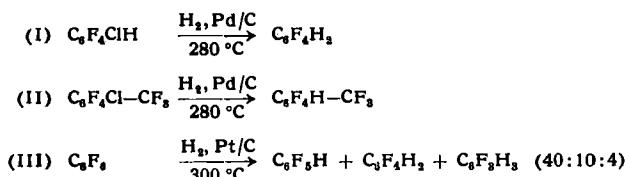
Einen Analysenautomaten zur Bestimmung von Oxyden des Schwefels in Gasströmen beschreibt R. A. Herrmann. Der SO₂ und/oder SO₃ enthaltende Gasstrom wird durch einen auf 1050 °C geheizten Ofen geleitet, wo sich das dieser Temperatur entsprechende Gleichgewicht (95 % SO₂ für 50 bis 1000 ppm. Schwefeloxyde in Luft) einstellt. Die Gleichgewichtslage wird durch rasches Abkühlen eingefroren. Das Gasgemisch gelangt dann in den eigentlichen Analytator. Hier wird in entsprechenden Zeitabständen eine abgemessene Menge Wasser in ein Absorptionsgefäß automatisch einpipettiert. Man läßt 3 l Gas durch die Absorptionsflüssigkeit gehen. Dann wird der Gasstrom automatisch umgeschaltet und die Absorptionsflüssigkeit in eine Leitfähigkeitsmeßzelle abgelassen, von wo die Leitfähigkeit als Maß des Gehaltes der Gasprobe an Oxyden des Schwefels auf einen Schreiber gegeben wird. Der Absorptions- und Meßvorgang wird automatisch alle 15 min wiederholt. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 25 B, 75). — Bd. (Rd 756)

Die Kristallstruktur der Brom - Aceton - Additionsverbindung, (CH₃)₂CO·Br₂, wurde von O. Hassel u. K. O. Strømme durch Röntgen-Strukturanalyse bei etwa –30 °C bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe C₂/c und besitzt Kettenstruktur, die dadurch zustande kommt, daß jedes Carbonyl-O-Atom über zwei Br₂-Moleküll-Brücken mit den O-Atomen zweier benachbarter Aceton-Moleküle verbunden ist. Die Anordnung O-Br-Br-O ist linear, die Anordnung Br-O-Br bildet einen Winkel von 110 °; die C=O-Gruppen liegen mit den Br₂-Molekülen in einer Ebene, die CH₃-Gruppen stehen etwas ober- bzw. unterhalb dieser Ebene. Der Abstand Br-Br ist mit 2,28 Å der gleiche wie im Br₂-Molekül, der Abstand O-Br beträgt 2,82 Å. (Acta chem. scand. 13, 275 [1959]). — Ko.

In Flammen vorhandene freie Radikale können nach D. D. Coffman und Mitarb. zu chemischen Reaktionen verwendet werden, wenn man wäßrige Lösungen organischer Verbindungen in H₂/O₂, CH₄/O₂- oder Gas/O₂-Flammen einspritzt. Die höchsten Ausbeuten erreicht man bei einer Geschwindigkeit von maximal 40 ml/min, einer Konzentration um 25 % und einer möglichst weiter Aufteilung des Strahls in viele kleinere Ströme. Diese werden am besten nahe dem inneren Flammenkegel vorbeigeführt. Die wirksame Verbindung ist offenbar das aus Wasser gebildete OH-Radikal, da aus Essigsäure Glykolsäure und Peroxyessigsäure gebildet werden. In der Hauptsache entsteht aber Bernsteinsäure. Bei Anwesenheit von NO erhält man Glykolsäurenitrat, in Gegenwart von Chlor-Ionen Chloressigsäure. Stets fand man Produkte, die durch Dimerisierung der einfach dehydrierten Verbindungen entstanden waren. Die Reaktion wird durch Cyanid, Sulfid und Blei-Ionen verhindert, während SO₂ und Cer-Ionen nur die Peroxyd-Bildung unterbinden. (J. Amer. chem. Soc. 81, 1120 [1959]). — Wo. (Rd 758)

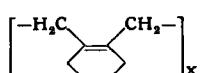
Kristallines Diphenyl-diazomethan zur Darstellung von Benzhydrylestern von Carbonsäuren läßt sich rasch nach einer Vorschrift von J. B. Miller darstellen. Benzophenon-hydrazone wird mit wasserfreiem Na₂SO₄, wenig äthanolischer KOH und HgO in Äther 75 min geschüttelt. Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum (wiederholt mit Petroläther) und Tiefkühlung gibt rote Kristalle vom Fp 29–32 °C (89%). (J. org. Chemistry 24, 560 [1959]). — Se. (Rd 770)

