

Zinkamalgam und am Cadmium eine höhere Spannung benötigt wird als für die Umsetzung des Ketons (Säure mit Aceton). Propylen ist bei der Elektrolyse nicht entstanden. Wie zu erwarten, gelang es weder an Quecksilber- noch an amalgamierten Zinkelektroden, eine Reduktion von Isopropylalkohol oder Pinakon zu Kohlenwasserstoffen herbeizuführen.

Damit ist der Übergang von der „normalen“ Reduktion mit naszierendem oder elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff zur Clemmensen-Reduktion mit starker Überspan-

nung des Wasserstoffs am amalgamierten Zink klar aufgezeichnet. Da nun stets an Metalloberflächen mehr oder weniger große Überspannungseffekte auftreten, kommt der Clemmensen-Reduktion eine ganz allgemeine Bedeutung zu. Sie verwandelt zwar hauptsächlich Carbonyl-Verbindungen in Kohlenwasserstoffe, umfaßt jedoch als Grenzfälle auch die Pinakon- und die Alkohol-Bildung.

Doz. Dr. Plieninger danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise.

Eingegangen am 17. Juli 1959 [A 988]

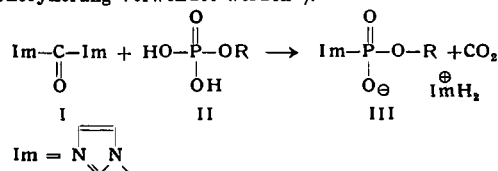
Zuschriften

Imidazolide der Phosphorsäure

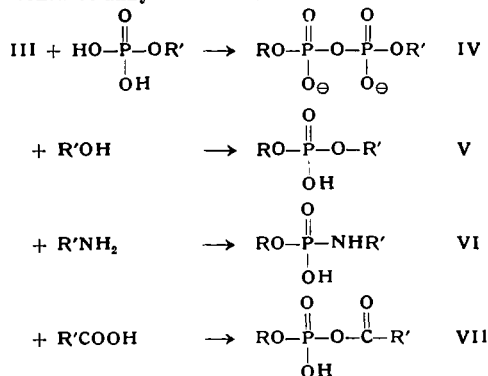
Von Doz. Dr. H. A. STAAB, Dipl.-Chem. H. SCHALLER und Prof. Dr. F. CRAMER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg und Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Aus Carbonyl-diimidazol I¹) und Monoester-phosphorsäuren II entstehen in meist quantitativer Ausbeute Imidazolide III, die als Salze leicht isoliert werden können und beständig sind. Da Acylimidazole acylierend wirken²), können III als Reagentien zur Phosphorylierung verwendet werden³).



III reagieren mit Phosphorsäuren zu Pyrophosphaten IV, mit Alkoholen zu Diestern V der Phosphorsäure, mit Aminen zu Phosphorsäureamiden VI und mit Carbonsäuren zu Phosphorsäure-carbonsäure-anhydriden VII.



Z. B. wurden erhalten P¹-Phenyl-P²-p-chlorphenyl-pyrophosphat (IV, R = C₆H₅, R' = C₆H₄Cl) in 70 % Ausbeute, Phenylmethylphosphat (V, R = C₆H₅, R' = CH₃) in 74 % Ausbeute,

Monophenyl-phosphorsäure-cyclohexylamid (VI, R = C₆H₅, R' = C₆H₁₁) in 93 % Ausbeute und Zimtsäure-monophenyl-phosphorsäureanhydrid (VII, R = C₆H₅, R' = C₆H₅·CH=CH-) (nachgewiesen als Zimtsäure-Anilid) in 81 % Ausbeute.

I reagiert auch mit Orthophosphorsäure und Diesterphosphorsäuren zu den entspr. Imidazoliden.

Eingegangen am 4. November 1959 [Z 846]

¹) H. A. Staab, diese Ztschr. 63, 754 [1956]; Liebig's Ann. Chem. 609, 75 [1957]. — ²) H. A. Staab, Chem. Ber. 89, 1927 [1956] und folgende Mitteilungen. — ³) Vgl. J. Baddiley, J. G. Buchanan u. R. T. Letters, J. chem. Soc. [London] 1956, 2812; T. Rathlev u. T. H. Rosenberg, Arch. Biochem. Biophysics 65, 319 [1956].

Über ein Thiohydroxylamin-S-sulfonat, H₂N-S-SO₃K

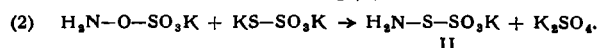
Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dr. R. GÖSL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

Analog zur Darstellung des Salzes von Bunte (I, Gl. (1))¹)



verläuft in der Kälte die Umsetzung (2)



Sie stützt die Auffassung, daß der Alkylierung die Aminierung²) mit Hydroxylamin-O-sulfonat an die Seite zu stellen ist.

Das kristalline, farblose H₂N-S-SO₃K (II) wurde sulfatfrei erhalten; es ist in Wasser mit zunächst neutraler Reaktion leicht löslich und, bei Raumtemperatur über CaCl₂ aufbewahrt, beständig. Typisch für diese S-N-Verbindung ist eine rasch vergängliche Rotviolett-Färbung nach Ansäuern und sofortigem Alkalischemachen. Polysulfid, Thiosulfat oder Tetrathionat zeigen diese Farbreaktion nicht.

Bei saurer Hydrolyse von II entsteht neben KHSO₄ wahrscheinlich das noch unbekannte H₂N-SH. In alkalischer Lösung zersetzt sich II unter Entstehung von NH₃, Sulfid und Thiosulfat; bei gleichzeitiger Gegenwart von H₂O₂ tritt neben Sulfat auch H₂N-SO₃K auf. Aus HJ setzt II Jod in Freiheit unter Bildung von Tetrathionat.

Eingegangen am 26. Oktober 1959 [Z 844]

¹) H. Bunte, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 646 [1874]. — ²) R. Gösl u. A. Meuwesen, Chem. Ber. 92, 2521 [1959].

Versamlungsberichte

Internationale Tagung der Europäischen Molekülspektroskopiker

7. bis 12. September 1959 in Bologna

7 Plenarvorträge, 11 Sektionshauptvorträge und mehr als 200 Kurzvorträge wurden auf dem VI. Europäischen Molekülspektroskopikertreffen gehalten. War das II. Treffen 1951 in Basel mit 50 Vorträgen noch eine Art Familientreffen gewesen, so war es jetzt ein repräsentativer internationaler Kongreß. Leider wachsen Qualität und Nutzen wissenschaftlicher Tagungen nicht immer mit dem Volumen. Es gilt eine neue Form für diese Zusammenkünfte zu finden.

Die Europäischen Molekülspektroskopikertreffen finden auf Initiative von R. Mecke, Freiburg/Brsg., und J. Lecomte, Paris, seit Kriegsende alle zwei Jahre statt¹). Das nächste Treffen wird 1961 in Amsterdam stattfinden und von J. A. A. Ketelaar vorbereitet werden.

¹) Vgl. diese Ztschr. 63, 437 [1951]; 66, 56 [1954]; 68, 183 [1956]; 69, 644 [1957].

Plenarvorträge

G. Herzberg, Ottawa, berichtet im Rahmen der Plenarvorträge über neue Untersuchungen im Vakuum-Ultraviolett. Die Lyman-Serie des Wasserstoff-Moleküls wurde in 4. Ordnung mit einem 3 m-Spektrographen photographiert und die Trennungsenergie zu D₀(H₂) = (31112,7 ± 0,5) cm⁻¹ bestimmt. Cyanwasserstoff ist im Grundzustand linear, r_{HC} = 1,066 Å, r_{CN} = 1,135 Å, aber im Anregungszustand (α-Zustand) gewinkelt (125°), r_{HC} = 1,140 Å, r_{CN} = 1,297 Å. Die Radikale NH₂ und HCO sind im Grundzustand gewinkelt, aber im Anregungszustand linear. Aus Rydberg-Serien lassen sich die Ionisierungspotentiale der Radikale CH₃ und CD₃ zu 79380 bzw. 79305 cm⁻¹ bestimmen. Diese Radikale sind im Grundzustand pyramidal, im Anregungszustand planar. Nach 17jährigem Suchen wurde erstmals das CH₂-Radikal mit Sicherheit spektroskopisch beobachtet, und zwar durch

Linien bei 1415 Å bei der Zersetzung von Diazomethan. Die bei der Zersetzung gleichfalls entstehenden Stickstoff-Moleküle erhöhen die Lebensdauer der CH_2 -Radikale.

J. A. A. Ketelaar, Amsterdam, untersuchte die Beziehungen zwischen den infraroten Absorptions-, Reflexions- und Emissions-Spektren und den Raman-Spektren anorganischer Kristalle auf der Grundlage der Dispersionstheorie. Die spektrale Lage der langwelligen Flanke der Reflexionsbande stimmt mit der Lage des Absorptionsmaximums überein. Aus der Breite der Reflexionsbande läßt sich der Extinktionskoeffizient und die mitschwingende Ladung bestimmen. Sie beträgt in Alkali-Halogeniden etwa 75 %.

Allgemeine Theorien

W. Kolos und C. C. J. Roothaan haben das H_2 -Molekül genau berechnet. Mit Hilfe einer Eigenfunktion nach James und Coolidge erhielten sie für die Trennungsenergie 4,7466 eV (experimenteller Wert 4,7468 \pm 0,0007 eV). E. R. Lippincott und M. Dayhoff können mit Hilfe eines Delta-Funktion-Modells und aus den Elektronegativitäten der Elemente für etwa 100 zweiatomige Moleküle die Bindungslänge und die Trennungsenergie im Mittel auf 3 bzw. 4 % genau berechnen.

J. Dielman, G. J. Hoijtink und P. J. Zandstra spalten durch Bestrahlung mit polarisiertem UV-Licht Elektronen aus den negativen Ionen aromatischer Kohlenwasserstoffe in glasigen Lösungen ab. Die Lösungen werden dadurch doppelbrechend. Der Dichroismus erlaubt Schlüsse auf die Richtung der Übergangsmomente von π -Elektronen. H. Labhart erzeugt den Dichroismus durch Anlegen eines starken elektrischen Feldes an Lösungen polarer Moleküle oder durch Recken von Cellulose-Folien, die mit der Substanz gefärbt sind.

W. J. Orville-Thomas und Mitarbeiter berechnen die Bindungsordnungen der CN-Bindung im Cyanamid unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der σ -NH-Elektronen mit den π -Elektronen zu 1,9 bzw. 2,7 und deuteten damit die Befunde, die sich aus der Schwingungsanalyse ergeben. A. Mangini und C. Zauli berechnen die $^1\text{A} \rightarrow ^1\text{B}$ Übergangsenergien für Cyclopentadien, Furan und Thiophen nach der Methode der Valenzstrukturen zu 4,7 bzw. 7,4 bzw. 6,2 eV in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Elektronenspektren

G. Kortüm berichtet über Anwendungen der Reflexionsspektroskopie^{*)}. Die Ähnlichkeit der Spektren von Benzol, 9,10-Dihydroanthracen und Dianthracen stellt eine weitere Stütze für die Annahme dar, daß die beiden Anthracen-Moleküle in 9,10-Stellung zum Dianthracen verknüpft sind. Bei der Photooxydation von Anthracen entsteht auf SiO_2 nur Anthrachinon, auf Al_2O_3 dagegen 1,4-Dihydroxy-anthrachinon. Es wurden keine Peroxyde als Zwischenprodukte beobachtet. Malachitgrün-carbonsäurelacton liefert auf NaCl das Spektrum des Malachitgrüns. Durch die chemische Absorption resultiert eine Ringaufspaltung.

W. C. Price und Mitarbeiter untersuchen im Vakuum-UV den Einfluß der Fluorierung auf das Ionisierungspotential von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Das Ionisierungspotential des CF_3 -Radikals ist nur um 0,1 eV größer als das des CH_3 -Radikals. Beim Übergang von Äthylen zu Tetrafluoräthylen zeigt sich eine monotone Erniedrigung von 10,51 auf 10,12 eV. Beim Benzol wird das Ionisierungspotential von 9,245 eV durch die ersten drei Fluor-Atome etwas erniedrigt, aber durch weitere Fluor-Substitution kräftig erhöht und beträgt für C_6F_6 9,96 eV. Die Erniedrigungen werden auf den mesomeren, die Erhöhungen auf den induktiven Effekt zurückgeführt, da Fluor selbst ein hohes Ionisierungspotential besitzt.

Mit der Analyse der Rotations- und Schwingungsstruktur der im nahen UV gelegenen $\pi^* \leftarrow n$ -Absorption von Pyrazin beschäftigen sich K. K. Innes und J. A. Merrit sowie S. F. Mason. Das Übergangsmoment steht senkrecht auf der Molekülebene. Die Rotations-Trägheitskonstante ergibt sich zu $B_0 = 0,2048$, in Übereinstimmung mit den Molekülparametern aus der Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlen. Für s-Tetrazin ist $B_0 = 0,2215$. Nach der Kristallstrukturanalyse wäre 0,2219 zu erwarten. Die Halochromie des Benzophenon und seiner Methyl-Derivate und der N-Oxyde von Pyridin-Derivaten untersuchen R. F. Rekker bzw. A. Magnini und F. Montanari. Es handelt sich um die Frequenzerhöhung und Intensitätserniedrigung von $\pi^* \leftarrow n$ -Banden durch Protonierung.

