

wurde versucht, ein Methylen aus einem Olefin zu erzeugen und seine Reaktionen mit den photochemischen Umsetzungen von Diazo-Verbindungen zu vergleichen. Sind in einem Methylen am Methylen-Kohlenstoff zwei Substituenten vorhanden, deren π -Elektronenwolken in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen lokalisiert sind, so sollte das Methylen durch Mesomerie stabilisiert sein. Damit würde die zur Spaltung der C=C-Doppelbindung erforderliche Energie beträchtlich gesenkt. Das einfachste Methylen, bei dem diese Forderung erfüllt ist, ist das Di-(α -naphthyl)-methylen. Tetra-(α -naphthyl)-äthen gibt beim Erhitzen in Benzylamin auf 200 °C 1,2,7,8-Dibenz-fluoren und Di-(α -naphthyl)-methyl-benzyl-amin. Die gleichen Produkte erhält man bei der thermischen Zersetzung von Di-(α -naphthyl)-diazomethan unter gleichen Bedingungen. Tetra-(α -naphthyl)-äthen zerfällt also beim Erhitzen analog der Dissoziation des Hexaphenyl-äthans in zwei

Dinaphthyl-methylene, die sich wie ein aus der Diazo-Verbindung gebildetes Methylen verhalten.

Bei der Umsetzung mit tertiären Aminen erfolgt die Substitution der Methylene bevorzugt an dem dem Stickstoff-Atom benachbarten Kohlenstoff-Atom. Reaktionsprodukte, bei denen das Methylen zwischen das Stickstoff-Atom und ein benachbartes Kohlenstoff-Atom getreten ist, wurden bei aliphatischen Aminen nicht beobachtet. Sie treten aber auf, wenn einer der Substituenten am N-Atom als Carbenium-Ion zu wandern vermag.

Methylen greift eine C-Cl-Bindung etwa sechsmal schneller an als eine primäre C-H-Bindung. Dieser Unterschied kann zu einer einfachen und ergiebigen Synthese von Neopentyl-halogeniden aus tert. Butyl-halogeniden und Diazomethan verwendet werden.

[VB 232]

Rundschau

Ein Routineverfahren zur Bestimmung kleiner Beryllium-Mengen in Papierfiltern beschreibt T. M. Florence. Das Papier wird mit HNO_3 und HClO_4 verascht, der Abrauchrückstand mit 10 ml 9n Salzsäure aufgenommen. Diese Lösung läßt man durch ein mit dem stark basischen Anionenaustauscher „De-acidite FF“ beschicktes Rohr (Länge 11,6 cm, \varnothing 0,64 cm) mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 2 ml/min laufen. Be geht in das Eluat, zahlreiche Elemente werden zurückgehalten. Man wäscht mit 40 ml 9n HCl, bringt zur Trockne und nimmt mit Wasser auf. Einen aliquoten Teil verdünnt man mit Wasser zu 25 ml, setzt 1 ml 10-proz. Äthylendiamin-tetraessigsäure-Lösung (Di-Na-Salz) zu und neutralisiert. Dann fügt man 2 ml Na-Stannit-Lösung (1 Gew.-% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 1,25n NaOH) und 1 ml Morin-Lösung zu (0,025-proz. in 95-proz. Äthanol) und bringt mit Wasser auf 50 ml. Nach 15 bis 60 min mißt man die Fluoreszenz gegen die einer Chininsulfat-Lösung (2 ml einer Stammlösung: 0,125 g Chininsulfat + 10 ml 2 n H_2SO_4 in 2 l gelöst, werden mit Wasser auf das 25-fache verdünnt). Th und Cr verursachen Minusfehler, wenn ihre Konzentration mehr als das 80-fache von der des Be beträgt. Bei einem Blindwert von 30 ng können 20 ng bis 4 μg Be bestimmt werden. (Analytica Chimica Acta 20, 472 [1959]). —Bd. (Rd 753)