Einige Reaktionen aromatischer Fluoride mit Wasserstoff haben R. E. Florin, W. J. Pummer und L. A. Wall untersucht:



Palladium katalysiert den Ersatz des Chlors durch Wasserstoff am besten: In Reaktion (I) wurde Cl zu 90,8% entfernt, während mit handelsüblichem Ni-Pulver (alle anderen Formen von Ni einschließlich Ni auf Glaswolle erwiesen sich als unwirksam) bei 277 °C nur 32% des Cl entfernt werden konnten. Bei Reaktion (III) beträgt der Umsatz 17%. (J. Research 62, 119 [1959]). – Ost (Rd 783)

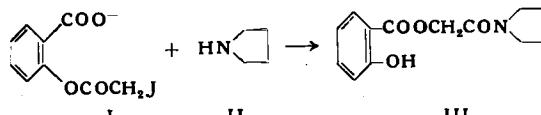
Poly-(dimethylen-acetylen) stellten W. J. Bailey und E. J. Fujiwara dar. Aus 1-Chlor-4-brom-butin-2 erhält man mit Mg eine Grignard-Verbindung, die beim Stehenlassen mit sich selbst zu einem Polymeren $[-(\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2)_x-]$ mit Molgewichten von 1000–2000 und Grignard-Endgruppen reagiert. Der Schmelzpunkt liegt über 550 °C. Bei chemischer Reduktion zu 50% trans-Doppelbindungen fällt der Schmelzpunkt auf 160–165 °C. Ähnlich wie bei all-cis-Poly-(1,2-dimethylen-cyclohexen)¹⁾



werden hohe Kristallinitätsgrade, jedoch keine kautschukartigen Eigenschaften angetroffen. Oxydation mit HNO_3 zu Bernsteinsäure und katalytische Reduktion zu Polymethylen bestätigen die Struktur. (J. org. Chemistry 24, 545 [1959]). – Se. (Rd 771)

Alkyl-sulfinsäuren, die z. B. als Zwischenprodukte für Sulfinsäuren oder Mercaptane geeignet sind, erhält man nach Karl Ziegler in praktisch quantitativer Ausbeute aus Trialkyl-aluminium und einem großen Überschuss an SO_2 (flüssig oder in Tololu gelöst). Nach dem Abdampfen überschüssigen Schwefeldioxys säuert man mit HCl an. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{H}$ entsteht so aus $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{Al}$ in 87-proz. Ausbeute. (DAS 1050762). – Hg. (Rd 778)

Umlagerungen in der Acetysalicylsäure-Reihe gehen über ein Siebenring-Zwischenprodukt, fanden F. Kagan und R. D. Birkenmeyer. Für die Reaktion



zugrundeliegende Umlagerung wurde als Zwischenprodukt gefunden, das mit II weiterreagiert. Es konnte bei wasserfreiem Arbeiten aus Jodacetyl-salicylsäure und einem Mol Triäthylamin kristallin erhalten werden, gibt keine FeCl_3 -Reaktion und stimmt in Analyse und IR-Spektrum mit der vorgeschlagenen Struktur überein. Als Bildungsmechanismus wird die intramolekulare Verdrängung des Halogens unter dem nucleophilen Angriff des Carboxylat-Anions angenommen. Die Verbindung ist das erste gesicherte Zwischenprodukt in Umlagerungen der Acetyl-salicylsäure. (J. Amer. Chem. Soc. 81, 1986 [1959]). – Se. (Rd 774)

Eine neue Indol-Synthese beschreiben F. C. Pennington, M. Jellinek und R. D. Thurn. Analog der Abspaltung von Formaldehyd aus Hydroxyprolin mit Perjodat unter Bildung von Aminoaldehyd ergeben β -Hydroxypiperidine Aminoaldehyde, die zu Indolen cyclisieren. 6,7-Benzindol (27%) und das Pikrat des 4,5-Benzindols (30%) wurden so dargestellt. Die benötigten Hydroxypiperidine ließen sich durch Reaktion von Epichlorhydrin mit α -bzw. β -Naphthylamin gewinnen. (J. Org. Chemistry 24, 565 [1959]). – Se. (Rd 769)