J. Czekalla, G. Briegleb und Mitarbeiter untersuchen die Phosphoreszenz von charge-transfer-Komplexen des Tetrachlorphthalsäure-anhydrids mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Je fester der Komplex, desto stärker ist die Phosphoreszenz gegen-

über der des freien Kohlenwasserstoffs rot-verschoben, desto mehr ist die Schwingungsstruktur verwaschen und desto kürzer ist die Abklingzeit.

V. Zanker und A. Reichel haben eine größere Anzahl 9-substituierter Acridine synthetisiert und die Elektronen-Zustände und Übergänge klassifiziert. Wenn der Substituent ein Benzol-Ring ist, der in o- oder p-Stellung eine Elektronendonatorgruppe trägt (wie $-\text{NH}_2$ oder $-\text{OCH}_3$), dann beobachtet man eine neue intensive langwellige Absorptionsbande. Der zugehörige Elektronenübergang ist mit einem innermolekularen Ladungsübergang von der Donatorgruppe in das Acridin-Gerüst verbunden. Zusätzlich läßt sich ferner der Übergang beobachten, der dem Übergang $^1\text{L}_b \leftarrow ^1\text{A}$ des freien aromatischen Ringes entspricht.

E. Lippert, W. Lüder und H. Boos untersuchten p-N,N-Dialkylamino-benzonitrile, in denen gleichfalls ein innermolekularer charge-transfer-Übergang ($^1\text{L}_a \leftarrow ^1\text{A}$) sowie der $^1\text{L}_b \leftarrow ^1\text{A}$ -Übergang auftreten. Die beiden zugehörigen Fluoreszenzbanden treten in polaren Lösungsmitteln in bestimmten Temperaturbereichen gleichzeitig auf. Aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahlen der Übergänge $^1\text{L}_a \rightleftharpoons ^1\text{A}$ läßt sich das Dipolmoment des Zustandes $^1\text{L}_a$ für das Dimethylamino-Derivat zu 26 ± 3 Debye-Einheiten berechnen. Aus der Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Fluoreszenzbanden in Butylchlorid ergibt sich die Aktivierungsenergie für die Umwandlung $^1\text{L}_b \rightarrow ^1\text{L}_a$ des Systems zu 3,6 kcal/mol, in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit dem Wert von 2 kcal/mol, der sich aus der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit des Lösungsmittels ergibt.

D. N. Schigorin und Mitarbeiter sowie E. W. Abrahamson untersuchen die Elektronenspektren von Anthrachinon-Derivaten in glasigen Lösungen bei tiefen Temperaturen. Die Schwingungsstruktur der Fluoreszenz der β -Substitutionsprodukte liefert die Wellenzahl der CO-Valenzschwingung des Grundzustandes. Bei den α -Substitutionsprodukten ist die Schwingungsstruktur verwaschen und die langwellige Absorptions- und die Fluoreszenzbande sind rotverschoben, am stärksten beim OH-Derivat, das eine innere Wasserstoff-Brücke besitzt. Es wird angenommen, daß ein 2p-Zustand des Brückenatoms an der Resonanz teilnimmt. Der photochemisch aktive Zustand wird durch $\pi^* \leftarrow n$ -Übergänge erreicht. Die Reaktivität nimmt mit der Fähigkeit zu, ein Wasserstoff-Atom von einem geeigneten Donator zu übernehmen.

H. Schüler und M. Stockburger haben mit der Schülerschen Entladungsröhre das z. B. aus Toluol oder Äthylbenzol entstehende Benzyl-Radikal auch absorptionspektroskopisch nachgewiesen. Beim Diphenylmethan läßt es sich überhaupt nur absorptionspektroskopisch nachweisen, da bei der Zersetzung das nichtangeregte Radikal entsteht. Beim Benzylcyanid wird in der Gasphase ein H-Atom abgespalten, aber in kondensierter Phase bei -193°C die Nitril-Gruppe.

Infrarotspektren

Viele Vorträge beschäftigten sich mit der Messung und Auswertung von Reflexionsspektren. Im Vergleich zu den Elektronenspektren ist die Absorption und daher auch die Reflexionsintensität im Infrarot gering. Wenn man die Substanz aber mit einem durchsichtigen Medium höherer Brechungszahl überschiebt, z. B. KRS 5 (Thallium-bromid-jodid) oder AgCl, kann man in den Spektralbereichen ohne Probenabsorption Totalreflexion erhalten, aber in den anderen Bereichen ist die Reflexion nicht total. Das erhaltene Spektrum ähnelt dem Transmissionsspektrum in hohem Maße und läßt sich in dieses umzeichnen. Beim Übergang zu tiefen Temperaturen werden die Banden schärfer und die Maximalextinktion nimmt zu.

E. C. Weir, E. R. Lippincott und Mitarbeiter haben eine Diamantküvette für Drucke bis zu 50 k atm hergestellt, mit der sie die IR-Spektren der meisten Modifikationen des Eises messen konnten.

M.-L. Josien und Mitarbeiter untersuchten den Einfluß der Auflösung des Spektralapparates auf die Form der Carbonyl-Valenzschwingungsbande des gasförmigen Acetons. Die experimentellen Kurven für den Fall geringer Auflösung wurden mit den Kurven verglichen, die sich aus der Rotationsstruktur unter der Annahme geringer Auflösung berechnen lassen. Die Ergebnisse stellen ein wichtiges Kriterium dar für die Exaktheit der verschiedenen Theorien über den Einfluß der Spaltbreite auf die Bandenform. In Lösungsmittelmischungen spaltet die Carbonyl-Bande gelegentlich auf. Mit zunehmender Konzentration der polaren Komponente der Mischung verschiebt sich die langwellige Teilbande (bzw. die einzig vorhandene Bande) zu größeren Wellenlängen und wird intensiver.

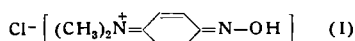
M. Horák, J. Jonás und J. Pliva stellen die Beziehung $\Delta\nu_{\text{CO}} = \Delta\nu_{\text{CO}}(1 - 2,1\sigma_{\text{T}} - 2,9\sigma_{\text{R}})$ zwischen der Wellenzahldifferenz $\Delta\nu_{\text{CO}}$ der Carbonyl-Valenzschwingung in Hexan und Chloroform

^{*)} Vgl. diese Ztschr. 70, 651 [1958].

auf (0,005 molare Lösungen), die für alle untersuchten Verbindungen vom Typ R—CO—X gilt, wobei σ_1 und σ_R die Hammett-Tafelschen Konstanten für X sind und $\Delta\nu^0\text{CO} = 8\text{ cm}^{-1}$ für R = C_6H_5 , aber $11,5\text{ cm}^{-1}$ für R = CH_3 . B. A. Cutmore und H. E. Hallam zeigen, daß bei Amidinen eine derartige einfache Betrachtungsweise nicht zulässig ist, da die beobachteten Banden der Amidgruppe als Ganzes zugehören und nicht isolierten Valenzen zugeordnet werden können.

Die —N=O- und C=S-Bindung besitzen ähnliche Eigenschaften wie die C=O-Gruppe und lassen sich mit Hilfe der Lösungsmittelabhängigkeit der Valenzschwingung nachweisen (L. Bellamy).

W. Lüttke berichtet über weitere Untersuchungen an isotopen Stickstoff-Verbindungen³⁾. Beim Nitrosobenzol liegt die N=O-Valenzschwingung in C_2Cl_4 bei 1506 cm^{-1} . Beim p-Nitroso-dimethylanilin treten Banden mit Isotopen-Verschiebung bei 1372, 1346 und 1336 cm^{-1} auf. Infolge des Anteils der chinoiden Resonanzstruktur an der Elektronenstruktur des Moleküls wird die Bindungsordnung der NO-Bindung erniedrigt und die Valenzschwingungsfrequenz koppelt mit Rumpfschwingungen. Das Hydrochlorid dieser Verbindung hat die Struktur I.



Die Gesetzmäßigkeiten in den Spektren von Pyridin-, Furan- und Thiophen-Derivaten prüfte A. R. Katritzki. Die Banden lassen sich im wesentlichen in Ring- und Substituenten-Schwingungsbanden gliedern. Die Ringfrequenzen im Bereich 800 bis 1700 cm^{-1} lassen sich in die CC-, CN-Schwingungen usw. einteilen, die von Substituenten weniger stark beeinflusst werden als die CH-Deformationsschwingungen, die weitgehend von Anzahl und Stellung, aber weniger von der Natur der Substituenten abhängen. Hingegen hängen z. B. die Intensitäten der CC-, CN-Ringschwingungen stark von der Natur der Substituenten ab. Die tetraedrischen und die cis-Komplexe des Pyridins mit Metallhalogeniden wie etwa $\text{Zn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ bzw. cis-Pt(Py)₂Cl₂ in KBr-Preßlingen, untersuchten C. Curran und S. Mizushima. Die Komplexe zeigen eine Aufspaltung der CH-Deformationsschwingungen bei 748 und 703 cm^{-1} . Die Banden der trans-Form liegen jeweils bei den höheren Wellenzahlen der cis-Form. Die Aufspaltung wird auf die Kopplung der gleichen Schwingungen benachbarter Ringe zurückgeführt und bietet eine Möglichkeit zur Untersuchung der Struktur ($\text{Ni}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ ist tetragonal) und der Umwandlung von Komplexen ($\text{Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ tetragonal → tetraedisch). — F. A. Miller und Mitarbeiter wiesen einen Fall von Fermi-Resonanz beim CH_3NCS nach, die zwischen der asymmetrischen und dem ersten Oberton der symmetrischen Valenzschwingung der S=C=N-Gruppe auftritt und zu einer starken Bande bei 2100 cm^{-1} führt, die RSCN nicht besitzt.

Raman-Spektren

P. Chiorboli sowie G. Glotzer und J. Brandmüller untersuchten den Einfluß zwischenmolekularer Kräfte auf die Intensität der Raman-Linien des Pyridins. Als Lösungsmittel und gleichzeitig als Protonen-Donator werden Wasser, verschiedene Alkohole und Phenole, Carbonsäuren und Chloroform verwendet. Nach diesen Ergebnissen wirkt Chloroform so, als besäße es eine ausgeprägte Protodonator-Eigenschaft. O. Schifferdecker und W. Maier maßen die Spektren der Einkristalle der Benzoesäure und der an der Carboxyl-Gruppe deuterierten Verbindung. Während sich die Linien oberhalb 130 cm^{-1} nach Lage und Intensität den inneren Schwingungen der Dimeren zuordnen lassen, gehören die Linien unterhalb 130 cm^{-1} zu den Drehschwingungen der als starr zu betrachtenden Dimeren im Kristall.

Die Methodik des Resonanz-Raman-Effekts ermöglicht es, auch Raman-Spektren von intensiv gefärbten Stoffen, z. T. in äußerst verdünnter Lösung (10^{-3} bis 10^{-4} m), zu messen. Das Verfahren eignet sich zur Analyse farbiger Verunreinigungen in farblosen Flüssigkeiten (Behringer, Michel, Schrötter).

Kernresonanzspektren

R. Blinc und D. Hadži teilen die festen Substanzen mit sehr kurzen Wasserstoff-Brücken in zwei Klassen ein. In der ersten Klasse gibt es zwei OH-Valenzschwingungsbanden mit einem Abstand von 300 bis 500 cm^{-1} im Bereich 1900 bis 3000 cm^{-1} . Die Potentialkurve hat zwei Minima und der Potentialwall ist klein genug, um einen Tunneleffekt zuzulassen, der die Aufspaltung bewirkt. Bei tiefen Temperaturen, wenn sich das Proton im tiefsten Schwingungsterm befindet, ist die Korrelationszeit kurz und temperaturunabhängig. Nach höheren Temperaturen hin hat die Kurve Korrelationszeit über $1/T$ einen Knick. Die NMR-Signale sind stark und scharf (3 bis 5 Gauß); Beispiele: CaHPO_4 , BaHPO_4 . Die Verbindungen der zweiten Klasse (NaHCO_3) besitzen prak-

tisch nur noch ein Minimum, die OH-Valenzschwingungswellenzahl wird kleiner als 1800 cm^{-1} und koppelt mit anderen Schwingungen. Es gibt keinen Tunneleffekt, keine großen Bewegungen des Protons und daher große Relaxationszeiten. Das NMR-Signal ist auch bei höheren Temperaturen unabhängig von der Temperatur und es ist schwach, weil auch bei geringer Stärke des Feldes Sättigung auftritt. C. A. Bunton, B. N. Figgis und B. Nayak wiesen nach, daß die Protonierung von Amidinen nicht am Stickstoff, sondern am Sauerstoff eintritt. Lediglich in sehr stark saurer Lösung zeigt sich ein schwaches NH-Signal. [VB 256]

Konferenz über Szilard-Chalmers-Reaktionen

10. bis 12. September 1959 in Löwen/Belgien

Aus den Vorträgen:

W. HERR und K. HEINE, Mainz: Szilard-Chalmers-Reaktionen in festen anorganischen Iridium-Verbindungen.

Bei der Bestrahlung von Hexachloriridaten(IV) mit thermischen Neutronen werden die $(n, \gamma)^{192}\text{Ir}$ - und $(n, \gamma)^{194}\text{Ir}$ -Atome in Zwischengitterplätzen eingefangen und können nach Auflösung des Kristalls in n/10 Salzsäure mehrere von der Ursprungssubstanz verschiedene Ionen oder auch ungeladene Molekülformen bilden. Elektrophoretische Trennung ergab eine Verteilung der Iridium-Aktivität auf sieben ($\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), vier $((\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6)$ bzw. drei (K_2IrCl_6) verschiedene Formen, von denen jeweils eine als IrCl_6^{3-} und eine als $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden konnte. Es wird angenommen, daß die aktiven Iridium-Atome im Kristall als IrCl_6^{3-} , IrCl_5^- , IrCl_4^- , IrCl_3^- usw. vorliegen, welche Fragmente beim Auflösen hydratisiert oder reduziert werden können, jedoch gelang es noch nicht, die verbleibenden, sämtlich anionischen Aktivitäten bestimmten Ionensorten zuzuordnen. Erhitzen der Natrium-Verbindung auf 120°C führt zu einem Anwachsen der IrCl_6^{3-} -Aktivität von ursprünglich 15 auf 40 % auf Kosten einiger der übrigen Aktivitäten.