Bei der polarographischen Reduktion von Kohlenwasserstoffen in CO_2 -Atmosphäre fanden S. Wawzonek und D. Weurring eine Anlagerung von CO_2 an die intermediär gebildeten Radikale. Die Reduktionen wurden im präparativen Maßstab bei konstantem Potential durchgeführt; aus Naphthalin wurde Naphthalin-1,4-dihydro-1,4-dicarbonsäure erhalten, aus Phenanthren 9,10-dihydro-phenanthren-9,10-dicarbonsäure und aus Diphenyl-acetylen Diphenyl-maleinsäure-anhydrid, Diphenyl-fumarsäure und Diphenyl-bernsteinsäure. In Abwesenheit von CO_2 entstand aus Phenanthren 9,9',10,10'-Tetrahydro-9,9'-diphenanthren, aus Diphenyl-acetylen Dibenzyl und 1,2,3,4-Tetraphenyl-butan. Bei Naphthalin beobachtet man eine vorübergehende Grünfärbung, die von der Natrium-Verbindung dieses Kohlenwasserstoffs her bekannt ist. Das gebildete Anion wird offenbar reoxydiert, bevor eine Dimerisierung eintritt. Als Lösungsmittel diente bei allen Versuchen Dimethyl-formamid und Tetra-n-butylammonium-jodid als Elektrolyt. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2067 [1959]). —Wo. (Rd 787)

Sulfamid läßt sich nach S. Uchida, Y. Ito und E. Masuda in einer Gasphasen-Reaktion aus SO_2 , Cl_2 und überschüssigem NH_3 bei mäßigen Temperaturen gewinnen. Die Ausbeuten sind bei einem SO_2 : Cl_2 -Verhältnis von 1:1 und Reaktionstemperaturen unter 130 °C am besten und betragen dann 53 bis 66 % (bezogen auf Schwefel). (Kogyo Kagaku Zasshi [J. Chem. Soc. Japan, Industrial Chemistry Sec.] 62, 499 [1959]). —Ko. (Rd 815)

Die Löslichkeit von Plutonium in Quecksilber bestimmten D. F. Bowersox und J. A. Leary. Sie steigt von 2,10 g Pu/l Hg bei 21 °C auf 85,7 g Pu/l Hg bei 325 °C. Unter der Voraussetzung, daß die im Gleichgewicht mit der Lösung stehende feste Phase die Zusammensetzung PuHg_4 besitzt¹⁾, gehorcht die Löslichkeit des Pu der Beziehung $d(\log N_1)/d(1/T) = -\Delta H/2,303R$; N_1 = Molenbruch des PuHg_4 in der Lösung, ΔH = differentielle Lösungswärme bei Sättigung (d. h. diejenige Wärmemenge, die beim Lösen von 1 Mol PuHg_4 in unendlich viel gesättigter Lösung verbraucht wird). ΔH errechnet sich aus der Temperatur-Abhängigkeit der Löslichkeit zu $\Delta H = 4,33 \text{ kcal/Mol}$. (J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 108 [1959]). —Ko. (Rd 814)

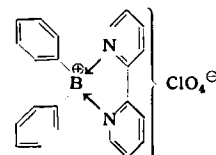
¹⁾ A. S. Coffinberry u. M. B. Waldron, The Physical Metallurgy of Plutonium, Progress in Nuclear Energy, Series V, Vol. 1, S. 401. Pergamon Press, London 1956.

⁹⁰Strontium im Menschen. Menschliche Knochen von 35 verschiedenen Orten wurden untersucht. Das Weltmittel betrug danach am 1. 1. 1958 für 20-jährige 0,19·10⁻¹² C ⁹⁰Sr/gCa; das Weltmittel für alle untersuchten Proben 0,52·10⁻¹² C ⁹⁰Sr/gCa. Es wurden Höchstwerte um 1,5·10⁻¹² C ⁹⁰Sr/gCa für Lebensalter von ca. 2 Jahren beobachtet. Die Steigerung des ⁹⁰Sr-Gehaltes im Verlauf der letzten Jahre ist am klarsten ersichtlich aus Messungen an ganzen Skeletten aus New York. In den 4 Jahren von Juli 1953 bis Juli 1957 trat eine Erhöhung um den Faktor 4,3 ein; die Zunahme ist anfänglich langsamer, später schneller. Voraussagen für die menschliche Ernährung ergeben um 1966 einen Höchstwert von 17·10⁻¹² C ⁹⁰Sr/gCa, für neugebildete Knochen von 4·10⁻¹² C ⁹⁰Sr/gCa (Mittelwert). (Science [Washington] 129, 1249 [1959]). —Sn. (Rd 829)