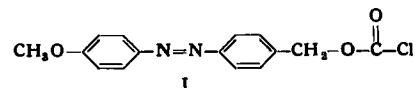
Die C-Alkylierung von N-Heterocyclen, die eine NH-Gruppe im Ring besitzen, mit Olefinen untersuchten R. Stroh und W. Hahn. Die Reaktionen wurden bei Gegenwart von Aluminiumamiden (Aluminianilid) im Autoklaven bei 280–300 °C und 200–250 atm Olefindruck ausgeführt. Aus Carbazol entstand nach diesem

¹⁾ W. J. Bailey u. H. R. Golden, J. Amer. chem. Soc. 76, 5418 [1954].

Verfahren in 90-proz. Ausbeute 1-Äthylearbazol, aus 2-Methyl-indol in 87-proz. Ausbeute 2-Methyl-7-äthyl-indol. (Liebigs Ann. Chem. 623, 176 [1959]). – Ost. (Rd 782)

Eine neue Methode zur Substitution des Pyridin-Rings durch basische Reste beschreiben K. Kovács und T. Vajda. Pyridin und Alkylamine geben in siedendem Toluol in Gegenwart von Na-Pulver die entsprechenden sekundären Amine unter Substitution in 2-Stellung. Na wird in einer dem Pyridin äquivalenten Menge, Alkylamin in geringem Überschuss angewendet. Hergestellt wurden z. B.: 2-(β -Dimethylaminoäthyl)-amino-pyridin, $K_{p,4} = 96$ –102 °C, $n_D^{20} = 1.5412$, Ausbeute (bez. auf Amin) 40%; 2-(β -Diäthylaminoäthyl)-amino-pyridin, $K_{p,6} = 110$ –115 °C, 30%; 2-Cyclohexyl-amino-pyridin, $K_p = 124$ –125 °C, ca. 10%. (Chem. and Ind. 1959, 259). – Ma. (Rd 776)

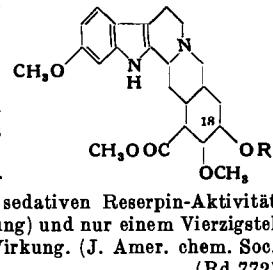
Als neue Schutzgruppen bei der Peptid-Synthese empfehlen R. Schwyzer u. P. Sieber p-(p'-Methoxy-phenylazo)-benzyloxy-carbonylchlorid (I) für die α -Amino-Gruppe und den p-Nitrobenzyl-Rest (II) für Carboxyl-Gruppen. Wie am Beispiel der



Synthese der Pentapeptid-Sequenz Phe-Phe-Asp-Glu-Tyr des Tyrocidins A gezeigt wurde, sind alle durch I und II geschützten Zwischenprodukte sowie das Endprodukt gut kristallisierbar und die Synthese (Verlängerung der durch II geschützten Peptidkette durch Umsetzung mit den durch I geschützten Methylestern von Aminosäuren) verläuft glatt. Ein besonderer Vorteil von II ist die Beständigkeit eines mit ihm gebildeten Esters gegen HBr, die (in Eisessig bei 40 °C) zur Abspaltung von I verwendet wird. (Helv. Chim. Acta 42, 972 [1959]). – Hg. (Rd 736)

Eine „Auftrennung“ der pharmakologischen Wirkung des Reserpins gelang R. A. Lucas und Mitarbb. durch Variation des Substituenten am C-Atom 18 des Methylesters der Reserpinsäure. Mit $R = -OC-C_6H_4-N-3.5-(\text{OCH}_3)_2-4-O\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $p-OC-C_6H_4\text{OH}$, $p-OC-C_6H_4-N=N-C_6H_5$, $-OC-\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ u. a. wirken die Verbindungen vorwiegend blutdrucksenkend und nur wenig sedativ. Bei

$R = m-OC-C_6H_4-N(\text{CH}_3)_2$,
 $p-OC-C_6H_4-NH\text{COCH}_3$,
 $-OC-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ u. a. findet man das Gegenteil. Zum Beispiel führt die Substitution mit $R = m-OC-C_6H_4-N(\text{CH}_3)_2$ zu einer Verbindung mit einem Viertel der sedativen Reserpin-Aktivität (bei rascherem Einsetzen der Wirkung) und nur einem Vierzigstel der blutdrucksenkenden Reserpin-Wirkung. (J. Amer. chem. Soc. 81, 1928 [1959]). – Se. (Rd 772)



