

Standardabweichungen liegen bei 0,2 bis 0,5 %. Die Meßergebnisse stimmen innerhalb dieser Fehlergrenzen mit denjenigen anderer Verfahren (Cerimetrie, Manganometrie, Jodometrie, Photometrie) überein.

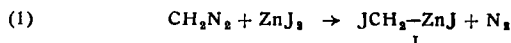
Eingegangen am 25. September 1959 [Z 834]

<sup>1)</sup> H. Hartkamp, Z. analyt. Chem., im Druck. — <sup>2)</sup> H. Hartkamp, diese Ztschr. 77, 553 [1959].

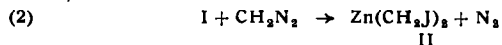
### Diazomethan und Zinkjodid

Von Prof. Dr. G. WITTIG  
und Dipl.-Chem. K. SCHWARZENBACH  
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

H. E. Simmons und R. D. Smith synthetisierten Cyclopropan-Derivate aus Olefinen mit Hilfe des Jodmethyl-zinkjodides (I), das sie aus Methylenjodid und einem Zink-Kupfer-Paar in ätherischer Lösung herstellten<sup>1)</sup>. Im Zusammenhang mit eigenen Untersuchungen über das Verhalten von Diazomethan gegenüber Lewis-Säuren (Triphenylbor) und -Basen (Triphenylphosphin)<sup>2)</sup> fanden wir, daß Zinkjodid mit ätherischem Diazomethan die von G. Emschwiller<sup>3)</sup> erstmals dargestellte Verbindung I bildet.



I liefert mit Jod Methylenjodid und bei Einwirkung auf Cyclohexen in der von Simmons und Smith<sup>1)</sup> beschriebenen Weise in 30-proz. Ausbeute Norcaran (Kp<sub>760</sub> 116 °C, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4542) neben unverändertem Cyclohexen, während die lichtkatalysierte Addition von Diazomethan an Olefine einen komplexen Verlauf nehmen kann<sup>4)</sup>.



Mit überschüssigem Diazomethan geht I in Bis-jodmethyl-zink (II) über (Gl. (2)), wie die Jod-Titration zu Zinkjodid und Methylenjodid zeigt. Die Zersetzung von Diazomethan in Anwesenheit von II sowie das Verhalten anderer Metallhalogenide werden von uns untersucht.

Eingegangen am 2. Oktober 1959 [Z 835]

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 80, 5323 [1958]. — <sup>2)</sup> G. Wittig u. W. Haag, Chem. Ber. 88, 1655 [1955]; G. Wittig u. W. Stiltz, unveröff. — <sup>3)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 183, 665 [1926]. — <sup>4)</sup> W. v. E. Doering u. P. La Flamme, J. Amer. chem. Soc. 78, 5447 [1956]; vgl. auch R. Huisgen, diese Ztschr. 67, 456 [1955].

## Versamlungsberichte

### Symposium über nicht-silicatische Keramik

13. bis 15. Juli 1959 in Stoke-on-Trent

Das Symposium wurde von der British Ceramic Research Association veranstaltet. Etwa 150 Teilnehmer aus sieben Nationen waren anwesend.

Aus den Vorträgen:

F. J. P. CLARKE, Harwell: *Factors Influencing the Ductility of Ceramic Materials.*

Die Bewegung von Versetzungen in MgO-Kristallen wurde durch Ätzversuche verfolgt. Bestrahlung erhöht die Bruchfestigkeit in einem Kristall mit etwa 1000 ppm Verunreinigungen von ca. 18000 psi auf ca. 40000 psi bei einer Strahlen-Dosis von ca. 10<sup>18</sup> n. v. t. Solche Kristalle sind sehr viel spröder, und an der Stelle des Bruches unter Zugbeanspruchung werden Gleitlinien beobachtet. Diese verlaufen in zwei zueinander rechtwinkligen Richtungen unter 45 ° zur Längsseite des Kristalls. An der Bruchstelle treffen stets zwei solcher Gleitlinien an der Kristallkante aufeinander; der Bruch verläuft dann in (100). Es wird angenommen, daß bei oder nahe einem Kreuzungspunkt Versetzungen entstehen, aber der Mechanismus der Bruchbildung ist nicht bekannt. Werden die Kristallkanten chemisch abgeätzt (Orthophosphorsäure), dann entstehen die Sprünge abseits der Kante an der Linie, die durch die sich kreuzenden rechtwinkligen Systeme der Gleitlinien gebildet wird, und liegen in (110). Solche Sprünge sind in bestrahlten Kristallen instabil und gehen vor oder während des Bruches auf (100) über; es handelt sich wahrscheinlich um die Bildung von Sprüngen nach dem Stroh-Mechanismus.