Eine colorimetrische Se-Bestimmung entwickelten T. Kiba, I. Akaza und H. Hachino. Die Probe wird mit einem SnCl_2 - H_3PO_4 -Reagens im Wasserstoff-Strom bei erhöhter Temperatur reduziert, so daß sich H_2Se bildet. Dieses läßt man in 5n NaOH absorbieren und oxydiert es mit 30-proz. H_2O_2 zu Selensäure. Nach der Zersetzung überschüssigen Wasserstoffperoxyds und Ansäuern mit konz. HCl kocht man die Lösung 20 min, wobei H_2SeO_4 zu H_2SeO_3 reduziert wird, das man mit SnCl_2 zu elementarem Se weiter reduziert. Das gebildete Se bestimmt man aus der Absorption der kolloidalen Lösung bei 372 m μ . Die Gegenwart auch großer Mengen Schwefel und Schwefel-Verbindungen stört nicht, da H_2SO_4 durch HCl nicht reduziert wird. Das SnCl_2 - H_3PO_4 -Reagens gewinnt man aus Phosphorsäure, die durch Erhitzen auf 300 °C konzentriert wurde (250 g), und 50 g wasserfreiem SnCl_2 . Die Mischung wird noch einmal rasch (innerhalb 30 min) auf 300 °C erhitzt. (Bull. Chem. Soc. Japan 32, 454 [1959]). —Hg. (Rd 821)

Die Siedepunkte normaler Perfluor-alkane lassen sich nach einer von W. Postelnek entwickelten Gleichung in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Werten berechnen. Die Gleichung $T = 540,87 \log(n+3) - 183,67$ diente zur Berechnung der Kp von CF_4 bis $\text{C}_{18}\text{F}_{34}$, wobei T °Kelvin und n Zahl der C-Atome (Genauigkeit $\pm 3,5$ °C) sind. (J. Amer. chem. Soc. 81, 746 [1959]). —Ma. (Rd 806)

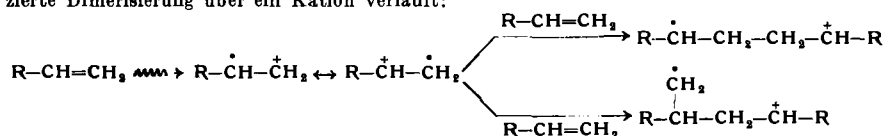
Ein neues Boronumsalz wurde von J. M. Davidson und C. M. French dargestellt. Zu 1,139 g Diphenyl-borchlorid in 5 ml trockenem Nitromethan wurden 1,184 g Silberperchlorat in 10 ml Nitromethan hinzugefügt. Nach Filtrieren wurden zur gelben Lösung 0,882 g α, α' -Dipyridyl hinzugefügt. Sobald α, α' -Dipyridyl - diphenylboronium-perchlorat ausfiel, wurden noch 50 ml Äther hinzugefügt, um die Fällung zu vervollständigen. Es konnten 1,808 g (= 75,5 % d. Th.) des neuartigen Typs einer farblosen, kristallisierenden Bor-Verbindung isoliert werden. (Chem. and Ind. 1959, 750). —Ost. (Rd 813)



Spektrographische Cl-Bestimmung in organischen Verbindungen. Nach M. Maruyama und S. Seno läßt sich die bekannte Beilstein-Probe zur quantitativen Cl-Bestimmung verwenden, wenn man die organische Verbindung in N,N-Dimethyl-formamid löst, das etwas Cu^{2+} enthält, das Gemisch in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme verbrennt und die Absorption der CuCl -Bande bei 435,4 m μ ermittelt. Die 0,05 m Lösung von Cu^{2+} in Dimethyl-formamid gewinnt man durch Auflösen von 12,08 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Nach Zusatz von 1 ml HNO_3 , um das Ausfallen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu vermeiden, wird mit Dimethyl-formamid auf 1000 ml aufgefüllt. Um die

C₂-Swan-Bande zu unterdrücken, muß das Verbrennungs-Gas einen hohen Sauerstoff- und niedrigen Wasserstoff-Gehalt aufweisen. Cl-Konzentrationen von 0,005 bis 0,1 m lassen sich so bestimmen. (Bull. Chem. Soc. Japan 32, 486 [1959]). —Hg. (Rd 823)