Brenztraubensäure zur chemischen Röntgen-Dosimetrie schlagen K. Dose und K. Etter vor. Die Abnahme der Pyruvat-Konzentration wäßriger, luftgesättigter Lösungen hängt zwischen pH 5 und 8 bis zur Viertelwert-Dosis linear von der Strahlen-Dosis ab. Durch Variation der Ausgangskonzentration zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-1}$ mol Na-Pyruvat/l lässt sich die strahlenchemische Pyruvat-Zerstörung im Dosisbereich von 200 bis 20000 kr mit einem Fehler von weniger als 4% zur routinemässigen Dosimetrie verwenden. Brenztraubensäure wird im enzymatisch optischen Test (Reduktion mit Lactat-Dehydrogenase + DPNH und Messung der DPN-Absorption bei 260 μm) bestimmt. (Biochem. Z. 331, 133 [1959]). – Hg. (Rd 735)

Gelatine aus 12000 Jahre alten Hirschgeweihen isolierten F. M. Sinex und Barbara Faris. Aus 10 g Geweih erhielten sie durch Extraktion mit heißer, 10-proz. wäßriger Puffer-Lösung (pH 7,05) 250 mg eines schwach sauer (pH 4,0) Lösung bei 2 °C gelösten Materials, das nach Molekulargewicht (41000), Hydroxyprolin-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Gehalt mit käuflicher Gelatine übereinstimmt. Man hofft, daß extrahierte Gelatine eine genauere Datierung alter Knochen nach der ^{14}C -Methode ermöglicht, da die Wahrscheinlichkeit einer Verunreinigung der Gelatine durch Adsorption jüngerer organischer Substanz wesentlich geringer ist als beim Knochen. (Science [Washington] 129, 969 [1959]). – Hg. (Rd 741)

Die braune Farbe von Kartoffel-Chips entsteht nach R. S. Shallenberger, Ora Smith und R. H. Treadway durch Reaktionen zwischen Aminosäuren und Glucose, Fructose oder Rohrzucker, der in Gegenwart von z. B. Glycin bereits bei 150 °C hydrolytisch in seine Bestandteile zerlegt wird. Die Chips werden in Öl bei etwa 200 °C geröstet. Bestimmt man in einer Kartoffelsorte den Gehalt

an reduzierenden Zuckern (x_1) und an Rohrzucker (x_2), so läßt sich nach $y = 0,73 + 0,32 \cdot x_1 + 0,018 \cdot x_2$ die beim Bräunen erreichbare Farbintensität y berechnen und damit voraussagen, ob die Sorte zur Herstellung von Chips geeignet ist. (J. Agric. Food Chem. 7, 274 [1959]). — Hg. (Rd 748)

Bakterien als Insektizide werden jetzt in den USA verwendet. Zunächst ist es vor allem der *Bacillus thuringensis*. Er befällt und tötet blattfressende Insekten, besonders Schmetterlingsraupen. Dabei genügt es, etwa 1 g einer Bakterien-Suspension mit $7 \cdot 10^{10}$ Sporen/ml über einer Fläche von 1 m^2 zu versprühen, um 95 % aller anfälligen Insekten zu töten. Die Idee, „lebende Insektizide“ zu verwenden, ist nicht neu. Man hat schon früher versucht, z. B. Heuschrecken damit zu bekämpfen, und zur Vernichtung von Alfalfa-Raupen wurde ein Virus verbreitet. Daß man sich jetzt in größerem Umfang mit dieser Art der Insekten-Bekämpfung befaßt, dürfte vor allem dadurch zu erklären sein, daß bis heute kein Fall von Resistenz gegen solche Insekten-Bakterien bekannt geworden ist. (J. Agric. Food Chem. 7, 302 [1959]). — Hg. (Rd 737)

Kugelförmige Proteinoid-Aggregate (1,5 bis 3 μ Durchmesser) erhielten S. W. Fox, K. Harada und J. Kendrick, wenn sie 15 mg eines Proteinoids mit 3 ml Seewasser 1 min auf 100 °C erhitzen und abkühlen ließen. Die Proteinide wurden durch thermische Copolymerisation aller Aminosäuren in Gegenwart eines Überschusses von Amino-dicarbonsäuren hergestellt. Die kugelförmigen Aggregate blieben bei mehrwöchigem Stehen der Suspension ebenso erhalten, wie nach 5 min Zentrifugieren bei 2000 U/min. Daß sie aus gesättigter, kochender Lösung entstanden, zeigt, daß Proteine nur dann beim Erwärmen denaturieren, wenn genügend freies Lösungsmittel vorhanden ist. Diese Beobachtung ist für die Theorie der thermischen Entstehung des Lebens von Bedeutung. (Science [Washington] 129, 1221 [1959]). — Hg. (Rd 779)