A. G. MADDOCK und D. J. APERS, Cambridge: Der Isotopeneffekt und der langsame Ausheilungsprozeß in neutronenbestrahltem Kaliumhexachlororhenat(IV).

In neutronenbestrahltem K_2ReCl_6 konnten nach Auflösen in n/1000 Salzsäure elektrophoretisch vier verschiedene Rhenium enthaltende Fragmente gefunden werden, in denen das Verhältnis von 91 h- ^{186}Re und 18 h- ^{186}Re leichte Abweichungen aufweist. Die genauen Werte dieses Isotopeneffektes und die R_F -Werte finden sich in der Tabelle. Erhitzen des bestrahlten K_2ReCl_6 führt zu einer Zunahme der ReCl_6^{3-} -Aktivität auf Kosten von im wesentlichen der ReO_4^- -Aktivität, wobei sich der Isotopeneffekt verringert. Diese Ausheilung setzt sich aus einer schnellen und einer langsamen Reaktion zusammen, letztere gehorcht einem Gesetz 0. Ordnung und hat eine Aktivierungsenergie von 0 kcal/Mol.

	ReO_4^-	$\text{Re}(\text{OH})\text{Cl}_5^- (?)$	ReO_2^-	ReCl_6^{3-}
^{186}Re	2,6 %	2,4 %	36,0 %	59,1 %
^{186}Re	2,0 %	2,3 %	32,8 %	62,9 %
RF	0	0,47	0,81	1,00

P. C. CAPRON und Mitarbeiter, Louvain (Löwen): Szilard-Chalmers-Experimente an kristallisierten Arsenaten.

Aus neutronenbestrahltem Na_2HAsO_4 und KH_2AsO_4 läßt sich chromatographisch, elektrophoretisch oder durch chemische Trennung eine aktive AsIII-Fraktion abtrennen. Die Ausbeute ist nicht nur abhängig vom Analysenverfahren, sondern auch in recht undurchsichtiger Weise von den Bestrahlungsbedingungen (Dauer, γ - und Neutronenfluß, Neutronenspektrum, Temperatur) und von der Vorbehandlung der Kristalle. Scheinbar gleiche äußere Arbeitsbedingungen eines Reaktors oder Cyclotrons liefern stark streuende AsIII-Ausbeuten. Die Ausheilung $\text{AsIII} \rightarrow \text{AsV}$ beim Erhitzen der Kristalle verläuft qualitativ ähnlich anderen länger bekannten Systemen.

R. BARDY, J. BEYDON und R. HENRY, Saclay: Die Retention der Rückstoßatome der Kernspaltung.

Bei der Bestrahlung von feinverteiltem U_3O_8 in einem geeigneten Empfängermaterial ist es möglich, die bei der Kernspaltung fortgeschleuderten Spaltprodukte aus dem Empfängermaterial zu gewinnen, ohne das Uranoxyd chemisch aufarbeiten zu müssen. Nach unbefriedigenden Vorversuchen mit Aktivkohle und kolloidalem Graphit erwies sich das System U_3O_8 -Naphthalin als gut geeignet. Die Aufarbeitung gelingt nach einem der folgenden Verfahren: 1. Das Naphthalin wird in Benzol gelöst und die Spaltprodukte werden durch saure und alkalische Extraktion abgetrennt. 2. Die benzolische Lösung wird nach Zusatz von Säure durch De-

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 70, 442, 576 [1958].

stillation und Sublimation von Benzol und Naphthalin befreit. In beiden Fällen werden die Spaltprodukte an einem Ionenaustauscher adsorbiert. 3. Das Naphthalin wird in einem Gemisch von Cellosolve und verdünnter Salpetersäure gelöst und die Spaltprodukte aus dieser Lösung direkt an einen Ionenaustauscher adsorbiert. Radioaktives Jod verbleibt in allen Fällen beim Naphthalin. 4. U_3O_8 wird in Salpetersäure gelöst und nach Eindampfen und Verdünnen ebenfalls adsorbiert. Die Aktivität der einzelnen Spaltprodukte wird nach passender Elution bestimmt. Ihre Retention im Uranoxyd ist verschieden und schwankt zwischen 15 und 50 %. Es wird dies darauf zurückgeführt, daß die verschieden stark positiv geladenen Rückstoßatome aus der Naphthalin-Phase in verschieden starkem Maße an die Oberfläche der elektronegativen U_3O_8 -Partikel zurückdiffundieren. Zusatz von $FeCl_3$ zum Naphthalin neutralisiert diesen Effekt und ergibt für alle Spaltprodukte eine Retention von 10 bis 15 %, wohl hervorgerufen durch jene Spaltprodukte, deren Weg in der Nähe eines U_3O_8 -Kornes endet. Sehr bemerkenswert ist der Befund, daß die Retention nach kurzzeitigem Erhitzen auf 70 °C bis 90 % steigt.

I. G. CAMPBELL und Mitarbeiter, Warschau: Einige Reaktionen neutronenaktivierter Arsen- und Phosphor-Atome in organischen Medien.

Nach der Bestrahlung von Arsentrichlorid in Benzol liegt 20 % des ^{76}As in organischer Bindung in Form von Mono- und Diphenylarsinoxyd, Mono- und Diphenylarsonsäure und sehr wenig Triphenylarsin vor. Höhere Ausbeuten organisches gebundenen Arsens erhält man bei der Aktivierung von Triphenylarsin-Lösung (48 % in Benzol) oder -Kristallen (68–89 %). Das Verhältnis des ^{76}As in organischer und anorganischer Bindung erlaubt gewisse Schlüsse über den Anteil der drei Reaktionsmechanismen Billiardball-Reaktion, epithermische Reaktion und „brush heap“-Radikalreaktion an der Bildung der Arsen-Verbindungen.

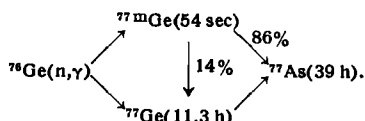
Nach der Bestrahlung von Triäthylphosphat (TBP) liegt der Phosphor im wesentlichen zu etwa gleichen Teilen in Form von Di- und Monobutylphosphat ($DB^{32}P$, $MB^{32}P$) und anorganischem Phosphor (Phosphat und Phosphit) vor. Etwa 5 % der TBP-Moleküle bleiben wegen mangelnder Rückstoßenergie des ^{32}P unverletzt. Für die Bildung von DBP und MBP sind folgende Wege denkbar: 1. Oxydation der Rückstoß- ^{32}P -Atome zu Phosphorsäure mit nachfolgender Veresterung mit radiolytisch erzeugtem Butylalkohol oder Reaktion von angeregtem ^{32}P mit Alkohol. 2. Billiardball-Reaktion von ^{32}P mit TBP unter Neuknüpfung von nur einer oder zwei Phosphor-Alkoholbindungen. Ein Radikalmechanismus ist auszuschließen, da Jod die Verteilung der Phosphoraktivitäten nicht beeinflußt. Bei Überschreiten einer Neutronendosis von ca. 10^{16} cm $^{-2}$ steigt der Anteil der $TBP^{32}P$ -Aktivität scharf von ca. 5 % auf ca. 70 % an (Rest des anorganischen Phosphors ca. 15 %, MBP 8 %, DBP 3 %). Ein kleiner Teil dieses Überschuß-TBP besteht aus während der Bestrahlung gebildeten organischen Phosphor-Verbindungen mit P–C-Bindungen, die bei der Analyse dem TBP folgen. Für die Bildung der Hauptmenge wird ein Zweistufenprozeß angenommen, dessen erste Stufe wegen ihrer Jod-Empfindlichkeit radikalisch verlaufen muß, und dessen zweite wahrscheinlich in der Reaktion eines ^{32}P -Zwischenproduktes mit radiolytisch gebildetem Butylalkohol zu TBP besteht.

M. VLATKOVIC, Amsterdam: Bildung von markierten Chlor- und Bromacetat-Ionen durch Rückstoßprozesse.

Bei der Bestrahlung von $ClCH_2COONa$, $BrCH_2COOH$ und $BrCH_2COONa$ mit thermischen Neutronen wurde radioaktiv markiertes Halogenacetat in 15, 55 bzw. 25 % Ausbeute erhalten. Bestrahlung von Kalium- bzw. Rubidium-acetat mit schnellen Neutronen, wobei die Reaktionen $^{41}K(n,\alpha)^{38}Cl$ und $^{85}Rb(n,\alpha)^{82}Br$ ablaufen, ergaben Ausbeuten von markiertem Halogenacetat von nur 1,7 bzw. 0,7 %.

G. B. BARO, Amsterdam: Drei- und fünfwertiges Radio-arsen aus dem Zerfall von ^{77}Ge .

Bei der Bestrahlung von Germaniumdioxid entsteht ^{77}As nach folgender Reaktionskette:



Die Verteilung der Wertigkeitsstufen des Arsens wurde für den Zerfall des ^{77}Ge als GeO_2 bzw. in alkalischer oder saurer Lösung bestimmt; für As^{3+} wurden 74, 30 bzw. 47 % gefunden. Erhitzen des Oxyds auf 210 °C führt zu einem schwachen Ansteigen der As^{5+} -Aktivität. [VB 251]

Luft-Verunreinigungen

Die 52. Jahrestagung der US-amerikanischen Air-Pollution Control Association fand vom 21.–26. Juni 1959 in Los Angeles statt. U. a. wurden folgende Vorträge gehalten:

V. H. Sussman und Mitarb. (Harrisburg, Pennsylvania) bestimmten den Beryllium-Gehalt der Luft in der Umgebung eines Be produzierenden Betriebes, nachdem unter den Bewohnern einer benachbarten Stadt mehr als 20 Fälle chronischer Berylliosis, davon 9 mit tödlichem Ausgang, aufgetreten waren. Sie fanden eine mittlere Konzentration von 0,0155 μg Be/ m^3 , 10 % der insgesamt untersuchten Luftproben enthielten mehr als 0,035 μg Be/ m^3 . Die Stellen, an denen die Luftproben gesammelt wurden, lagen zwischen 300 m und 6,5 km von der Fabrik entfernt. Die höchste Be-Konzentration wurde an der 300 m östlich des Werkes gelegenen Stelle bei Westwind gemessen. Sie betrug 0,11 μg Be/ m^3 . Von verschiedenen Seiten wird aber bereits ein Be-Gehalt von 0,01 $\mu g/m^3$ als höchstzulässig angesehen. Im Durchschnitt wird diese Konzentration erst mehr als 1,5 km von der Fabrik entfernt erreicht.

Im Gebiet von Los Angeles gehen täglich 400 t organische Lösungsmittel als Dampf in die Luft. R. Goldstein und Mitarb. (Los Angeles, California) entwickelten daher ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes flüchtiger organischer Lösungsmittel in der Luft. Es beruht darauf, daß die Luftprobe (200 ml) durch ein mikroanalytisches Verbrennungsrohr (700 °C) und anschließend durch ein IR-Spektrophotometer geleitet wird, das automatisch die CO_2 -Konzentration ermittelt. Die Strömungsgeschwindigkeit ist 35 cm 3 /min. Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt bei Kohlenwasserstoffen 95 %, bei sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln tritt durch die Umrechnung der gefundenen CO_2 -Menge auf die Lösungsmittel-Konzentration in der Luft eine Ungenauigkeit von bis zu ± 25 % auf. Der gesamte CO_2 -Gehalt der Probe darf nach der Verbrennung nicht mehr als 5000 ppm betragen. Enthält die Luftprobe viel CO_2 neben wenig organischen Dämpfen, so muß ersteres vor der Analyse gaschromatographisch abgetrennt werden.