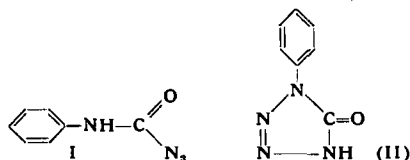
Die Bestrahlung von Olefinen mit endständigen Doppelbindungen mit 3-MeV-Elektronen oder γ -Strahlung aus verbrauchten Brennelementen führt nach Arbeiten von N. C. Yang und Mitarb. zu den entsprechenden Dimeren. Die Bestrahlungen wurden an peroxydfreiem Material im Vakuum ausgeführt. Aus 1-Hexen entstand Gas (hauptsächlich Wasserstoff) mit einem G-Wert (entstandene Moleküle pro 100 eV absorbierte Energie) von 0,6–0,9; das Dimere bildete sich mit einem G-Wert von 1–2. Es handelte sich um ein hauptsächlich aus n-Dodecen (45 %) und 5-Methyl-undecen (35 %) bestehendes Gemisch, das laut IR-Spektrum 27 % Vinyl-, 57 % trans-Vinyl-, 3 % Vinyliden- und tetrasubstituierte C=C-Gruppen enthält. Ferner entstehen bei der Bestrahlung noch trimere (G = 0,7–1) und tetramere Mono-olefine. Ähnliche Produkte erhält man aus 1-Octen. Da die Reaktionsprodukte anders zusammengesetzt sind als bei radikalisch induzierten Dimerisierungen dieser Olefine, nehmen die Autoren an, daß die strahleninduzierte Dimerisierung über ein Kation verläuft:



Das durch die Addition an vorhandenes Olefin entstehende dimere Radikalkation geht durch intramolekulare H-Wanderung und Neutralisation in das gefundene Dimere über. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2060 [1959]). —Wo. (Rd 788)

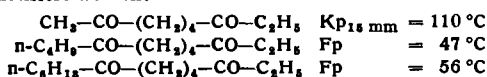
Pentafluorphenol ist nach E. J. Forbes, R. D. Richardson, M. Stacey und J. C. Tallow in guten Ausbeuten aus Hexafluorbenzol zugänglich, wenn man Hexafluorbenzol mit Natriummethoxyd in absolutem Methanol unter Rückfluß kocht und das so in 72-proz. Ausbeute anfallende Pentafluoranisol mit Aluminiumchlorid auf 120 °C erhitzt. Nach Extraktion des Reaktionsproduktes mit Methylchlorid wurde nach Verdampfen des Lösungsmittels in 58-proz. Ausbeute Pentafluorbenzol (Fp 38,5–39,5 °C) erhalten. (J. chem. Soc. [London] 1959, 2019). —Ost. (Rd 812)

Die Isomerisierung von Phenyl-carbamylazid zu einem Tetrazolinon berichten E. Lieber und C. N. V. Nambury. Phenyl-carbamylazid (I) wurde durch Reaktion von Phenylisocyanat mit Stickstoffwasserstoffsäure in Äther unterhalb 10 °C nach der Methode von Oliveri-Mandala dargestellt. Diese Verbindung lagert sich unter der Einwirkung von Aluminiumazid in 1-Phenyl-5-tetrazolinon (II) um. Feingepulvertes Natriumazid wurde zu einer Lösung von I in Tetrahydrofuran gegeben, anschließend Aluminiumchlorid in Tetrahydrofuran zugesetzt und 24 h unter Rühren



am Rückfluß gehalten. Sodann wurde 7 n Salzsäure hinzugegeben und die beiden Phasen im Vakuum eingedampft. Aus dem Aceton-Extrakt wurde II erhalten (nach Umkristallisieren aus Äthanol Fp 190–191 °C). (Chem. and Ind. 1959, 883). —Ost. (Rd 811)

Eine allgemeine Darstellungsmethode für Diketone R-CO-[CH₂]_n-CO-R' (n ≥ 4) fanden F. Tatibouët und P. Fréon. Sie besteht in der Einwirkung von Organo-cadmium-Verbindungen R'-Cd-R' auf Ketosäure-chloride R-CO-[CH₂]_n-CO-Cl, die durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Ketosäuren erhalten wurden (Ausbeuten 45 bis 60 %). Bei der Darstellung der Diketone betrugen die Ausbeuten 60 bis 80 %. Folgende Diketone konnten synthetisiert werden:



(C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 248, 3447 [1959]). —Ost. (Rd 785)