Infektiöse Ribonucleinsäure als Vorstufe von Tabak-Mosaik-Virus fanden R. Engler und G. Schramm. Infiziert man Tabak-Pflanzen nicht mit vollständigem Virus, sondern nur mit dessen Ribonucleinsäure (RNS), so verkürzt sich die Latenzzeit (= Zeit bis zum Erscheinen der neuen Virus-Generation) um etwa 10 Stunden. Die einfachste Erklärung ist, daß die Freisetzung von RNS aus intaktem Virus einige Zeit dauert. In dem noch verbleibenden 10 bis 20 h der Latenzzeit wird nun offenbar zunächst die Virus-Nucleinsäure in den Pflanzenzellen vermehrt, und erst, wenn sich genügend davon gebildet hat, beginnt die Synthese des Virus-Proteins. Infiziert man *Nicotiana tabacum* mit Tabak-Mosaik-Virus, so tritt nach 20 h freie, infektiöse RNS in den Blättern auf, und erst nach weiteren 10 h ist neues Virus nachweisbar. In dem Maße, wie dessen Menge zunimmt, verschwindet die zuerst gebildete freie, infektiöse RNS. (Nature [London] 183, 1277 [1959]). — Hg. (Rd 743)

Ein-strangige Desoxyribonucleinsäure (DNS) konnte R. L. Sinsheimer aus dem Bakteriophagen $\Phi X 174$ nach Phenol-Denaturierung der Protein-Hülle isolieren. Das Molekulargewicht ($1,7 \cdot 10^6$) läßt darauf schließen, daß der Phage nur eine DNS-Molekel enthält. Daß diese — im Gegensatz zu bisher bekannter natürlicher DNS — nur einstrangig ist, geht daraus hervor, daß sie mit Formaldehyd bei 37 °C reagiert und von Pb^{2+} -Ionen niedergeschlagen wird (d. h. ihre Purin- und Pyrimidin-Reste können nicht durch Wasserstoff-Brücken abgesättigt sein), daß ihre UV-Absorption von der Temperatur und von der Konzentration zugesetzten Natriumchlorids abhängt, daß bei Behandlung mit Pankreas-DNase das Molekulargewicht so abnimmt, wie es für einstrangige DNS zu erwarten ist, und daß ihre Konfiguration sich stark mit der Ionenstärke der Lösung ändert. Auch entsprechen die Verhältnisse Adenin:Thymin und Cytosin:Guanin nicht denen normaler DNS. (J. Molec. Biol. 1, 43 [1959]). — Hg. (Rd 795)

Literatur

Synthetic Methods of Organic Chemistry, von W. Theilheimer. Band 12. Verlag S. Karger, Basel - New York 1958. 1. Aufl., XVI, 546 S., geb. sfr. 92.—.

Diese jährlichen Berichte¹⁾ über neue organisch-chemische Synthesen haben sich inzwischen so gut eingeführt, daß eine nähere Besprechung überflüssig wird. Der Autor hat 965 repräsentative Synthesen aus den Jahren 1955 bis 57 ausgewählt, die dem gesamten Gebiet der präparativen organischen Chemie, einschließlich der markierten Verbindungen, entstammen. Die knappen Referate enthalten die wichtigsten Angaben für die Nacharbeitung und sind großenteils mit vorzüglichen Formelbildern versehen.

Der Verfasser hat sein früher entwickeltes Ordnungssystem nach herzustellenden und zu lösenden Bindungen beibehalten und konsequent durchgeführt. Aber wie früher schon, muß betont werden, daß es nicht jedermann Sache ist, sich dieses System so anzueignen, daß die enormen Schätze dieses Buches gehoben werden können. Wahrscheinlich hat der Autor aus diesem Grunde ein sehr ausführliches Register angefügt, welches die Referate unter sehr verschiedenen Gesichtspunkten auszuwerten gestattet.

Trotzdem muß man die Frage erheben, ob derartige Fortschrittsberichte nicht besser aus einfachen Lochkarten zu erfassen sind.