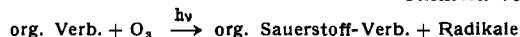
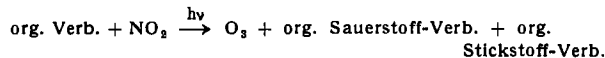
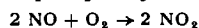
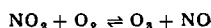
C. V. Kantor und Mitarb. (Los Angeles, California) berichteten über Versuche, die beim Lackieren von Oberflächen aller Art verdampfenden organischen Lösungsmittel, deren Menge allein im Gebiet von Los Angeles auf mehr als täglich 100 t geschätzt wird, aus der Atmosphäre fernzuhalten. Die Kondensation der Dämpfe wäre zu kostspielig und infolge der ständigen Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit auch zu kompliziert. Ebenso unwirtschaftlich ist die Verbrennung, wenn die erzeugte Wärme nicht anderweitig genutzt werden kann. Dagegen bietet sich in der Adsorption an Aktivkohle mit anschließender Regeneration der Lösungsmittel durch Erhitzen des gesättigten Adsorptionsmittels mit Wasserdampf eine in jeder Hinsicht brauchbare Lösung an. Untersucht wurden bisher Methyl-äthyl-keton, Toluol und Petroläther sowie Mischungen dieser Stoffe. Sie wurden zu 93–98 % von Aktivkohle adsorbiert, ihre Konzentration in der Abluft betrug dabei 75–170 ppm. Zwischen 41 und 82 % des adsorbierten Methyl-äthyl-ketons und 88 % des Toluols konnten wiedergewonnen werden.

Man schätzt, daß im Gebiet der Vereinigten Staaten jährlich 21 Mio t Schwefeldioxyd durch Verbrennung von schwefelhaltiger Kohle und Öl entstehen und in die Atmosphäre gelangen. D. Bienstock und J. H. Field (Pittsburgh, Pennsylvania) untersuchten daher im Laboratoriumsmaßstab die Frage, wie sich das SO_2 durch Absorption, Adsorption oder katalytische Oxydation aus den Verbrennungsabgasen entfernen läßt. Als Absorptionsmittel sind die Oxyde von Mn, Co und Cu am geeignetsten. Sie katalysieren bei 330 °C die Oxydation von SO_2 zu SO_3 und binden dieses dann als Sulfat. Dabei kommt es auf die Oberfläche und Porosität der Oxyde an, so daß die Art ihrer Darstellung von entscheidendem Einfluß auf ihre Wirksamkeit ist. — Als Adsorptionsmittel wurden Aktivkohle und Molekularsiebe geprüft. Erstere ist praktisch wirkungslos, letztere bleiben in der Kapazität (7 g SO_2 /100 g Adsorbens) weit hinter den Metalloxyden (61 g SO_2 /100 g MnO_2) zurück. — Ein Vanadium-Katalysator bestehend aus 39,6 % SiO_2 , 16,5 % K_2O , 27,3 % SO_3 und 7,1 % V_2O_5 (Rest = Wasser) oxydiert bei 365 °C SO_2 nahezu quantitativ zu SO_3 , das elektrostatisch niedergeschlagen werden kann. Katalysatoren haben den Vorteil, daß sie nicht regeneriert werden müssen. Die Regeneration der Absorptionsmittel gelingt durch Reduktion der Sulfate mit Generatorgas, Wasserstoff oder CO sowie elektrolytisch.

Zur Bestimmung fester Teilchen in Luft entwickelten J. S. Nader und D. R. Allen (Cincinnati, Ohio) ein neues, automatisch arbeitendes Verfahren: Luft wird durch ein Membranfilter gesaugt, auf dem sich die festen Bestandteile niederschlagen; Dauer der Probenahme: 2–8 Stunden. Das Filter mit dem Niederschlag wird dann zwischen einen langlebigen β -Strahler (^{14}C , ^{137}Cs oder ^{204}Tl) und ein Zählrohr gebracht. Die Absorption der Radioaktivität wird in μg Staub/ m^3 Luft umgerechnet. Weitere Zählrohre

ermitteln die in der Probe enthaltenen α - und β -Aktivitäten. Um eine automatische Luftanalyse über längere Zeit zu ermöglichen, wird als Filter ein Band verwendet, das sich nach festgesetzter Zeit um ein Stück verschiebt und dabei die niedergeschlagene Probe vor das Zählrohr bringt. Das Verfahren hat gegenüber gravimetrischen und optischen Methoden die Vorteile, selbsttätig zu arbeiten, weniger Zeit für die Probenahme zu erfordern und eine direkte Beziehung zwischen der Masse des Niederschlages und der Anzeige des Zählgerätes zu liefern.

Über die Bedeutung verschiedener organischer Verbindungen für die Smog-Bildung berichtete J. E. Dickinson. Die Bildung des Smogs kann stark vereinfacht wahrscheinlich durch folgende Gleichungen beschrieben werden:



Entsprechend sind organische Verbindungen umso bessere Smogbildner, je leichter sie zu oxydieren sind. Diolefine, verzweigte Olefine und solche mit 4–7 C Atomen, deren Doppelbindung im Inneren des Moleküls liegt, reagieren ebenso wie organische Nitrite besonders leicht. Geradkettige Olefine, verzweigte Paraffine, zwei- oder dreifach substituierte Aromaten, Aldehyde, Ketone und halogenierte Olefine sind etwas stabiler, und n-Paraffine, Säuren und Ester tragen kaum oder gar nicht zur Smog-Bildung bei. Als Quellen smogbildender organischer Verbindungen kommen vor allem die Auspuffgase von Kraftfahrzeugen und die Abgase von Erdölraffinerien in Frage.

Die Wirksamkeit von Katalysatoren zur Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in Auspuffgasen von Kraftfahrzeugen untersuchten K. Stein und Mitarb. (Pittsburgh, Philadelphia) durch gaschromatographische Analyse der Verbrennungsprodukte. Verschiedene Kohlenwasserstoffe wurden einem O_2 -Strom zugemischt, der durch ein auf 100–600 °C heizbares Quarzgefäß strömte, in dem sich auf Quarzsplittern niedergeschlagen der Katalysator befand. Die Verbrennung von n-Pentan, iso-Pentan, Penten-(2), Pentin-(1), n-Hexan, Cyclohexan, 2,3-Dimethylbutan und Benzol wurde geprüft. Als Katalysatoren dienten Oxyde von Elementen der Gruppen Ib, Vb, Vlb, Vllb und VIII des Periodensystems. Ihre Wirksamkeit wurde nach der Temperatur beurteilt, die innerhalb eines gegebenen Zeitraumes zu 80-proz. Oxydation des Kohlenwasserstoffes führt. Co_2O_3 , NiO , $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_4$, Cr_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 und Fe_2O_3 gaben die besten Resultate. Geradkettige Kohlenwasserstoffe werden leichter katalytisch oxydiert als verzweigte, ungesättigte leichter als gesättigte, Acetylene oxydieren rascher als Olefine. In homologen Reihen nimmt die Oxydierbarkeit mit dem Molekulargewicht zu. Bei offenkettigen und cyclischen Kohlenwasserstoffen mit gleicher C-Zahl nimmt die katalytische Oxydierbarkeit in der Reihenfolge aliphatisch > alicyclisch > aromatisch ab.

Pflanzen lassen sich nach H. T. Freebairn (Riverside, California) gegen Schäden durch Ozon oder Bestandteile des Smog schützen, wenn man sie mit Vitamin C (Ca-, K- oder Ammonium-ascorbat) besprüht, wodurch der Vitamin-C-Gehalt in den Pflanzen ansteigt. Die Vitamin-Konzentration in der versprühten Lösung soll jedoch nicht höher sein als 0,01 m, da sonst Schäden an den Blättern auftreten. In Laboratoriumsversuchen zeigte sich, daß die Erhöhung des Ascorbinsäure-Gehaltes von Bohnenpflanzen deren Empfindlichkeit gegenüber Ozon etwa um den Faktor 5 herabsetzt, gemessen an der nach zweistündiger Behandlung mit 7–10 ppm O_3 auftretenden Schädigung der Blattflächen. Auf dem Felde konnten Salat-Pflanzen durch fünfmal wöchentliches Besprühen mit einer K-Ascorbat-Lösung zu 82 % gegen Smog-Schäden geschützt werden. Bei Spinat ist die gleiche Behandlung dagegen praktisch wirkungslos, was wohl auf eine geringere Absorption des Vitamins durch die Blätter zurückzuführen ist.

L. A. Ripperton und D. R. Johnston (Chapel Hill, North Carolina) berichteten über Untersuchungen zu der Frage, ob organische Verbindungen in der Atmosphäre durch photochemische Reaktionen dehydriert werden können. Die Hypothese, daß dies möglich sein müsse, ergab sich aus der Beobachtung, daß das Verhältnis Acetylen:Gesamt-Kohlenwasserstoff in verunreinigter Luft an zwei Orten Californiens den gleichen Wert hat, obwohl die Luft aus zwei Gebieten mit unterschiedlichem Acetylen:Kohlenwasserstoff-Verhältnis dorthin strömt. — Mischungen aus iso-Pentan und Methyl-äthyl-keton sowie aus Hexen-(1) oder Hexen-(2) mit NO_2 wurden bestrahlt. Dabei entstand in allen Fällen CO, das mit Gasprüfgeräten nachgewiesen wurde. Jeder Ansatz enthielt außerdem

vermehrt ungesättigte Verbindungen, die sich mit Brom in CCl_4 nach Absorption des Kohlenmonoxyds bestimmen ließen. Bei der Bestrahlung von Hexen-(1) und Hexen-(2) im Gemisch mit NO_2 entstehen aromatische Verbindungen, im bestrahlten Hexen-(1)/ NO_2 -Gemisch findet sich daneben eine Verbindung, die sich papierchromatographisch wie Phenol verhält. [VB 259]

Informal Faraday Society Meeting „The Cell Nucleus“

Cambridge, 30. 8. und 1. 9. 1959

Die von B. Holmes, Cambridge, organisierte Tagung vereinte rund 100 Teilnehmer aus 3 Kontinenten, vorwiegend Biologen.

Die morphologische Einführung mit hervorragenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen gab Kaufmann, Cold Spring Harbour. Neben dem Elektronenmikroskop steht dem Biologen zur Erforschung des Nucleolus auch die „microbeam“-Einrichtung zur Verfügung, die eine Bestrahlung eines 2 bis 3 μ im Durchmesser betragenden Zellausschnittes mit Röntgenstrahlen oder UV-Licht, etwa in der Gewebekultur, gestattet. Damit wird bei geeigneten Objekten nicht nur der Zellkern, sondern selbst der Nucleolus dem experimentellen Eingriff zugänglich (Gaulden, Oak Ridge, Seed, Cambridge, Perry und Errera, Brüssel, Smith, Cambridge). Die wichtigste Technik zur Erfassung solcher Bestrahlungseffekte ist die anschließende Inkubation der Gewebeprobe mit einer radioaktiven Vorstufe und nachfolgende Radioautographie zur Verfolgung des Einbaus (Sirkin, Edinburgh, Looney, Cambridge, Woods, Brookhaven, LaCour und Pelc, London). Indessen scheint ein unangebrachter Optimismus über die Aussagekraft solcher Autoradiographien noch nicht in allen Fällen überwunden. In der Diskussion kam vor allem zum Ausdruck, daß der Weg vom vielbenutzten ^3H -Thymidin bis zur Desoxyribonucleinsäure (DNS) mindestens drei, sehr wahrscheinlich mehr Reaktionsschritte umfaßt; Radioaktivität nach ^3H -Thymidin-Anwendung bedeutet daher nicht notwendigerweise DNS-Synthese. Ähnliche Überlegungen gelten natürlich auch für Ribonucleinsäure (RNS) und Protein. Vincent, Woods Hole, hat am Beispiel des Einbaues von markierten Vorstufen in Nucleolar-RNS gezeigt, daß zwischen Endanlagerung eines Nucleotids („terminal addition“) und Neusynthese ganzer Moleküle unterschieden werden kann. Smellie, Glasgow, bewies an der DNS-Biosynthese ferner, daß neben der Endanlagerung und der Neusynthese auch eine mittelständige Einlagerung („replacement“) einzelner Nucleotide erfaßbar ist. Auf alle diese Feinheiten der Analyse muß man bei der Radioautographie verzichten. Auffällig am Nucleolus ist seine ganz ungewöhnliche Strahlenempfindlichkeit hinsichtlich der Aufnahme von RNS-Vorstufen. Merkwürdigerweise gibt es eine Krallenfrosch-Mutante, die nur einen statt der sonst üblichen zwei Nucleoli in ihren Zellen hat (Fischberg, Oxford) und die nun hinsichtlich biochemischer Konsequenzen untersucht wird.

Einige Vorträge befaßten sich mit der Biosynthese der DNS, bei welcher jetzt auch einige Reaktionsschritte durch Isolierung der Enzyme einzeln faßbar werden. Bollum, Oak Ridge, fand, daß „native DNS“ nicht als „primer“ für die DNS-Bildung dienen kann (DNS-Polymerase-Reaktion als Testsystem), sondern erst einer „Denaturierung“, z. B. durch Erhitzen, bedarf, ehe sie die Neubildung von DNS ermöglichen kann. Die Bedeutung dieses Befundes liegt in der Anregung weiterer Experimente; einstweilen gibt es keine Beweise für Hypothesen, daß die „Denaturierung“ einem Übergang einer zweifädigen in zwei einfädige DNS-Spiralen entspreche, oder daß die „Denaturierung“ in der lebenden Zelle, als Bedingung der DNS-Bildung und damit der Zellteilung, ein enzymatischer Vorgang ist. Dieses Versuchssystem gibt ferner die Möglichkeit, den nativen, nicht-denaturierten Zustand einer DNS-Präparation zu prüfen.