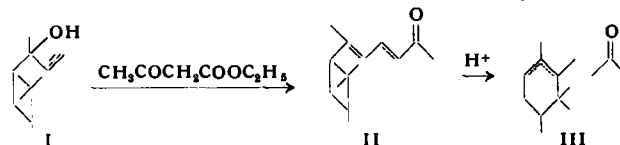
Die Dialkylaminoalkylierung NH- und CH₂-acider Verbindungen mit den Strukturelementen -CO-NH-CO- und -CO-CH₂-CO- gelingt nach W. Voigtländer mit guten Ausbeuten, wenn man diese Verbindungen bei Gegenwart von Alkalicarbonat in einem indifferenten Lösungsmittel, am besten in Xylol, mit Dialkylamino-

alkylchlorid umsetzt. Dieses Verfahren besitzt gegenüber allen anderen den Vorteil, daß nicht erst eine Alkali-Verbindung hergestellt werden muß. Man arbeitet bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels. Es konnten so aus 120 g Phthalimid 162 g N-Diäthylaminoäthyl-phthalimid, aus 46 g 5-Phenyl-5-äthyl-barbitursäure 65 g N-(Piperidyl-äthyl)-5-phenyl-5-äthyl-barbitursäure-hydrochlorid und aus 65 g Acetessigsäure-äthylester 80 g Diäthylamino-äthylacetessigsäure-äthylester gewonnen werden. (Chem. Techn. 11, 323 [1959]). —Ost. (Rd 784)

β -Dialkyl-aminoäthylamine mit der Struktur R₂N-CH₂-CH₂-NH₂ können nach W. Voigtländer folgendermaßen dargestellt werden: 0,2 Mol N- β -Dialkylaminoäthyl-phthalimid in 250 ml Alkohol werden mit 20 g 50-proz. Hydrazinhydrat 2 h im siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand mit 300 ml 10-proz. Salzsäure 3 h gekocht. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur saugt man das ausgefallene 1,4-Dihydroxy-phthalazin ab und engt die salzsaure Amin-Lösung im Vakuum ein. Nach Zusatz von Natronlauge wird das Amin abdestilliert. Piperidino-äthylamin wurde so in 75-proz., Diäthylamino-äthylamin in 55-proz. und Dimethylamino-äthylamin in 45-proz. Ausbeute erhalten. (Chem. Techn. 11, 324 [1959]). —Ost. (Rd 786)

Über elektrochemische, additive Dimerisierungen berichten R. V. Lindsey jr. und M. L. Peterson. Alkyl-Radikale, die bei der elektrolytischen Oxydation von Carbonsäure-Anionen entstehen, addieren sich an Butadien und Isopren. Aus Essigsäure-Kaliumacetat in Methanol und Butadien erhält man so bei 0 bis -15 °C 3-Hexen (11–26 %), Dekan-3,7-dien und verzweigte Dekan-diene (12–58 %); 30–50 % der gebildeten Methyl-Radikale setzen sich zu Äthan um. Bei der Anwendung von Oxalsäure-halbestersalzen erhält man ungesättigte Säuren in Ausbeuten um 40 % und Dekan-3,7-dien-1,10-dicarbonsäure-ester. Analog verlaufen die Umsetzungen mit den Monoester-salzen von Malon-, Bernsteinsäure und Adipinsäure; Maleinsäure-halbestersalze und Butadien reagieren zu einem C₁₀-Trien-1,10-dicarbonsäure-ester. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2073 [1959]). —Wo. (Rd 789)

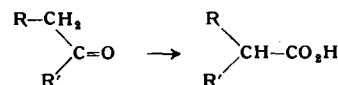
Eine neue Iron-Synthese in fünf Stufen erarbeitete H. E. Eschmazi ausgehend von α -Pinen, das durch Ozonisierung in eis-Pinon-aldehyd (65 %, Kp_{1,5} = 92 °C) übergeführt wird. Dessen Decarboxylierung ergibt 80 % Pinonon (1-Acetyl-2,2,3-trimethylcyclobutan, Kp₀ = 53 °C). Die Anlagerung von Acetylen an das Keton (fl. NH₃, mit NaC≡CH) führt quantitativ zu 3-(2,2,3-trimethylcyclobutyl)-but-1-inol(3) (cis und trans), Kp₈ = 74 °C.