Über Biegeproben unter Dreipunkt-Belastung an unbestrahlten Kristallen mit verschiedenem Gehalt an Verunreinigungen sowie über Spalten und Biegen in verschiedenen Medien (Äthylalkohol, Heptan, gesättigte Mg(OH)<sub>2</sub>- und MgCl<sub>2</sub>-Lösung) wurde berichtet. Im Bereich von 100–3000 ppm Gesamt-Verunreinigungen wird mit zunehmendem Fremdstoff-Gehalt die kritische Spannung und die Bruchfestigkeit erhöht, die Größe der Verformung dagegen nicht beeinflusst. Die Oberflächenverhältnisse beeinflussen die Größe der Verformung, aber nicht die kritische Spannung und die Bruchfestigkeit. Setzt man durch Spalten erzeugte Oberflächen wäßrigen Medien aus, so führt das zu einer erhöhten Duktilität, doch handelt es sich wahrscheinlich nicht um einen einfachen Auflösungseffekt. Im Gegensatz zu anderen Autoren wurde kein Hinweis dafür gefunden, daß das Ausmaß der Duktilität mit der Zeit zwischen Spalten und Biegen verknüpft ist.

F. J. P. CLARKE, Harwell: *The Effect of Reactor Irradiation on Ceramic Materials.*

Es werden einige Ergebnisse des Strahlungseinflusses diskutiert. Reines ZrO<sub>2</sub> zeigt bei Bestrahlung keine Phasenumwandlung<sup>1)</sup>. Dagegen geht Baddeleyit (9 % Fe, Si usw.) vollständig in die tetragonale Modifikation über. Andere Zirkonoxyd-Präparate, die aus verschiedenen Legierungen hergestellt worden waren, gingen in die kubische CaF<sub>2</sub>-Struktur über. Diese Ergebnisse sprechen gegen

<sup>1)</sup> Adam u. Cox, Atom. Energ. Res. Manuscr. No. 415 [1959].

das „thermal spike model“, wonach die Phasenumwandlung durch die im Kristall durch Strahlung hervorgerufene Temperaturerhöhung entsteht. Vielmehr zerstört die Strahlung die Gitterstruktur.

Wird BeO bei 250 °C mit einer Dosis von ca. 7·10<sup>20</sup> n. v. t. bestrahlt, so ändert sich die thermische Leitfähigkeit nicht mehr als um einige Prozent. Elastizitätsmodul und Dichte nehmen bei einem mit ca. 3×10<sup>20</sup> n. v. t. bei 80 °C bestrahlten Präparat BeO um 1 % ab.

N. L. PARR, G. F. MARTIN und E. R. W. MAY, Dorset: *Preparation, Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride.*

Silicium-nitrid besitzt bei 1200 °C eine hohe Dauerstandfestigkeit und ist gleichzeitig widerstandsfähig gegen Oxydation und Temperaturwechsel.

Zur Herstellung einfacher Körper wird 98-proz. Silicium entweder in Stahlmatrizen mit 2 t/in<sup>2</sup> oder isostatisch mit 16 t/in<sup>2</sup> gepreßt. Als Schmiermittel dient Wasser. Nach Trocknen an der Luft werden die Preßkörper 16 h bei 1250 °C nitriert. Dabei bildet sich eine zelluläre Struktur aus, in der die Silicium-Teilchen durch Silicium-nitrid zusammengehalten werden, das wahrscheinlich zur Hauptsache aus Einkristall-Whiskern besteht. Die Temperatur wird dann weitere 16 h bei 1450 °C gehalten, wobei die jetzt geschmolzenen Silicium-Teilchen nitriert werden. Das Produkt ist dann fest, seine Porosität beträgt über 20 % und seine Härte ist 1000–1100 VPN.