Woods, Brookhaven, zeigte an *Vicia faba* die Bildung zweier verschiedener RNS-Fractionen im Zellkern (am Chromatin bzw. im Nucleolus), die beide dann ins Cytoplasma übertreten. Richards, London, folgerte aus seinen Experimenten, daß nur ein kleiner Teil der Zellkern-Proteine der Interphasenzelle bei der Mitose in die Chromosomen geht, die Mehrzahl dagegen in den Spindelapparat.

Die Bestrahlungsempfindlichkeit der DNS-Neubildung wird von Smith, Cambridge, an Mäusefibroblasten in vitro mit der microbeam-Technik geprüft: 50 α -Partikel/ μ^2 sind wirkungsgleich etwa 5000 r/ μ^2 . Laytha, Oxford, fand an mehreren tierischen Zellarten zwei verschiedene Bestrahlungseffekte auf die DNS-Neubildung (laut Dosis-Wirkungs-Beziehung), wies aber darauf hin, daß Bestrahlung auch eine Freisetzung von Synthesevorstufen im bestrahlten Objekt bewirken könne, so daß anschließende Radioautographien wegen pool-Verdünnung mit Vorsicht zu bewerten seien. Paul erreicht durch Röntgenbestrahlung an HeLa-Zellkulturen die Ausbildung von Riesenzellen. Bestrahlung verändert auch physikochemische Qualitäten der DNS, wie sich in Frak-

tionierungsversuchen an Cellulose-Austauschern erweist (Stocken, Oxford). Howard, London, zeigt an Bohnenwurzeln, daß die unmittelbar nach einer Zellteilung einsetzende Ruhephase, die vor der Synthesephase für die nächste Zellteilung liegt, am empfindlichsten gegen Bestrahlung ist; die Autorin gibt ferner für verschiedene pflanzliche Objekte einen genauen Zeitplan der Lebensphasen der Zelle zwischen 2 Mitosen. Äthoxy-coffein-Behandlung bewirkt das Entstehen binucleärer Zellen.

Enzymstudien an isolierten Zellkernen. Es herrscht heute kein Zweifel mehr darüber, daß unter geeigneten Bedingun-

gen gewonnene Zellkerne eine Vielzahl von Enzymen enthalten (Mirsky, Siebert). Alfrey ging speziell auf die ersten Stadien der Protein-Synthese im Zellkern ein (Aminosäure-Aktivierung, Übertragung an lösliche RNS), während Siebert, Mainz, besonders Fragen des Energiehaushaltes in Zellkernen und Probleme der Isolierungsmethoden der Zellkerne behandelte.

Den Abschluß des Treffens bildete ein Bericht von Philpot, Harwell, über Fortschritte bei dem Bemühen, Chromosomen oder gar Zellkerne in vitro zu züchten. Man hat den Eindruck, daß diese Frage gar nicht so phantastisch ist, wie sie klingt. [VB 252]

Zweites Europäisches Peptid-Symposium

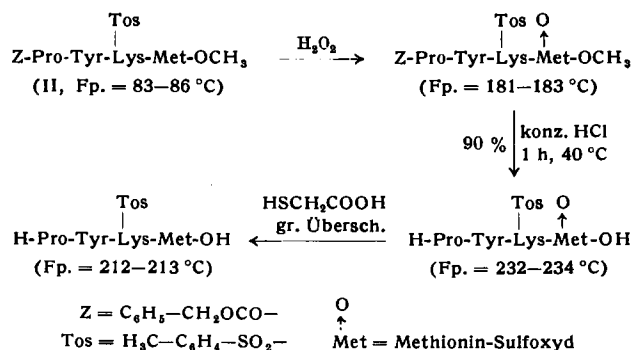
Im Anschluß an den XVII. Kongreß der IUPAC trafen sich vom 6. bis 9. September in München etwa 50 Peptid-Chemiker aus vielen Ländern Europas zu einer Tagung im kleinen Kreise.

Neben Vorträgen über Fortschritte in der Methodik von Peptid-synthesen fanden an zwei Tagen Round-Table-Konferenzen statt, in denen der gegenwärtige Stand der Synthese von Peptid-Naturstoffen diskutiert wurde.

Aus den Vorträgen:

B. ISELIN, Basel: *Synthese von Methionin-Peptiden.*

Bei der Synthese von Methionin-Peptiden treten häufig Nebenreaktionen auf, die durch die Thioäther-Funktion des Methionins bedingt sind. Zum Beispiel entsteht bei der Decarbobenzoxylie- rung von Carbobenzoxymethionin stets mehr oder weniger S-Benzyl-homocystein als Nebenprodukt. Diese Zersetzung läßt sich weitgehend vermeiden, wenn man die Thioäther-Funktion durch Oxydation mit H_2O_2 zum Sulfoxyd blockiert. Carbobenzoxy-L-methionin-(±)-sulfoxyd (I) entsteht so in 82-proz. Ausbeute. Bei der Carbobenzoxylie- rung von Methionin-sulfoxyd beträgt die Ausbeute dagegen nur 60 %. Mit Thioglykolsäure oder Thioglykol läßt sich die Thioäther-Gruppe leicht wieder freisetzen. Die Decarbobenzoxylie- rung von I (mit konz. HCl, 1 h bei 40 °C) liefert in 88-proz. Ausbeute Methionin-sulfoxyd, wogegen bei der gleichen Behandlung von Carbobenzoxy-L-methionin die Ausbeute an Methionin nur etwa 50 % beträgt. Andere Decarbobenzoxylie- rungs-Methoden sind auf I nicht anwendbar, da katalytische Hy- drierung den Sulfoxyd-Sauerstoff reduziert und mit HBr in Eis- essig S-Dibrom-L-methionin-hydrobromid entsteht, das sich in ver- schiedener Weise zersetzt. Auch Methionin-Peptide lassen sich durch vorübergehende Einführung des Sulfoxyd-Sauerstoffes gegen Nebenreaktionen bei der Decarbobenzoxylie- rung schützen, wie folgendes Schema zeigt:



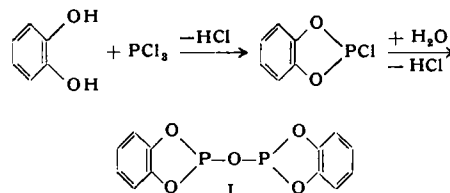
Alle Zwischenprodukte sind kristallin. Versucht man, II direkt zu decarbobenzoxylie- ren, so entsteht zu etwa 55 % ein Peptid, das S-Benzyl-homocystein an Stelle von Methionin enthält. — L-Methionin-(±)-sulfoxyd läßt sich mit Pikrinsäure in die beiden Isomeren zerlegen. Die Drehung von L-Methionin-(+)-sulfoxyd in 1n HCl beträgt $[\alpha]_D = +127^\circ$.

H. N. RYDON, Exeter/England: *Bis-o-phenylen-phosphit, ein neues Reagens für die Peptid-Synthese.*

Das 1952 von Anderson¹⁾ in die Peptid-Chemie eingeführte Tetraäthyl-diphosphit ist kein ideales Reagens: es läßt sich nur schwer und in mäßiger Ausbeute herstellen, ist schlecht zu reinigen und zersetzt sich beim Aufbewahren. Es wird versucht, Tetraäthyl-diphosphit durch Bis-o-phenylen-diphosphit (I) zu ersetzen. I ist leicht in zwei Stufen aus Brenzcatechin in einer Gesamtausbeute von 80 % darzustellen²⁾:

¹⁾ G. W. Anderson u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 74, 5309 [1952].

²⁾ H. N. Rydon u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1958, 4250.



Die Verbindung ist fest (Fp 72 °C) und kann im verschlossenen Gefäß beliebig lange aufbewahrt werden.

Zur Peptid-Synthese werden äquimolare Mengen der Komponenten (N-geschütztes Peptid oder Aminosäure sowie Peptid- oder Aminosäure-ester) mit einem 10-proz. Überschuß von I in wasserfreiem Pyridin 30 min auf dem Dampfbad erhitzt. Die abgekühlte Mischung gießt man in Wasser und filtriert oder extrahiert das geschützte Peptid. Die Ausbeute beträgt im allgemeinen etwa 80 %. Die Amino-Komponente kann als Hydrochlorid oder p-Toluolsul- fonat eingesetzt werden. Es bietet keinen Vorteil, erst eine Kom- ponente mit I reagieren zu lassen und dann die zweite hinzuzu- fügen.

Wird ein geschütztes Peptid als Carboxyl-Komponente ver- wendet, so tritt an dem der freien Carboxyl-Gruppe benachbarten Asymmetriezentrum starke Racemisierung auf. Dagegen konnte keine Racemisierung beobachtet werden, wenn eine geschützte Aminosäure Carboxyl-Komponente ist. Auch die Amino-Kompo- nente racemisiert nicht.

M. M. SCHEMJAKIN, Moskau: *Die Synthese von Depsi- peptiden.*

Depsipeptide bestehen aus α-Hydroxy- und α-Amino-carbon- säuren, die in regelmäßiger oder unregelmäßiger Reihenfolge durch Ester- und Amid-Bindungen verknüpft sind. Eine bedeutende Zahl von Naturstoffen ist nach diesem Prinzip aufgebaut. Die Synthese von Depsipeptiden mit regelmäßig aufeinanderfolgenden α-Hydr- oxy- und α-Aminosäuren gelingt auf folgendem Weg: die durch eine Phthaloyl- oder Carbobenzoxy-Gruppe geschützte Amino- säure wird mit der als Benzyl- oder Cyanmethylester vorliegenden Hydroxysäure verestert. Dazu erwies sich die Umsetzung der beiden Komponenten mit Benzolsulfochlorid in Pyridin als günstig. Von einem Teil des Esters spaltet man mit Hydrazin bzw. HBr die Amino-Schutzgruppe ab, vom anderen Teil entfernt man die Carb- oxy-Schutzgruppe durch Hydrogenolyse oder milde alkalische Verseifung. Die so erhaltenen einseitig geschützten Ester vereinigt man nach der Methode der gemischten Anhydride oder der Säure- chlorid-Methode durch eine Amid-Bindung. Von den dabei ent- stehenden Tetra-depsipeptiden kann man durch Wiederholung des Verfahrens zu Oкта-depsipeptiden gelangen. Dieser Synthese-Weg ist auch zur Darstellung unregelmäßig gebauter Depsipeptide brauchbar.

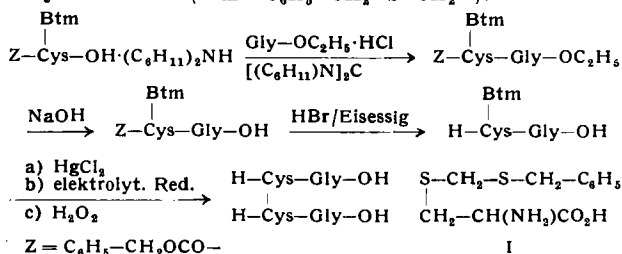
G. W. KENNER, Liverpool: *Phenyl-Ester als Carboxyl-Schutz- gruppen.*

Die Verwendung von Phenyl-estern ist in manchen Fällen, z. B. bei der Synthese von Cystein-Peptiden mit S-Benzyl-cystein-Der- ivaten, günstiger als der Gebrauch von Methyl- oder Benzyl-estern. Die Phenylgruppe läßt sich leicht wieder entfernen, indem man das Peptid bei $pH = 11$ (Autotitrator) und 25 °C mit 50-proz. wä- ßrigem Aceton oder bei $pH = 7,5$ (Puffer) mit kochendem 50-proz. wäßrigem Dioxan dem zur Erhöhung der Ausbeute etwa 20 % Imidazol zugesetzt worden sind, behandelt. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Mineralsäure in heißem Dioxan erhält man ein stark racemisiertes Produkt, was am Beispiel des Carbobenzoxymethionin-phenylesters (I) gefunden wurde. Zur Darstellung des Phenylesters setzt man mit Diphenylsulfid oder Triphenylphosphit um. Allerdings ist das nur sinnvoll bei Verbindungen, deren Race- misierung strukturell unmöglich ist. So muß man zur Vermeidung der Racemisierung I aus Carbobenzoxymethionin und dem Hydro- bromid des L-Leucyl-phenylesters (II) herstellen und darf nicht

direkt das Carbobenzoxy-glycyl-L-leucin phenylieren. II erhält man durch Phenylierung von Carbobenzoxy-L-leucin und anschließende Decarbobenzoxylierung mit HBr.