Das Butinol (I) wird mit Acetessigester bei 180 °C zu einem Gemisch von Cyclobutyl-Isomeren des Irons (II) umgesetzt (65 %, Kp_{0,5} = 95–105 °C), das mit Phosphorsäure (25 °C) bei über 50 % Ausbeute in ein Iron-Gemisch (III) übergeht, in dem u. a. 57 % Neo-iso-iron, 10,5 % α -Iron und 8,2 % β -Iron gefunden wurden. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2905 [1959]). —Se. (Rd 802)

Einfache Bestimmung des Ester-Gehaltes von Fett-Stoffen. F. Snyder und N. Stephens lassen getrocknete Proben mit Hydroxylamin reagieren (2 min bei 65 °C) und versetzen die Lösung nach dem Abkühlen mit Fe(ClO₄)₃ in äthanolisch-wässriger HClO₄. Nach 30 min mißt man die Absorption der violetten Lösung bei 530 m μ . Noch 4 μ equiv. Ester lassen sich bestimmen. (Biochim. biophys. Acta 34, 244 [1959]). —Hg. (Rd 799)

Eine neue Carbonsäure-Synthese fanden N. Sonoda und S. Tsutsumi. Erhitzt man ein Keton (50 g) mit 500 ml einer Lösung, die durch Vermischen von 150 ml 30-proz. H₂O₂ mit 600 ml tert. Butanol und 2 g SeO₂ erhalten wird, etwa 5 h unter Rückfluß, so lassen sich aus dem Ansatz Carbonsäuren isolieren, die nach dem Schema



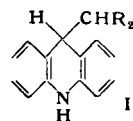
durch Alkyl-Wanderung und Oxydation der ursprünglichen Keto-Gruppe entstanden sind. Mit der größten Ausbeute (20–40 %) erhält man die Carbonsäuren, die sich durch Umlagerung des klei-

neren Alkyl-Restes bilden. Als Nebenprodukte entstehen Carbonsäuren mit kleinerer Kohlenstoff-Zahl. Aus Aceton läßt sich in 40,7-proz. Ausbeute Propionsäure gewinnen. Methyl-äthyl-keton ergab 27,3 % Isobuttersäure neben 4,8 % n-Buttersäure. Aus Methyl-n-propyl-keton entstanden 22,8 % Methyl-äthyl-essigsäure und 5,7 % n-Valeriansäure. (Bull. Chem. Soc. Japan 32, 505 [1959]). — Hg. (Rd 822)

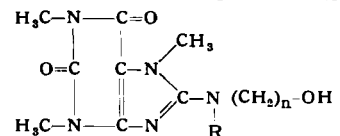
Einen qualitativen, photographischen Cystein-Nachweis entwickelte F. H. Schwarzenbach. Prinzip: Läßt man Cystein-Lösung im Dunkeln kurze Zeit auf eine Filmschicht einwirken und belichtet anschließend auf totale Schwärzung, so heben sich die Cystein-Tropfen nach der Entwicklung als helle Flecke vom schwarzen Hintergrund ab. Glutathion reagiert gleich, Methionin und Cystin nicht. Das Verfahren eignet sich also zum Nachweis von Cystein neben Cystin und Methionin auf Chromatogrammen oder Elektropherogrammen. Nachweisgrenze: 6 mg Cystein/l bei $pH = 4,0$ und einer Tropfengröße von 0,04 ml, d. h. 0,24 μg Cystein absolut. (Helv. chim. Acta 42, 1133 [1959]). — Hg. (Rd 797)

Rasche Aminosäure-Chromatographie. Nach J. B. Himes und L. D. Metcalfe lassen sich 18 Aminosäuren innerhalb 2 h mit Methyläthyl-keton/Propionsäure/Wasser (15:5:6) bei 60 °C durch horizontale Papierchromatographie trennen. Die Lösungsmittelfront wandert in dieser Zeit 20 cm weit. Die Aminosäuren müssen als Hydrochloride aufgetragen werden. Da ihre Trennung nicht vollständig ist, wertet man das Chromatogramm nach der Entwicklung mit Ninhydrin durch Absorptionsmessung in einem Densitometer aus. (Analytic. Chemistry 37, 1192 [1959]). — Hg. (Rd 820)