Diese Körper widerstehen den meisten Säuren, Alkalien und Salzen, u. a. auch Natriumsulfat und Vanadinpentoxid. Die Zerkleinerbarkeit beträgt für ein Material der Dichte 2,5 10 t/in<sup>2</sup> bei Raumtemperatur und erhöht sich auf 13 t/in<sup>2</sup> bei 1200 °C. Die Unempfindlichkeit gegen Temperaturwechsel ist bei 20 % Porosität am besten und nähert sich der von Metallen. Die Dauerstandfestigkeit ist bei einer Dichte von 2,2 noch unbefriedigend, kann aber durch höhere Dichten und Zufügen von 5 % Silicium-carbid erheblich verbessert werden. Im Biegeversuch zeigte die beste Probe bei 1200 °C und einer Biegespannung von 1,5 t/in<sup>2</sup> nach 1000 h eine Verformung von 10<sup>-4</sup> und nach weiteren 1000 h von 1,5·10<sup>-4</sup>.

A. RABENAU und P. ECKERLIN, Aachen: *Compounds in the System Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.*

Der zu den Versuchen verwendete Ofen besteht aus einem mit Schliffen versehenen Quarzrohr, das in der Heizzone einen mit Kühlwasser durchflossenen Mantel bildet. Bei induktiver Heizung dient ein Rohr aus ZrC als Heizrohr, das mit BN-Pulver gegen die Quarzwand isoliert ist. Tiegel und Rohrhalterung bestehen aus BN-Keramik. Der Ofen gestattet das Arbeiten in nichtoxydierender Atmosphäre oder im Vakuum.

Oberhalb 1500 °C geht das bekannte kubische Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> in eine hexagonale Modifikation über. Die Daten dieser Form sind: a = 2,842 Å, c = 9,693 Å und c/a = 3,41. Diese Modifikation löst

bis zu 7 Mol-%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Bei 20 Mol-% tritt die Verbindung  $\text{Be}_3\text{SiN}_4$  mit einem engen Homogenitätsgebiet auf, und bei 50 Mol-% existiert die Verbindung  $\text{BeSiN}_2$  mit Wurtzit-Struktur<sup>2</sup>). Zwischen  $\text{BeSiN}_2$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wurden keine weiteren Verbindungen beobachtet.

T. A. INGLIS und P. POPPER, Stoke-on-Trent: *The Preparation and Properties of Boron Nitride*.

Zur Herstellung größerer Mengen BN eignet sich die Umsetzung von  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit Ammoniak, wobei sich  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  als Füller bewährt hat. Die Nitrierung setzt bei etwa 350 °C ein und ist bei 800 °C vollständig. Der Füller wird mit HCl ausgewaschen, noch vorhandenes  $\text{H}_3\text{BO}_3$  kann durch Soxhlet-Extraktion mit Alkohol bei 80 °C entfernt werden. Dieses wegen der maximalen Arbeitstemperatur als „900 °C-BN“ bezeichnete Produkt entsteht mit 75–85 % Ausbeute und besitzt eine Reinheit von 80–90 %. Der Rest ist Sauerstoff und vielleicht Wasserstoff. Durch Erhitzen in  $\text{N}_2$  oder Argon auf 1800 °C können die sauerstoffhaltigen Verunreinigungen verdampft werden und man erhält reines BN („1800 °C-BN“). Kalt gepreßtes und gesintertes BN hat nur geringe Dichten (1,1–1,2). 900 °C-BN (Dichte: 2,0–2,1, theoretisch: 2,27) läßt sich leicht heißpressen bei Drucken von 500–1000 lb/in<sup>2</sup> und Temperaturen von 1700–1900 °C. 1800 °C-BN (Dichte 1,22) ließ sich dagegen nicht heißpressen. Durch Zusatz von Flußmitteln, wie  $\text{BPO}_4$  und Bor-Calcium-Aluminiumgläsern, kann man auch dieses Material dicht erhalten.