G. T. YOUNG, Oxford: *Peptid-Synthesen mit S-Benzylthiomethyl-L-cystein*.

Die SH-Gruppe von Cystein läßt sich schützen, indem man sie benzylthiomethyliert. Das so entstehende Formaldehyd-thioacetal (I) ist bemerkenswert stabil. Die Schutzgruppe läßt sich mit HgCl_2 wieder abspalten, wobei zunächst ein Quecksilber-Derivat des Cysteins entsteht, aus dem das Thiol mit H_2S oder durch elektrolitische Reduktion freigesetzt werden kann. S-Benzylthiomethylcystein erhält man am bequemsten aus Cystin durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak und anschließenden Zusatz von Benzylthiomethylchlorid. Die optische Drehung von I beträgt $[\alpha]_D^{25} = -29^\circ$ (3n HCl) bzw. $-49,1^\circ$ (Methanol: 6n HCl = 9:1). Es läßt sich leicht carbobenzoxylieren und (mit SOCl_2 und Methanol) verestern. Folgendes Schema zeigt ein Beispiel für Peptidsynthesen mit I (Btm = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-}$):



S-Benzylthiomethyl-N-carbobenzoxy-L-cysteinyl-L-tyrosyl-methylester kann in das Hydrazid überführt werden, ohne daß — wie bei der Hydrazinolyse der S-Benzyl-Verbindung — Nebenreaktionen auftreten. Unter den mit I verwandten Cystein-Derivaten gleichen 2,4-Dichlorbenzyl-thiomethyl- und Phenyl-thiomethyl-cystein dem Benzylthiomethyl-cystein, ihre Verwendung bringt keine Vorteile. Isobutoxymethyl- und p-Chlorophenoxy-methyl-L-cystein werden durch konzentrierte Säuren (einschließlich HBr in Eisessig) sofort zersetzt. Das Isobutoxymethyl-Derivat ist aber gegen 2n HCl bei Raumtemperatur wenigstens 11 Stunden beständig und könnte unter den Bedingungen der Peptidsynthese stabil genug sein, um Verwendung zu finden, wo eine etwas labilere Schutzgruppe benötigt wird.

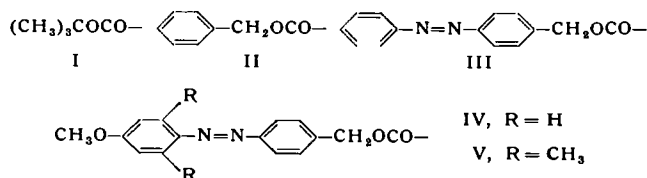
J. RUDINGER, Prag: *Nebenreaktionen bei Peptidsynthesen mit Glutamin und Asparagin*.

Es wird neuerdings immer häufiger berichtet, daß die Amidgruppen des Glutamins und Asparagins bei Peptidsynthesen in Mitleidenschaft gezogen werden. So ist bei der alkalischen Esterverseifung eine Verseifung auch der Amidgruppe des Asparagins beobachtet worden (Schwyzer und Mitarb.), bei der Hydrazinolyse ein Angriff auf die Amidgruppe des Glutamins (Maclaren, Savige und Swan) und bei der sauer katalysierten Veresterung die Alkoholyse dieser Gruppen. Die Alkoholyse des α -N-Tosyl-glutamins tritt leichter ein als die des α -N-Tosyl-asparagins. Sie ist mit Äthanol schwächer als mit Methanol. γ -Amide und γ -Amid-peptide der Glutaminsäure cyclisieren zu Pyroglutaminsäure oder deren Derivaten (G. T. Young und Mitarb.), was als intramolekulare Transamidierung mit der freien α -Aminogruppe der Glutaminsäure aufzufassen ist. Monoamid- und Monoamid-ester-Derivate der Asparagin- und Glutaminsäure neigen unter den verschiedensten Bedingungen zur Bildung cyclischer Imide. So entsteht bei der Herstellung von Tosyl-asparagin-methylester ein Nebenprodukt, das wahrscheinlich Tosylamino-succinimid ist. Unter alkalischen Bedingungen gehen diese Imide in ein Gemisch von α - und ω -Amiden über, was bei Peptiden eine $\alpha \rightarrow \omega$ - bzw. $\omega \rightarrow \alpha$ -Transpeptidierung (Bruckner u. Mitarb.) bedeutet. Bei der Knüpfung von Peptidbindungen bilden sich häufig „Anhydro-Derivate“ des Glutamins und Asparagins (Gish, Ressler), was durch Vergleich des Carbobenzoxy- β -cyan-L-alanyl-S-benzyl-L-cystein-methylesters (synthetisch aus Carbobenzoxy- β -cyan-alanin) mit dem entsprechenden von Gish erhaltenen Anhydro-Nebenprodukt als Dehydratisierung der Amid- zu Nitril-Gruppen gedeutet werden konnte. Auch Glycinamid kann bei Kondensationen zum Nitril umgewandelt werden. Die Nitrilgruppen lassen sich durch Bromwasserstoff-Eisessig zumindest in einfachen Fällen wieder zu den Amidgruppen während der Peptidsynthese liegt.

R. SCHWYZER, Basel: *Verwendung neuer Schutzgruppen bei der Peptidsynthese*.

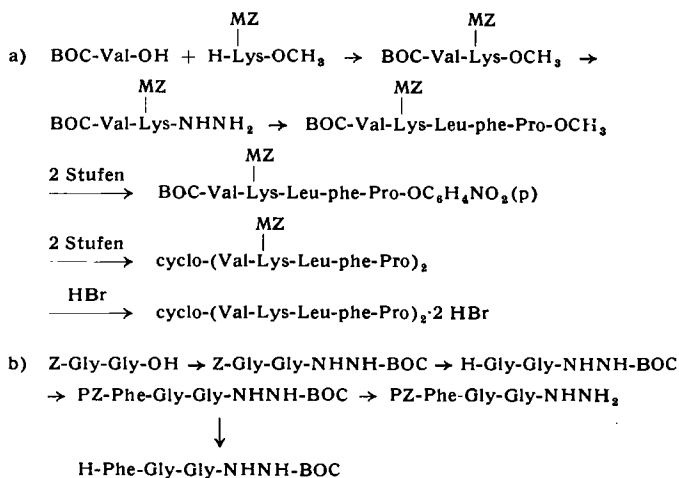
Um Polypeptide aufzubauen bedarf es einer Reihe von Schutzgruppen für Amino-Funktionen, die sich selektiv und nacheinander entfernen lassen. Unter ihnen ist die tert. Butyloxycarbonyl-

Gruppe (BOC, I) sehr vorteilhaft, weil sie sich durch milde Einwirkung von Säure entfernen läßt und gegen katalytische Hydrierung stabil ist, durch die z. B. die Carbobenzoxy- (Z, II) und p-Phenylazo-benzyl-oxycarbonyl-Gruppe (PZ, III) sowie die beiden farbigen Schutzgruppen IV (MZ) und V abgespalten werden. Vortr. fand, daß die BOC-Gruppe leicht über das BOC-Azid³⁾ in Gegenwart von Mg O in freie Aminosäuren und Peptide eingeführt werden kann, was mit dem bisher verwendeten BOC-O- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ nur mit schlechter Ausbeute gelang. Die PZ-Gruppe (III) wird



durch katalytische Hydrierung in neutralem Medium unvergleichlich viel schneller abgespalten als die Z-Gruppe (II) (Halbwertszeiten = 1–2 min bzw. 20–100 min)⁴⁾. Mit überschüssigem Bromwasserstoff (40 äqu 2n HBr) in Eisessig bei 20 °C verhalten sich die Spaltungsgeschwindigkeiten⁴⁾ wie II:III:V:IV = 1,0:0,58:0,53:0,31.

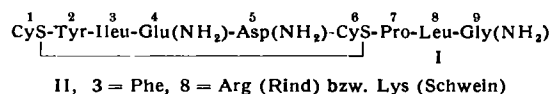
Diese Reihenfolge läßt sich durch Verminderung der Stabilität des bei der Spaltung entstehenden Kations infolge Protonierung der Azogruppe erklären. In IV erleichtert die p-ständige CH_3O -Funktion die Protonierung, in V wird sie durch die o-ständigen Methylgruppen erschwert. Entsprechend ist das Kation von V stabiler als das von IV und die Spaltungsgeschwindigkeit sinkt. Folgende Beispiele^{5, 6)} zeigen die Anwendung der BOC- in Kombination mit der Z-, PZ- und MZ-Gruppe (große Anfangsbuchstaben in den Aminosäure-Symbolen bedeuten L-, kleine Anfangsbuchstaben D-Aminosäuren).



Beide Produkte der Reaktionen b) können zu weiteren Synthesen verwendet werden. Z-Gly-Gly wurde mit BOC-Hydrazin¹⁾ durch Dicyclohexyl-carbodiimid in kaltem Methanol kondensiert.

R. A. BOISSONNAS, Basel: *Synthese und Eigenschaften von Oxytocin-Vasopressin-Analoga*.

Oxytocin (I) und Vasopressin (II) wurden synthetisch abgewandelt, um Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirkung zu erkennen.



Ersetzt man im Oxytocin Ileu durch Val, so ändert sich die Löslichkeit derart, daß man die beiden Verbindungen durch Gegenstromverteilung trennen kann. Gleichzeitig vermindert es die vasopressorische Wirkung des Oxytocins, macht es also spezifischer. Umgekehrt erhöht Phenylalanin in Stellung 3 des Oxytocins dessen vasopressorische Eigenschaften, Isoleucin in Stellung 3 des Vasopressins vermehrt dessen oxytocische Wirkung. Ersetzt

³⁾ L. A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. 79, 4427 [1957].

⁴⁾ R. Schwyzer u. H. Dietrich, unveröffentl.

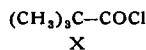
⁵⁾ R. Schwyzer u. P. Sieber, unveröffentl.

⁶⁾ R. Schwyzer u. Aung Tun-Kyl, unveröffentl.

man im Vasopressin Phe durch Tyr, so sinkt die vasopressorische Aktivität auf 1–2 %. Ebenso vermindert im Oxytocin der Ersatz von Tyr durch Phe die oxytocische Wirkung auf 10–30 %. Mit His in Stellung 8 des Vasopressins sinkt die vasopressorische Aktivität, wogegen die oxytocische ansteigt. Vergrößert man den Ring des Oxytocins, indem man Tyr zwischen die Aminosäuren 1 und 2 schiebt, so erhält man eine Verbindung, die hemmend gegen Oxytocin wirkt. — Sowohl die Seitenkette als auch die Amid-Gruppen des Glutamins und Asparagins sind für die biologische Wirkung der beiden Hormone notwendig.

M. ZAORAL, Prag: *Erfahrungen bei der Anhydrid-Synthese mit Tosyl-aminosäuren.*

Bei Tosyl-aminosäuren versagt die Methode der gemischten Anhydride häufig. Mit Tosyl-sarkosin verläuft die Synthese normal, Tosyl-glycin dagegen bildet mit Chlorameisensäure-sek.-butylester unter den üblichen Bedingungen praktisch kein gemischtes Anhydrid. Verwendet man aber statt einer starken Base Pyridin, dann verläuft die Anhydrid-Bildung normal. Wird nun das gemischte Anhydrid mit Anilin zur Reaktion gebracht, so entstehen: Tosyl-glycin (I), dessen Anilinsalz (II) und Anilid (III), N-Tosyl-N-sek.-butyloxy-carbonyl-glycin (IV) und dessen Anilid (V), N-Phenyl-carbamidsäure-sek.-butylester (VI), N-Tosyl-N-(tosyl-glycyl)-glycin (VII) und dessen Anilid (VIII) und N,N-Ditosyl-dioxopiperazin (IX). Das Anilid III ist das Produkt des normalen Reaktionsverlaufes. Durch Angriff des Anilins am Kohlensäure-carbonyl der Anhydrid-Gruppe entstehen VI und I bzw. II. Schließlich ist die leichte Acylierbarkeit der Tosylamino-Gruppe für diejenigen Nebenreaktionen verantwortlich, in welchen die Imid-Verbindungen IV, V, VII, VIII und IX gebildet werden. Diese Komplikationen bei der Anhydridsynthese mit Tosylaminosäuren konnten durch die Anwendung von Pivaloyl-chlorid (X) als Reagens und Pyridin als Base weitgehend beseitigt werden. So sind neben Modellreaktionen auch einige Peptidsynthesen, z. B. von Tosyl-glycyl-glycin-äthylester, Tosyl-leucyl-glycin-äthylester und Tosyl-leucyl-leucin-äthylester mit Ausbeuten von 65–75 % durchgeführt worden. Das Pivaloylchlorid ist auch mit Erfolg in anderen Peptidsynthesen nach der Anhydridmethode, z. B. bei der Synthese des Carbobenzoxy-asparaginsyl-S-benzyleystein-methylesters, angewandt worden.