Additionen aktiver Methylen-Verbindungen an Acridin beobachteten F. Kröhnke und H. L. Honig. Läßt man konz. alkoholische Acridin-Lösungen mit Nitromethan, Malodinitril oder Desoxybenzoin stehen, so kann man schon nach kurzer Zeit in guter Ausbeute die Additionsprodukte (I) isolieren. Addukte mit Acetylaceton, Acetessigester, Benzoylessigester, Cyanessigester und Malonester entstehen nur, wenn kein Lösungsmittel zugegen ist. Die Additionsprodukte sind farblos und zerfallen in alkoholischer Lösung leicht in die Komponenten. Den besten Strukturbeweis liefert die Dehydrierung mit Bleitetraacetat zu 10-substituierten Acridinen. In einigen Fällen (z. B. beim Additionsprodukt des 1.1 Dimethyl-cyclohexandions (3,5)) ist die Reduktionswirkung so stark, daß die Verbindung sich spontan an der Luft dehydriert oder unter Luftausschluß ihren Wasserstoff auf überschüssiges Acridin überträgt. (Liebigs Ann. Chem. 624, 97 [1959]). — Hg. (Rd 827)

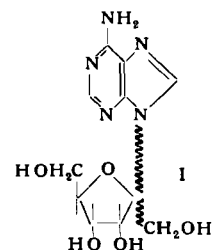


Coffein-Derivate mit geringerer Toxizität und stärkerer Wirkung als Coffein stellten J. Klossa und H. Starke dar. Setzt man 8-Halogen-coffein mit Alkanol-aminen um, so entstehen in 80- bis 90-proz. Ausbeute N-[Coffeino-(8)]-amino-alkanole. Diese Verbindungen sind drei- bis sechsmal weniger toxisch, pharmakodynamisch dagegen stärker wirksam als Coffein. (Naturwissenschaften 46, 401 [1959]). — Hg. (Rd 826)



R = H, n = 2: Fp 239–241 °C
R = H, n = 3: Fp 224–226 °C
R = CH3, n = 2: Fp 162–164 °C

6-Amino-9-D-psicofuranosyl-purin, ein neues Antitumorikum mit antibakterieller und Antitumor-Aktivität in vivo, wurde von T. E. Eble, H. Hoeksema und G. A. Boyack aus Kulturfiltrat von *Streptomyces hygroscopicus* var. *decoyinine* isoliert und die Konstitution von W. Schroeder und H. Hoeksema aufgeklärt. Die Verbindung, $C_{11}H_{15}N_5O_5$, Fp 212–214 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{25} -53,7^\circ$ (c = 1, Dimethylsulfoxyd), gibt bei saurer Hydrolyse Adenin und bildet ein Phenylsazon, Fp 161–163 °C, das zu einem Phenylsotriazol oxydierbar ist. Die hieraus abzuleitende Konstitution I wurde durch Synthese aus D-Psicocyclorid-tetraacetat und Chlormercuri-6-acetamido-purin bestätigt. (J. Amer. chem. Soc. 81, 1767 [1959]). — Ma. (Rd 720)

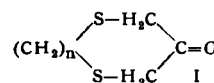


Synthetisieren Rickettsien Protein in vitro? M. R. Bovarnick, Louis Schneider und Harry Waller fanden, daß Typhus-Rickettsien in einem aus 20 Aminosäuren, 10 Coenzymen, 17 Vitaminen,

9 Nucleosiden, Salzen und Proteinen zusammengesetzten Nährmedium ^{35}S -Methionin aufnehmen. Läßt man die Aminosäuren aus dem Nährmedium fort, so sinkt die ^{35}S -Methionin-Aufnahme auf ein Drittel ab. Daraus läßt sich schließen, daß die ^{35}S -Methionin-Inkorporierung mindestens zum Teil eine Protein-Synthese anzeigt. Diese Beobachtung ist bemerkenswert, weil Rickettsien große Viren sind, bei denen man Synthese-Leistungen in vitro bisher nicht kennt. (Biochim. Biophys. Acta 33, 414 [1959]). — Hg. (Rd 781)

Die Fraktionierung aminosäure-übertragender Ribonucleinsäure gelang Kendrick C. Smith, E. Cordes und R. S. Schweet. In der zweiten Phase der Protein-Biosynthese werden aktivierte Aminosäuren auf lösliche Ribonucleinsäure-(RNS-)Fraktionen übertragen. Die Hypothese, daß jede Aminosäure an einen für sie spezifischen RNS-Acceptor gebunden wird, konnte jetzt durch Fraktionierung der RNS in einen überwiegend Leucin bindenden Anteil und eine Fraktion mit erhöhter Bindungsfähigkeit für Tyrosin gestützt werden. RNS aus Meerschweinchen-Leber (Phenol-Extraktion) wurde von einem Stärke-Kationen-Austauscher mit NaCl-Lösung steigender Konzentration eluiert. Während die unzerlegte RNS Leucin und Tyrosin im Verhältnis 3,8:1 aufnahm, betrug das Verhältnis für die zuerst (0,125 m NaCl) eluierte Fraktion 1:1, für die zuletzt (1,0 m NaCl) eluierte 30:1. Eine ähnliche Fraktionierung ließ sich durch Fällung der RNS mit steigenden $(NH_4)_2SO_4$ -Konzentrationen erreichen. (Biochim. Biophysica Acta 33, 286 [1959]). — Hg. (Rd 744)