Die Oxydation des BN wurde mit der Thermowaage untersucht. Bei beiden Qualitäten setzt die Oxydation bei etwa 770 °C ein. Sodaglas kann in BN-Tiegeln bei 750 °C geschmolzen werden, ohne zu benetzen; ebenso Bleiglas (zwischen 850 und 900 °C) sowie Al und Si in einer inerten Atmosphäre. Reaktion mit Graphit setzt bei 1720 °C ein. In dieser Hinsicht ist BN dem  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und den meisten keramischen Oxyden überlegen.

F. W. AINGER und J. M. HERBERT, Caswell: *The Preparation of Phosphorus-Nitrogen Compounds as Non-Porous Solids*.

Phosphor-nitrilchlorid und Phosphor-pentachlorid werden mit Diamidophosphorsäure-phenylester und ähnlichen Verbindungen zusammengeschmolzen und die Reaktionsprodukte durch Erhitzen im Vakuum gereinigt. Beim Heißpressen der Produkte entstehen glasartige Körper. Phosphoroxy-nitride wurden ebenfalls mit Erfolg heißgepreßt. Magnesium-tetrametaphosphimat-hexahydrat verliert bei 200 °C 3,5 Mol Wasser, bei höheren Temperaturen reagieren 2 Mol Wasser, die Hälfte des Stickstoffs wird durch Sauerstoff ersetzt und es entsteht  $\text{NH}_3$ . Beim Erhitzen in Luft auf 600 °C sintert das Material unter weiterem Verlust von Stickstoff. Bei 650 °C schließlich schwillt die Substanz auf das mehr als zehnfache Volumen an und wird bröcklig und porös.

P. RADO, Worcester: *Preparation and Properties of Calcium Fluoride Ware*.

Reines Calciumfluorid schmilzt bei etwa 1350 °C und kann wie andere nichtplastische keramische Materialien verarbeitet werden. In der Hauptsache wird die „slip casting“ Technik verwendet. Dabei müssen die Korngrößenverteilung, der pH-Wert, die Viskosität und die Dichte sehr genau kontrolliert werden, da sonst während der weiteren Bearbeitung Sprünge auftreten.  $\text{CaF}_2$  wird in oxydierender Atmosphäre bis zu etwa 1000 °C gebrannt. Die Körper, die man so erhält, absorbieren nicht, sind stark durchscheinend und gefällig im Aussehen. Verglichen mit anderen gesinterten Keramiken ist die mechanische Stabilität (Bruchfestigkeit 300 kg/cm<sup>2</sup>) gering. Zusammen mit einem hohen thermischen Ausdehnungs-Koeffizienten ( $\alpha = 20 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) ist sie für die schlechte Temperaturwechsel-Beständigkeit verantwortlich. Die chemische Stabilität ist der von Laboratoriums-porzellan unterlegen.  $\text{CaF}_2$  wird aber von geschmolzenem Uran nicht angegriffen.

Es können nach der „slip casting“ Technik Tiegel bis zu 5 l Inhalt hergestellt werden, die eine hohe Dichte besitzen und gegenüber  $\text{CaF}_2$ -Auskleidungen den Vorzug besitzen, kein Wasser aufzunehmen und für das geschmolzene Material undurchlässig zu sein.

H. BENNET, Stoke-on-Trent: *The Determination of Nitrogen in Refractory Ceramics*.

Für die Bestimmung von Stickstoff in keramischem Material werden drei Verfahren diskutiert: a) Lösen in Säuren, b) Schmelzen mit Alkalien und c) alkalisch-oxydierendes Schmelzen.

Methode a ist nur selten anwendbar; es bleiben ungelöste Teile zurück, vor allem, wenn die Probe hoch erhitzt worden ist. Angewendet wird siedende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  evtl. mit Zusatz von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und Selen oder  $\text{HgO}$ . Im abgeschmolzenen Glasrohr verläuft die Reaktion im allgemeinen besser. Bei b besteht die Hauptschwierigkeit darin, daß ein Teil des Stickstoffs zu  $\text{N}_2$  oxydiert wird. Die Methode wurde daher nicht weiter verfolgt. Am besten eignet sich Methode

c: Die Schmelzmischung besteht aus  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,8 Teile),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1,2 Teile) und Kaliumchromat (1,0 Teile). Die Einwaage soll etwa 70 ml Stickstoff ergeben. Stickstoff wird nach Entfernen des Sauerstoffs im Nitrometer gesammelt und das Volumen gemessen. Genauigkeit etwa  $\pm 0,4\%$ .