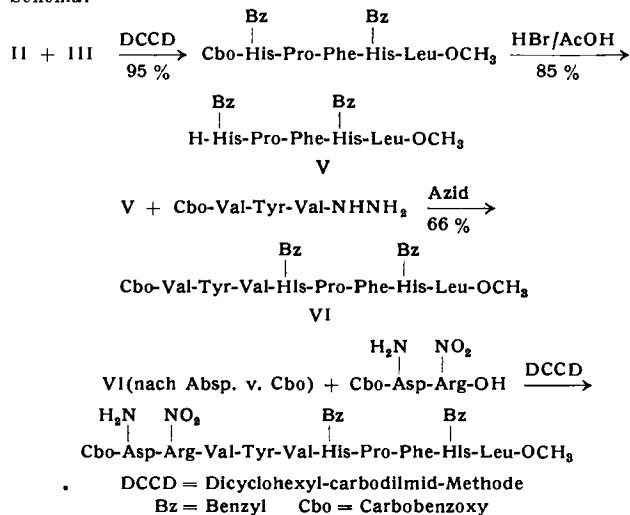


E. WÜNSCH, München: *Synthetische Versuche auf dem Hypertensin-Gebiet.*

Seit mehreren Jahren durchgeführte Arbeiten sollten die Möglichkeiten und Grenzen der Phosphorazo-Methode erforschen. Sie führten u. a. zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Herstellung von X-Pro gelingt ausgezeichnet, wenn man das Produkt aus 2 Mol Prolin-ester und 1 Mol PCl_5 in Pyridin mit 2 Mol einer Carboxyl-Komponente umsetzt. Bei einem Molverhältnis⁷⁾ sek. Base : PCl_5 = 3 : 1 sinkt die Ausbeute auf weniger als 66 %. Das „aktive“ Zwischenprodukt ist also kein Phosphorigsäure-tris-amid sondern wahrscheinlich ein Chlor-phosphorigsäure-diamid. — 2. Histidin läßt sich in Form des N-Cbo-N(Im)-benzyl-Derivates (I) sehr gut als Carboxyl-Komponente zur Kupplung mit Phosphorazo-Körpern verwenden. Ein Wassergehalt der Verbindung bis zu einem halben Mol (I kristallisiert als Hemihydrat) ist ohne Einfluß auf Ausbeute und Reinheit des Produktes. — 3. Besondere Vorteile bietet das Phosphorazo-Verfahren bei Synthesen mit sterisch gehinderten Aminosäuren. Z. B. ist Cbo-valyl-valin-ester in 85- bis 90-proz. Ausbeute aus den Komponenten zugänglich. — 4. Die Darstellung von Tyrosin-Peptiden nach der Phosphorazo-Methode gelingt am besten und ohne Nebenprodukte mit Derivaten des O-Benzyl-tyrosins⁸⁾. Leider lassen sich Cbo-peptid-ester des O-Benzyl-tyrosins nicht selektiv decarbobenzoxylisieren. Ein Teil des Benzyläthers wird stets mitgespalten. — 5. Die Methode versagt bei der Darstellung von Peptiden des ω -Nitro-arginins. Es entstehen, vermutlich durch die reduktive Wirkung der polymetaphosphorigen Säure auf die Nitro-guanido-Gruppe, Nebenprodukte.

Die unter 1.–4. geschilderten Peptid-Verknüpfungen wurden zur Synthese eines geschützten Valin-Hypertensins-I herangezogen. Cbo-N(Im)-Bz-His-Leu- OCH_3 (II), Cbo-N(Im)-Bz-His-Pro-Phe- OCH_3 (III) und Cbo-O-Bz-Tyr-Val- OCH_3 (IV) entstanden in ausgezeichnete Ausbeute. Nach Abspaltung der Cbo-Gruppe von II und

Verseifung von III verlief die Synthese entsprechend folgendem Schema:



E. TASCHNER und Cz. WASIELEWSKI, Danzig: *Neue Veresterungsmethoden in der Peptidchemie* (vorgetr. v. E. Wünsch).

Bei sauer katalysierten Veresterungen von Aminosäuren oder Peptiden können empfindliche Gruppen wie die Carbobenzoxy-Gruppe, die Trityl-Gruppe, die S-Methyl-Gruppe in Cbo-Methionin sowie die Amid-Gruppen von Asparagin und Glutamin angegriffen werden. Die Autoren suchten daher nach neuen Veresterungs-Katalysatoren und fanden mit folgenden Substanzen gute Ausbeuten an Aminosäure-ester (1 mM N-geschützte Aminosäure (Phthaloyl-glycin, Tosyl-leucin) + 0,01 mM Katalysator + 2 ml CH_3OH , 48 h bei 20 °C): SO_2Cl_2 (92 %), PCl_5 (91 %), AsCl_3 (93 %), SiCl_4 (87 %), PBr_3 (82 %), SOCl_2 (82 %), CH_3COCl (82 %). Ähnlich gut waren die Ausbeuten mit N-geschützten Peptiden. — Die Benzylester N-acylierter Aminosäuren und Peptide erhält man glatt, wenn man 1 mM der Carboxyl-Komponente mit 2 mM Benzylalkohol und 0,01 bis 0,05 mM SO_2Cl_2 in 3 ml sym. Tetra-chlor-äthan 5 h auf 100 °C erhitzt. Mit einem großen Überschuß an Benzylalkohol gelingt hier auch die Veresterung nicht-acylierter Aminosäuren, wenn man sie als Toluolsulfonate einsetzt. — Ein Verfahren, das die solvolytische Spaltung von Peptid-Bindungen ausschließt, ist das der Umesterung unter saurer Katalyse: 1 mM einer N-acylierten Aminosäure, 3–5 ml Ester (Methyl-formiat, -acetat), 2 mM H_2SO_4 oder p-Toluolsulfonsäure läßt man 4 Tage bei 20 °C stehen. Die Ausbeuten liegen durchweg über 80 %, häufig über 90 %. H_2SO_4 ist der bessere Katalysator, bei Cbo-Aminosäuren empfiehlt es sich jedoch, Toluolsulfonsäure zu verwenden, um die Decarboxylierung zu vermeiden. Die Reaktion verläuft ohne Racemisierung. Asparagin- und Glutamin-ester erwiesen sich papierchromatographisch als sehr rein. Phthaloyl-glycyl-asparagin wurde auch nicht in Spuren gespalten. Salze von nicht-acylierten Aminosäuren lassen sich mit Ausnahme des Phenylalanin-sulfates nicht verestern.

E. TASCHNER, B. LIBEREK, Cz. WASIELEWSKI und J. BIERNAT, Danzig: *Schutz der Carboxyl-Gruppe durch tert. Butyl-ester* (vorgetr. von E. Wünsch).

Der tert. Butyl-Rest ist als Carboxyl-Schutzgruppe bisher in der Peptidchemie nur einmal von Sheehan bei der Synthese des Penicillins verwendet worden. Der Grund liegt vermutlich im Fehlen eines allgemein anwendbaren Darstellungsverfahrens. Die Autoren fanden ein solches in der Umsetzung von 1 mM gut pulverisierter N-Acyl-aminosäure mit 3–5 ml tert. Butyl-acetat und 2 mM H_2SO_4 . Man läßt das Gemisch 4–8 Tage bei 20 °C stehen (dabei entweicht manchmal Isobutylen), setzt dann Äthylacetat hinzu, wäscht mit konz. NaHCO_3 -Lösung, anschließend mit Wasser, trocknet, verdampft im Vakuum zur Trockne und kristallisiert den Rückstand. Aus den wäßrig-alkalischen Extrakten kann die nicht-umgesetzte Acyl-Aminosäure regeneriert werden. Die Reaktion verläuft ohne Racemisierung. Von folgenden Aminosäure-Derivaten wurden tert. Butyl-ester dargestellt (in Klammern Ausbeute und Schmelzpunkt): N-Benzoyl-glycin (13 %, 107–109 °C), N-Phthaloyl-glycin (62 %, 93–95 °C), N-Benzoyl-phenylalanin (23 %, 76–78 °C), O,N-Dibenzoyl-L-tyrosin (67 %, 117 °C), Cbo-Asparagin (39 %, 70 °C), Tosyl-Asparagin (20 %). [VB 258]

⁷⁾ St. Goldschmidt u. F. Obermeyer, Liebig's Ann. Chem. 588, 24 [1954].

⁸⁾ E. Wünsch, G. Fries u. A. Zwick, Chem. Ber. 91, 542 [1958].

Aus den Vorträgen¹⁾:

T. H. BÜCHER, Marburg: *Zelluläre Koordination energie-transformierender Stoffwechselketten.*

Flugmuskel und Sprungmuskel der Heuschrecke unterscheiden sich, indem ersterer sehr langdauernde Leistungen vollbringen muß, letzterer seine Wirkung dagegen katapultartig entfaltet (die gesamte Kraft muß entwickelt werden, solange sich das Tier noch am Boden befindet). Diesem Unterschied der Funktion entsprechen die anatomischen und chemisch-enzymatischen Strukturen der beiden Gewebe: der Flugmuskel ist für einen ausdauernden aeroben Stoffwechsel eingerichtet, Luftröhren führen bis in die Zellen hinein und stellen die Sauerstoffversorgung der zahlreichen Mitochondrien (40 % des Gewebes) sicher. Beim Sprungmuskel dagegen machen die Mitochondrien nur 5–10 % des Gewebes aus und für die Sauerstoffversorgung genügt ein Oberflächennetz von Luftröhren. — Die Lactat-Dehydrogenase-Aktivität des Flugmuskels ist sehr gering, die Glycerophosphat-Dehydrogenase-Aktivität außerordentlich hoch. Beim Sprungmuskel ist dieses Verhältnis gerade umgekehrt. — Beide Muskeln haben einen aeroben Ruhestoffwechsel mit einem Sauerstoff-Verbrauch von 100 μ Atomen O/g_H-h. Der Aktionsstoffwechsel des Flugmuskels ist aerob, der Sauerstoffverbrauch beträgt etwa das 80-fache des Ruhestoffwechsels. Für den sprungartigen Übergang vom Ruhe- zum Aktionsstoffwechsel ist wahrscheinlich eine Aktivitätssteigerung der Fructose-6-phosphat-Kinase entscheidend, die in vitro durch Veränderung der Mg²⁺-, ATP- oder Fructose-6-phosphat-Konzentration hervorgerufen werden kann. — Der Aktionsstoffwechsel des Sprungmuskels ist anaerob mit einer Lactat-Produktion von 1600 μ Mol/g_H-h. Die hohe Lactat-Dehydrogenase-Aktivität dieses Muskels ermöglicht also einen raschen Anstieg der anaeroben Energieproduktion. Die hohe Glycerophosphat-Dehydrogenase-Aktivität des Flugmuskels dagegen ermöglicht den Transport des extramitochondrial entstehenden Wasserstoffs über den Glycerophosphat-Cyclus²⁾ in die Mitochondrien, wo er oxydiert wird.

G. BACIGALUPO und **W. LÜHRS**, Berlin-Buch: *Beeinträchtigung des Tumorwachstums durch Entkopplung der oxydativen Phosphorylierung.*

Tumorzellen haben einen höheren Energiebedarf als normale Zellen, weil sie sich schneller vermehren und außerdem die ihnen zur Verfügung stehende Energie schlechter ausnutzen. Es liegt nahe, eine Tumorthherapie durch Störung des ohnehin ungünstigen Energiehaushaltes der Krebszelle zu versuchen, und zwar mit Stoffen, welche die oxydative Phosphorylierung entkoppeln. Chlorpromazin (Megaphen[®], N-(3'-Dimethyl-aminopropyl)-3-chlor-phenothiazin) und Trijodthyronin wurden verwendet. Dabei zeigte sich, daß Chlorpromazin die oxydative Phosphorylierung in Krebszellen stärker entkoppelt als in normalen Zellen, d. h. eine gewisse Selektivität besitzt. Außerdem stört es die Glykolyse und schädigt die Krebszelle dadurch zusätzlich. Gibt man Ratten mit subkutan transplantiertem Walker-Carcinom eine Woche lang täglich 100 γ Chlorpromazin + 1,2 mg/kg Endoxan, so wird das Tumorwachstum zu 80 % gehemmt, während Endoxan allein nur eine rund 50-proz. Wachstumshemmung verursacht. Bei Leukämie erreicht man durch dreimalige Röntgenbestrahlung der Milz mit je 300 r eine Verminderung der Leukozyten-Zahl um $\frac{2}{3}$. Gibt man täglich 400 mg Megaphen, so genügen 2 \times 150 r, um die Leukozyten auf $\frac{1}{3}$ ihrer ursprünglichen Zahl zu reduzieren. Auch bei der Behandlung maligner Tumoren des Menschen hat sich die Anwendung von Entkopplern der oxydativen Phosphorylierung (evtl. in Kombination mit bekannten Cytostatica) als günstig erwiesen.

E. BUDECKE, Tübingen: *Mucopolysaccharide der Arterienwand.*

Die menschliche Aorta-Wand enthält saure Mucopolysaccharide (Keratosulfat, Hyaluronsäure, Chondroitin, Chondroitinsulfat A und B, Heparin) und neutrale Mucopolysaccharide bzw. Glykoproteide, die auf Grund ihres Gehaltes an Hexosamin, Galactose, Mannose, Fucose und Neuraminsäure mit den Glykoproteiden des Serums verwandt sein dürften. Bei schwerer Arteriosklerose ist der Gehalt der Aorta an sauren Mucopolysacchariden fast auf das Dreifache erhöht, der Gehalt an neutralen Mucopolysacchariden etwa auf das Doppelte³⁾ des Gehaltes arteriosklerose-freier Aorten. Dabei ändert sich das Verhältnis Glucosamin:Galactosamin in der Fraktion der sauren Mucopolysaccharide nur wenig, während es bei den neutralen Mucopolysacchariden mit zunehmender Arteriosklerose größer wird. Die sauren Mucopolysaccharide ließen

sich an Cellulose-Pulver chromatographisch fraktionieren. So zeigte sich, daß die Keratosulfat-Fraktion und der Gehalt an Chondroitinsulfat A und B mit zunehmender Arteriosklerose ansteigen, wogegen Chondroitin und Hyaluronsäure abnehmen, letztere um fast 50 %. Da Hyaluronsäure die Speicherung von Gewebswasser bewirkt, wird so die verminderte Elastizität arteriosklerotischer Gefäßwände verständlich.