Die Bildung cyclischer Disulfide durch Dieckmann-Kondensation beschreiben A. Lüttringhaus und H. Prinzbach. α,ω -Dicarbonsäure-ester, deren beide zu den Estergruppen β -ständigen CH_2 -Gruppen durch S-Atome ersetzt sind $(RO_2C-CH_2-S-(CH_2)_n-S-CH_2-CO_2R)$ können mit Natriumhydrid als Kondensationsmittel zum sechsgliedrigen, mit Kalium-tert.butylat bei entspr. Kettenlänge auch zu höhergliedrigen cyclischen β -Keto-estern umgesetzt werden (Ausbeute beim Sechsring: 85–90 % mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel). Aus den Keto-estern erhält man



durch Verseifen unter Decarboxylierung die entsprechenden Ketone (I). Das Ausbeute-Minimum liegt bei n = 3–4 im Gegensatz zu reinen Carbocyclen, deren Ausbeute-Minimum beim 10-gliedrigen Ring liegt. Die Erklärung für diesen Unterschied ist, daß der große C–S-Abstand (> 2 Å) schon bei niedrigerer Ringgliederzahl eine stärkere Wellung und damit eine stärkere Stollische Pressung erzwingt, als sie in Carbocyclen gleicher Gliederzahl vorliegt. — Die Diester wurden aus α,ω -Dimercaptanen und Bromessigester bzw. aus α,ω -Dibromiden und Thioglykolsäure-ester dargestellt. Langkettige α,ω -Dithiole riefen bei mehreren Personen starke Hautreizungen, z. T. Bildung harter Beulen an den Handaußenflächen und im Gesicht hervor. (Liebigs Ann. Chem. 624, 79 [1959]). — Hg. (Rd 828)

Eine Tüpfelreaktion für organische Säuren besteht nach Y. Nomura in der Umkehrung der bekannten Griess-Reaktion für Nitrite: fügt man zu einer Lösung von Na-Sulfanilat, $NaNO_2$ und α -Naphthyl-amin in verd. Alkohol oder Dioxan eine geringe Menge einer organischen Säure, so entsteht eine intensive, rote Farbe. Diazotierung der Sulfanilsäure und Kupplung mit α -Naphthyl-amin verlaufen so rasch und vollständig, daß das Dissoziationsgleichgewicht der Säure stark zugunsten der Protonen-Bildung verschoben wird. Daher lassen sich mit dieser Reaktion auch Säuren nachweisen, deren Löslichkeit gering ist und deren Stärke nicht ausreichen würde, um einen eindeutigen Indikator-Umschlag hervorzurufen. 25–40 γ Säure sind noch nachweisbar. Phenole und CH-acide Verbindungen geben keine Reaktion. Aminosäuren (außer Asparagin- und Glutaminsäure, die sofort reagieren) erst nach Behandlung mit Formaldehyd. (Bull. Chem. Soc. Japan 32, 536 [1959]). — Hg. (Rd 825)

γ -Hydroxy-L-arginin, eine neue Aminosäure, isolierte Y. Fujita aus See-Gurken (*Polycheira rufescens*). Durch das Enzym Arginase wird die Verbindung quantitativ, allerdings langsamer als Arginin, in Harnstoff und γ -Hydroxy-ornithin gespalten. L-Aminosäure-Oxydase wandelt sie in γ -Guanidino- β -hydroxy-buttersäure um. Diese Abbaureaktionen zusammen mit der chemischen Synthese (Guanidierung von synthetischem γ -Hydroxy-ornithin mit S-Methyl-isothio-harnstoff) beweisen die Struktur der Verbindung. (Bull. Chem. Soc. Japan 32, 439 [1959]). — Hg. (Rd 824)