J. B. HUFFADINE, Caswell: *The Fabrication and Properties of Molybdenum Disilicide*.

Molybdän-disilicid wird in wassergekühlten, abgeschlossenen Gefäßen aus den Elementen hergestellt. Durch den Reaktionsraum leitet man Argon als Schutzgas und zündet die Reaktion elektrisch mit einer Mo-Spirale. Die bevorzugte Verarbeitungsmethode ist das Heißpressen bei 1550–1750 °C. Die gepreßten noch auf hoher Temperatur befindlichen Proben werden in einen auf 1200 °C geheizten Ofen gestoßen und langsam abgekühlt. Die erreichte Dichte beträgt 6,15 gegenüber theoretisch 6,24. Mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geht  $\text{MoSi}_2$  besonders feste Bindungen ein. Solche Körper leiten metallisch bis zu einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 70 %, dann sinkt die Leitfähigkeit sprunghaft. [VB 234]

## Max-Planck-Institut für medizinische Forschung Heidelberg, am 6. Juli 1959

E. LIPPERT, Stuttgart: *Desaktivierungsmechanismen in Lösung aromatischer Verbindungen*.

Die Umwandlung von Elektronen-Anregungsenergie in andere Energieformen erfolgt meist in mehreren Schritten. Nach der Absorption eines UV-Lichtquants (Dauer ca.  $10^{-15}$  sec) geht das Molekül strahlungslos im allgemeinen in den niedrigsten Anregungszustand über (Dauer ca.  $10^{-13}$  sec). Die Lebensdauer des ersten angeregten Singlett-Zustandes aromatischer Verbindungen beträgt ca.  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  sec. Bereits während dieser Zeit kann sich die ursprüngliche Kernkonfiguration des Systems ändern (nach dem Franck-Condon-Prinzip bleibt sie während des Elektronen-Überganges erhalten), z. B. durch eine Umorientierung der Lösungsmittel-Moleküle (im elektrischen Feld des angeregten Moleküls), durch protolytische Reaktionen, durch Isomerie oder durch Änderung der Eigen- oder Mischassoziaton. Diese Reaktionen sind mit einem Absinken der Energie des Anregungszustandes verbunden. Sofern sie nicht mit nachfolgenden, raschen Löschmechanismen verbunden sind, sind sie an einer anomal starken Stokeschen Rotverschiebung der Fluoreszenz bzw. am Auftreten zusätzlicher, langwelliger Fluoreszenz-Banden zu erkennen.

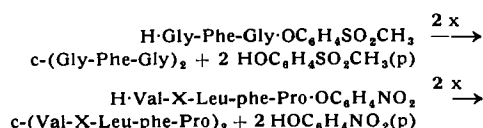
Die Lebensdauer des Anregungszustandes und die Quantenausbeute der Fluoreszenz können erniedrigt werden durch Energiewanderung, durch inner- oder zwischenmolekulare Redox-Prozesse (infolge geänderter Ionisierungspotentiale und Elektronen-Affinitäten) und durch andere chemische Reaktionen, sowie durch strahlungslose Umwandlungen in andere Elektronenzustände (Grund-, Triplett- oder instabile Zustände). Alle Prozesse, die nicht spontan verlaufen, benötigen eine Aktivierungsenergie und sind an der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz-Quantenausbeute zu erkennen. [VB 229]

## GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 12. Juli 1959

R. SCHWYZER, Basel: *Synthetische Versuche in der Polypeptid-Reihe*.

Cyclische Polypeptide werden vom Vortr. hauptsächlich nach der Methode der aktivierten Ester gewonnen. Gramacidin S und wirksame Analoge (z. B. das Lysin-Analoge, s. u.) konnten damit erstmals hergestellt werden. Bei der Cyclisierung in Pyridin treten oft eigenartige „Verdoppelungsreaktionen“ ein, z. B.:

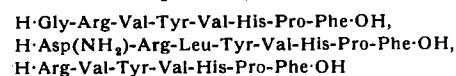


X = TosOrn oder TosLys

phe = Rest des D-Phenylalanins (Phe = L-Konfiguration)

Arbeiten zur Aufklärung der Mechanismen sind im Gange.