Bezüglich der referierten Synthesen macht sich in den letzten Jahren eine interessante Tendenz bemerkbar. In ansteigendem Maße werden präparative Methoden aus Untersuchungen über Reaktions-chemismen und Konstellationsproblemen entwickelt, die demgemäß besonders genau gezielte Synthesen ermöglichen, sowohl in Bezug auf Einführung oder Abwandlung bestimmter funktioneller Gruppen als auch hinsichtlich des räumlichen Baues. Diese Tendenz tritt auch in den instruktiven „Trends“ zutage, die den Synthesen vorangestellt sind.

Jeder synthetisch arbeitende Organiker wird aus der vorliegenden Sammlung, die zumindest in keiner Bibliothek fehlen sollte, vielseitige Anregungen empfangen.

Wie früher schon, sind auch diesmal Druck und Ausstattung des Buches vorzüglich.

S. Hünig [NB 580]

Analytische Chemie, Bd. II: Gewichtsanalyse, von S. Kranz. Fachbuchverlag, Leipzig 1957. 1. Aufl., XII, 151 S., 58 Abb., geb. DM 7.80.

Das Werk ist als Lehrbuch der Gravimetrie für die Fachschulen der DDR bestimmt und betont daher vor allem das Handwerkliche der Ausführung gewichtsanalytischer Bestimmungen. Schon jene

Kapitel, die an sich recht übersichtlich das Allerwichtigste der gravimetrischen Arbeitsweise vermitteln, sind nicht frei von Ungenauigkeiten und Fehlern. Als Empfindlichkeit einer Waage bezeichnet das Buch „diejenige Überbelastung, die noch einen Zeigerausschlag hervorruft“ und bei der Wägung mit Gewichten auf der gewöhnlichen Schwingungswaage gibt es „auf den verschiedenen Breiten- und Längengraden“(!) Differenzen. Ganz vermißt man bei den Wägungen einen Hinweis auf den Luftauftrieb. Noch viel bedenklicher sind die zahlreichen Unzulänglichkeiten in den Kapiteln über die theoretischen Grundlagen der Gewichtsanalyse. Die Schreibweise „Hexaminkomplex“ scheint kein Druckfehler zu sein, denn diese werden an anderer Stelle als „Aminokomplexe“ bezeichnet. Die Auflösung von Magnesiumhydroxyd durch Ammonium wird auf die Bildung des undissozierten Ammoniumhydroxyds zurückgeführt, die Konzentration einer Mischung „gleicher Teile 1 n Essigsäure und 1 n Natriumacetatlösung“ an Essigsäure und Acetat-Ion wird mit je 1 in eine Rechnung eingesetzt und dergleichen mehr. Ohne durchgreifende Überarbeitung kann daher das Buch für den Fachschul- oder gar Hochschulunterricht nicht empfohlen werden.

C. Mahr [NB 576]

Einführung in die Stöchiometrie, von P. Nylén und N. Wigren. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1958. 7. Aufl. XII, 218 S., geh. DM 12.—.

Wenn ein Buch über elementare chemische Rechenaufgaben in 18 Jahren in fünf Sprachen und insgesamt 28 Auflagen erscheint, so hat es keine besondere Empfehlung mehr nötig. Der anhaltende Erfolg des „Nylén-Wigren“ beruht darauf, daß die Verfasser bestrebt sind, in der Erläuterung der benutzten Begriffe und Gesetze, in der Nomenklatur und bei den Symbolen stets der Entwicklung Rechnung zu tragen. Nachdem für die 5. und 6. deutsche Auflage²⁾ viele Kapitel entweder neu bearbeitet oder erweitert und verbessert worden waren, beschränken sich die Änderungen für die vorliegende 7. Auflage auf Berichtigungen und kleine Zusätze. Bei diesem Punkt kann allerdings der Referent, der dieses Werk als wertvolle Hilfe im Unterricht benutzt, ein gewisses Bedauern nicht unterdrücken. Es wäre sehr begrüßenswert, wenn einige neuendrings aktuell gewordene Kapitel, wie Berechnungen der Ionenstärke oder etwa ein Kapitel über Komplexgleichgewichte, in einer Neuauflage berücksichtigt werden würden. Es wäre dann möglich, z. B. bei der Berechnung der maximalen Silberionen-Konzentration in 0,1 n Lösungen der drei Halogenwasserstoff-Säuren, nicht

¹⁾ Vgl. Bd. 11, diese Ztschr. 69, 686 [1957].