Von den offenkettigen Peptidwirkstoffen, die synthetisch gewonnen wurden, stehen das Hypertensin (Angiotensin), H-Asp-Arg-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe-OH, und seine Analogen im Vordergrund. Viele dieser Analoga wirken pharmakologisch in qualitativ ähnlicher Weise wie Angiotensin, so z. B. die Verbindungen



<sup>2</sup>) A. Rabenau u. P. Eckerlin, *Naturwissenschaften* 46, 106 [1959].

und die Asp- $\beta$ -amide des Val<sup>5</sup>- und des Ileu<sup>5</sup>-Hypertensin I, welche auch quantitativ ähnlich wirken. Abgeschwächte Wirkung auf den Blutdruck zeigen folgende Analoge:

H-Asp-Arg-Val-Tyr-Leu-His-Pro-Phe-OH,  
H-Asp-Orn-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe-OH,  
H-Asp(NH<sub>2</sub>)-Arg(NO<sub>2</sub>)-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe-OH,  
H-Asp(NH<sub>2</sub>)-Lys-Val-Tyr-Leu-His-Pro-Phe-OH,  
H-Asp(NH<sub>2</sub>)-Arg-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe-NH<sub>2</sub> und  
H-Arg-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe-OH (D-Phenylalanin).

Kürzlich ist uns aus den Peptid-Derivaten Cbo-Asp(NH<sub>2</sub>)-Ser-Gly-Pro-Tyr-TosLys-Met-OH, Cbo-Glu(NH<sub>2</sub>)-His-Phe-Arg-Try-Gly-OH und H-Ser-Pro-Tyr-TosLys-Asp(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> über das Undekapeptid-Derivat H-Glu(NH<sub>2</sub>)-His-Phe-Arg-Try-Gly-Ser-Pro-TosLys-Asp(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> die Synthese des Oktadekapeptid-Derivates Cbo-Asp(NH<sub>2</sub>)-Ser-Gly-Pro-Tyr-TosLys-Met-Glu(NH<sub>2</sub>)-His-Phe-Arg-Try-Gly-Ser-Pro-TosLys-Asp(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gelungen. Die Verbindung, die dieselbe Aminosäure-Reihenfolge wie das melanophoren-stimulierende Hormon ( $\beta$ -MSH) des Rindes besitzt, weist bereits über 1% der Wirksamkeit dieser Verbindung auf.

[VB 238]

## GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

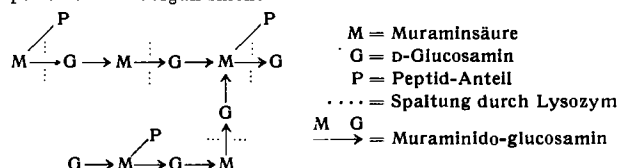
Wuppertal-Elberfeld, am 12. August 1959

F. ZILLIKEN, Philadelphia, USA: Die Chemie der Bakterienzellwand.

Die neueren Erkenntnisse um die Chemie bakterieller Zellwände verdanken wir vornehmlich den Arbeitskreisen von *Salton*, *Cummins*, *Harris*, *Mc. Quillen*, *Strange* und *Work* in England, *Park* und *Strominger* in den USA sowie *Weidel* in Deutschland.

Die etwa 10 bis 20 m $\mu$  dicken und 25% der Gesamt-Bakterienmasse ausmachenden Zellwände, die das mit einer ultradünnen Membrane umgebene lebenswichtige Cytoplasma vor dem Zerplatzen schützen, lassen sich nach der Methode von *Salton* relativ einfach und in fast homogener Form gewinnen. Die so hochgereinigten Zellwände enthalten Lipide, Kohlehydrate, Aminosäuren, Hexosamine und P in wechselnder Menge, sind jedoch frei von Nucleinsäuren, Purinen und Pyrimidinen. Obgleich die analytischen Studien starke individualistische Strukturbesonderheiten aufweisen, lassen sich doch interessante Ähnlichkeiten innerhalb verschiedener Genera und innerhalb gram-positiver und -negativer Gruppen aufzeigen. Die Wände gram-positiver Bakterien sind weniger komplex als solche von gram-negativen Microorganismen. Erstere enthalten weder aromatische noch S-haltige Aminosäuren. Letztere einen etwa 10-fach höheren Lipid-Anteil, bisweilen auf Kosten des Aminosäure-Gehaltes. Beiden Gruppen gemeinsam ist ein Mucopolysaccharid mit einer „repeating unit“ (Mol.-Gew. etwa

1000–2000), das abgesehen von leichten Abweichungen im Aminosäure-Anteil aus Muraminsäure, D-Glucosamin, D- und L-Alanin, D-Glutaminsäure, L-Lysin (oder  $\alpha,\epsilon$ -Diamino-pimelinsäure) aufgebaut ist. Lysozym spaltet, neben hochmolekularen Bestandteilen, diese „repeating unit“ aus isolierten Zellwänden heraus. Bei Endgruppenbestimmungen solcher, chromatographisch einheitlicher Mucopolysaccharide mit KBH<sub>4</sub> fand Vortr. Endständigkeit der Muraminsäure, was dem Lysozym die Eigenschaft einer Muraminidase zuerteilt. Unter den enzymatischen Spaltprodukten von *Micrococcus lysodeicticus* befanden sich hauptsächlich zwei Peptide, in denen, bei gleichbleibendem Peptid-Anteil das Verhältnis von Muraminsäure : D-Glucosamin 1 : 1 bzw. 1 : 2 war, was zur Annahme von Mucopolysacchariden führt, die durch D-Glucosamin-Brücken miteinander verknüpft sind. Die mit Lysozym, Penicillin und gewissen Phagenenzymen gesammelten Erfahrungen erlauben die nachfolgende Vorstellung über den Aufbau der Zellwände gram-positiver Microorganismen:



Die von *Strange* erstmalig isolierte Muraminsäure ist im Laboratorium des Vortr. synthetisiert und in ihre Diastereoisomeren aufgetrennt worden. Es wurde gefunden, daß die aus 6 n HCl-Zellwandhydrolysaten erhaltene Muraminsäure mit synthetischem 3-O-D-Lactyl-D-glucosamin, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N (251,2), Fp 155 °C, (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} = +165,0^\circ$  (für t = 0 extrapoliert)  $\rightarrow 123,0^\circ$  (Endwert 3 h) (c = 3,5; H<sub>2</sub>O) identisch ist. Hieraus kann jedoch nicht abgeleitet werden, daß letztere wirklich die natürlich vorkommende Form darstellt. Ein weiterer Konstitutionsbeweis für die Aminosäure-Konfiguration der Muraminsäure konnte mit [1-<sup>14</sup>C] markiertem  $\beta$ -Methyl-N-acetyl-D-glucosaminid erbracht werden. *L. bifidus* var. *pennsylvanicus*, der in Abwesenheit dieser Verbindung nicht wächst, baut dieselbe quantitativ in die Zellwand ein, aus welcher nach Hydrolyse 1-<sup>14</sup>C-3-O-D-Lactyl-D-glucosamin von gleicher spezifischer Aktivität (2220 c. p. m./ $\mu$  Mol) isoliert werden konnte.

Aus dem Kulturmedium von *E. coli* K 235 L + O konnte neben der von *Goebel* erstmalig isolierten „Colominic acid“ ein saures Mucopolysaccharid isoliert werden, das in seiner Zusammensetzung den oben beschriebenen Zellwand-Mucopolysacchariden sehr ähnelt, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß hier N-Acetyl-muraminsäure durch N-Acetyl-neuraminsäure ersetzt ist, was auf eine etwaige gemeinsame, biosynthetische Vorstufe beider Verbindungen hinweist.

[VB 239]

## Rundschau

Die Molekül-Ionen <sup>3</sup>HeH<sup>+</sup> und <sup>3</sup>HeT<sup>+</sup>, die durch  $\beta$ -Zerfall aus den Molekülen TH bzw. T<sub>2</sub> entstehen, besitzen eine Lebensdauer von mindestens 10<sup>-4</sup> sec, wie *S. Wezler* fand. Das radioaktive Ausgangs-Gas befand sich unter einem Druck von etwa 10<sup>-5</sup> mm Hg in einem Vorratsgefäß. Die durch  $\beta$ -Zerfall entstehenden Tochter-Molekül-Ionen wurden durch ein geeignet ausgebildetes elektrisches Feld abgesaugt und einem Massenspektrographen zugeführt. Dieser registrierte Ausbeuten von ca. 90% an <sup>3</sup>HeH<sup>+</sup> bzw. 95% <sup>3</sup>HeT<sup>+</sup>. Da die für den Durchgang durch den Massenspektrographen benötigte Zeit größenordnungsmäßig 10<sup>-4</sup> sec betrug, muß die Lebensdauer der Tochter-Molekül-Ionen diesen Wert übersteigen. Das Molekül-Ion entsteht notwendigerweise primär in einem angeregten Elektronen-Zustand; da die Lebensdauer derartiger Anregungszustände etwa 10<sup>-8</sup> sec beträgt, müssen die im Experiment beobachteten Molekül-Ionen im Elektronen-Grundzustand oder in angeregten metastabilen Zuständen vorliegen. Von den Dissoziationsmöglichkeiten

- (1) <sup>3</sup>HeH<sup>+</sup>  $\rightarrow$  <sup>3</sup>He<sup>+</sup> + H und
- (2) <sup>3</sup>HeH<sup>+</sup>  $\rightarrow$  <sup>3</sup>He + H<sup>+</sup>

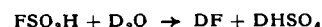
dominiert der Vorgang (1), bei dem jeder Dissoziationspartner ein Elektron erhält, denn beim Zerfall von TH konnten (neben <sup>3</sup>HeH<sup>+</sup>) ca. 8% <sup>3</sup>He<sup>+</sup> und nur ca. 2% H<sup>+</sup> registriert werden. (J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 8 [1959]). — Ko. (Rd 867)

Flüssiges Natrium brennt in Titan-tetrachlorid-Dampf nach der Entzündung stetig weiter, fanden *A. E. Fuhs*, *D. Guggenheim* und *E. Guggenheim*. Versuche mit Milligramm-Mengen Na zeigten, daß sich nach der Zündung des Metalls mit einem Heizdraht eine he-

terogene Diffusionsflamme ausbildet. Das bei der Reaktion entstehende Titan schlug sich als feine Ablagerung nieder. Der Prozeß könnte zur Grundlage eines kontinuierlichen Verfahrens der Titan-Erzeugung werden. (Ind. Engng. Chem. 51, 739 [1959]). — Ko. (Rd 870)

Cyclooctatetraen-eisen-tricarbonyl (I) und Cyclooctatetraen-dieisen-hexacarbonyl (II) wurden von *M. D. Rausch* und *G. N. Schrauzer* dargestellt. Sie fanden, daß Cyclooctatetraen in inerten Lösungsmitteln wie Benzol oder Hexan sehr rasch reagiert; die Reaktion wird durch Bestrahlen mit UV-Licht aktiviert. Bei einem kleinen Überschuß von Cyclooctatetraen wurde nach 24 h Bestrahlen I in 72-proz. Ausbeute gewonnen (lange rote Nadeln aus Hexan, Fp 94–95 °C). Bei einem 5-molaren Überschuß von Carbonyl wurde II in 31-proz. Ausbeute und I in 58-proz. Ausbeute erhalten (II: aus Benzol orangefarbene Kristalle, Fp über 185 °C Zers.). II kann aus I erhalten werden, indem eine Lösung von I mit einem Überschuß des Carbonyls unter Bestrahlung behandelt wird (70% Ausb.). Beide Verbindungen sind an der Luft und in Lösung bei Zimmertemperatur stabil. (Chem. and Ind. 1959, 957). — Ost. (Rd 861)

Wasserfreies Deuterium-fluorid stellten *G. A. Olah* und *S. J. Kuhn* durch Umsetzung von Fluorsulfonsäure mit schwerem Wasser bei 50 bis 70 °C in einer Ganzmetall-Destillations-Apparatur dar. Nach:



entsteht Deuterium-fluorid nahezu quantitativ. (J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 164 [1959]). — Ko. (Rd 872)