E. DEGWITZ, Mainz: *Untersuchungen über die Biosynthese des Pepsins in der Magenschleimhaut.*

Nach fraktionierter Zentrifugation eines Magenschleimhaut-Homogenates finden sich 40 % des gesamten Pepsin-Gehaltes in der Kernfraktion (0–1000-g) und 33 % in der Cytoplasmafraktion (Überstand bei 105000-g). Nach Gabe von Histamin, das die Magensaftbildung anregt, ist der Gesamt-Pepsingehalt der Magenschleimhaut sowie der Pepsingehalt der Kernfraktion verringert. Nach Behandlung mit Pilocarpin, das die Bildung von Magensaft unterdrückt, findet man in der Cytoplasmafraktion mehr Pepsin als in der Kernfraktion. Diese Ergebnisse stimmen ebenso wie die von in-vitro-Synthese-Versuchen mit der Vorstellung überein, daß Pepsin in der Kernfraktion der Magenschleimhaut gebildet und über das Cytoplasma ausgeschieden wird.

A. DELBRÜCK und **F. LIPMANN**, New York: *Zum Mechanismus der Chondroitinsulfat-Synthese.*

Aus Extrakten von embryonalem Kalbsknorpel konnte ein Enzym durch Chromatographie an DEAE-Cellulose etwa 50-fach angereichert werden, das den Sulfat-Rest von 3'-Phospho-adenosin-5'-phosphosulfat auf Chondroitinsulfat A, B und C, auf die Chondroitin-Fraktion der Cornea und auf Heparin überträgt. Das Enzym ist bei 25 °C über 40 min stabil, wird dagegen bei 37 °C nach 40 min inaktiviert. Das pH-Optimum beträgt 6,4, das Gleichgewicht der Sulfat-Übertragung liegt dabei ganz auf der Seite des Chondroitinsulfates. Glucuronsäure-freie Mucopolysaccharide werden ebenso wie Hyaluronsäure nicht sulfatiert.

K. F. GEY und **A. PLETSCHER**, Basel: *Über die Herkunft verschiedener biogener Monoamine in Herz und Gehirn.*

Um zu prüfen, ob biogene Monoamine in den Geweben durch Decarboxylierung von Aminosäuren gebildet oder als Amine aus dem Blut aufgenommen werden, erhielten Ratten intraperitoneale Injektionen von 3-Hydroxytyramin (Dopamin), Noradrenalin oder 5-Hydroxytryptamin sowie von 3,4-Dihydroxyphenylalanin und 5-Hydroxy-tryptophan. Die Tiere waren mit soviel Isonicotinsäure-isopropylhydrazid vorbehandelt worden, daß die Monoaminoxidase in Herz und Gehirn vollständig gehemmt war. Aus dem spektrofotometrisch bestimmten Monoamin-Gehalt von Herz und Gehirn läßt sich schließen, daß das Gehirn einen großen Teil seiner Monoamine selbst aus den entsprechenden Aminosäuren bildet. Das Herz nimmt sowohl die Aminosäure-Vorstufen als auch die fertigen Monoamine aus dem Blut auf.

T. GÜNTHER, **H. GREILING** und **T. EBERHARD**, Berlin: *Die enzymatische Bestimmung der Hyaluronsäure.*

Hyaluronsäure ließ sich bisher quantitativ nur durch Abtrennen und Analyse ihrer Bausteine bestimmen. Das Verfahren ist nicht spezifisch. Hyaluronidase aus *Staphylococcus aureus* baut Hyaluronsäure zu einem 4,5-ungesättigten Uronid ab, dessen Menge aus der Extinktion bei 230 m μ bestimmt werden kann. Die Absorption der Hyaluronsäure bei dieser Wellenlänge ist zu vernachlässigen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei pH = 6,4 (m/15 Phosphatpuffer) am größten: in 6 h werden bei 37 °C 85 % der Hyaluronsäure abgebaut. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt von 20 bis 700 γ Hyaluronsäure/3 ml, der Fehler der Bestimmung beträgt \pm 7 %. Der Polymerisationsgrad der Hyaluronsäure ist bis herab zu einem Molekulargewicht von 5000 ohne Einfluß. Chondroitinsulfat A und B sowie Heparin werden vom Enzym nicht verändert, hemmen aber kompetitiv und müssen daher abgetrennt werden, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind. Chondroitin A wird etwas abgebaut.

E. HECKER und **G. C. MUELLER**, München: *Proteinbindung von Tetralol-(6) und Östradiol-17 β .*

Östrogene werden in der Leber inaktiviert. Bei aerober Inkubation von Östradiol-16-¹⁴C mit Homogenaten und der Mikrosomenfraktion von Ratten- und Mäuseleber in Gegenwart von TPNH findet sich die Radioaktivität in äther- und wasserlöslichen Metaboliten (hydroxylierte und dehydrierte Östrane) sowie homöopolar an die mit Trichloressigsäure fällbare Proteinfraction

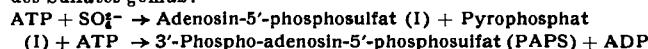
¹⁾ Siehe auch diese Ztschr. 71, 633 [1959].

²⁾ Th. Bücher u. M. Klittingberg, diese Ztschr. 70, 552 [1958].

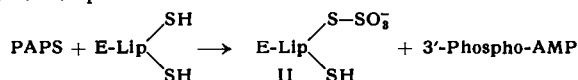
gebunden. Um Aufschluß über diese Proteinbindungs-Reaktion zu gewinnen, haben wir als Modell Tetralol-(6)-4-¹⁴C untersucht, das nur die Ringe A und B des Östradiols enthält und bei aerober Inkubation mit Rattenleberhomogenat in Gegenwart von Hexose-1,6-diphosphat in ähnlichem Ausmaß an Protein gebunden wird wie Östradiol. Die Reaktion wird gehemmt durch: SH-blockierende Agentien, Fe²⁺-spezifische Komplexbildner (am stärksten 8-Hydroxy-chinolin, am schwächsten α,α' -Dipyridil), 2,4-Dichlorphenol, Cu²⁺, Zn²⁺. Ohne Einfluß sind: KCN, Mn²⁺, Co²⁺. Fe²⁺ kann die Reduktionsäquivalente von TPNH ersetzen, aber nicht damit konkurrieren. Dafür spricht auch, daß Fe³⁺ in Abwesenheit von TPNH keine proteingebundene Radioaktivität liefert. — Daß zur Proteinbindungs-Reaktion TPNH und O₂ nötig sind, läßt vermuten, daß Tetralin-p-chinon entsteht. Setzt man diese Verbindung den Ansätzen als Trägersubstanz zu, so läßt sich nach Ausäthern und papierchromatographischer Reinigung aus der Chinol-Fraktion mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin die Azoverbindung mit einer spezifischen Aktivität von 76 Imp./min-mg isolieren. Bildung des Chinols und Bindung der Radioaktivität an Protein verlaufen zeitlich parallel, d. h. Tetralin-p-chinon kann nicht Vorstufe der proteingebundenen Radioaktivität sein³⁾. Das dem Tetralin-p-chinon entsprechende 17 β -Hydroxy-östra-p-chinon-(10 ξ)⁴⁾ wurde als Trägersubstanz Ansätzen mit radioaktivem Östradiol zugesetzt und die Chinol-Fraktion wie beschrieben zum Azobenzol-Derivat umgesetzt. Dies zeigte eine spezifische Aktivität von 22 Imp./min-mg. Damit ist es erstmalig gelungen, p-chinonide Metaboliten nachzuweisen. Solche werden seit langem als Zwischenstufen von Stoffwechselsequenzen postuliert, die von Phenolen ausgehen.

H. HILZ, Hamburg: Biochemische Reduktion von Sulfat.

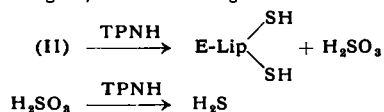
Bäckerhefe enthält ein Enzymsystem, das Sulfat zu Schwefelwasserstoff reduziert. Die Reaktion beginnt mit der Aktivierung des Sulfates gemäß:



Da α -Liponsäure die Sulfat-Reduktion stimuliert und die Arsenit-Hemmung des Enzym-Systems aufhebt, wird angenommen, daß der nächste Schritt der Reaktion in einer thiolytischen Spaltung des aktiven Sulfates (PAPS) durch einen Enzym-Liponsäure-Komplex besteht:

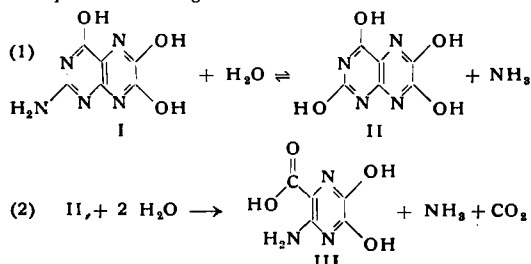


Inkubiert man radioaktiv markiertes Sulfat mit dem Enzymsystem, und setzt unmarkiertes Sulfid hinzu, so ist das Isotop im Schwefelwasserstoff stark verdünnt, Sulfid ist also als Zwischenprodukt der Reaktion anzunehmen. Da außerdem TPN als Cofaktor notwendig ist, dürften die folgenden Schritte zu formulieren sein als:



L. JAENICKE, München: Zum enzymatischen Abbau der Pterine.

Der Weg, auf dem Pterine von der Zelle abgebaut werden, ist vom Weg der Biosynthese verschieden. Während bei der Synthese durch Kondensation mit Ribose (oder Ribose-5-phosphat) der Pyrazin-Ring zuletzt geschlossen wird, beginnt der Abbau mit einer Öffnung des Pyrimidin-Ringes. Ein aus Faulschlamm isoliertes Bakterium der Gattung *Proteus* baut 1 Mol Leucopterin (I) unter Aufnahme von 1 Mol Sauerstoff zu 2 Mol CO₂ und 4 Mol NH₃ ab. Daneben entstehen Acetat, Oxalat und eine α -Ketonsäure, vermutlich Glyoxylsäure. Auch Homogenate der Bakterien bauen Leucopterin ab. Papierchromatographisch konnten Dihydroxylumazin (II) und Dihydroxy-aminopyrazin-carbonsäure (III) als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.



Die reversible Desaminierungs-Reaktion (1) wird durch Jodacetamid gehemmt und ist für einfache, 6- und 7-substituierte

³⁾ E. Hecker u. G. C. Mueller, J. biol. Chemistry 233, 991 [1958].

⁴⁾ E. Hecker, Chem. Ber. 92, 1386 [1959].

Pterine spezifisch. Die Ringöffnungs-Reaktion (2) wird durch Trilon gehemmt. Da Bakterien-Extrakte synthetisches Dihydroxy-aminopyrazin-carbonsäureamid (IV) rasch zu III desamidieren, dürfte IV das Primärprodukt der Reaktion (2) sein. Beide Reaktionen lassen sich spektrophotometrisch verfolgen. Infolge der Ähnlichkeit der bisher isolierten Stufen mit denen des anaeroben Purin-Abbaues darf man vermuten, daß III in weiteren Schritten durch Decarboxylierung und Desaminierung in Trioxo-piperazin übergeführt wird, aus dem dann Glycin und Oxalsäure-diamid entstehen, was das Auftreten der C₂-Verbindungen erklären würde.

F. LAUTERBACH und K. REPKE, Berlin-Buch: Spaltung von Herzglykosiden durch tierische Organe.

Untersuchungen über das Stoffwechsel-Schicksal von Herzglykosiden waren bisher nur am lebenden Tier möglich. Es wurde jetzt gefunden, daß fast alle in vivo beobachteten Reaktionen auch in vitro in Leberschnitten stattfinden, sofern genügend Sauerstoff und Nährstoffe vorhanden sind. Zerstörung der Zellstruktur bringt die Enzymaktivitäten fast völlig zum Verschwinden. Die Spaltung von 11 bisher untersuchten Glykosiden hängt sowohl von der Konstitution der Genin-Komponente als auch von der Art des Zucker-Anteiles ab. Mit zunehmender Polarität der Verbindungen sinkt ihre Spaltbarkeit. Glykoside des Bauprinzipis Genin-(Desoxyzucker)_x-(Glucose)_y bleiben ungespalten, bei Glykosiden des Typus Genin-(Desoxyzucker)_x wird die Zuckerkette schrittweise bis zum Genin abgebaut. Neben der Leber sind auch Herz, Diaphragma, Niere und Dünndarm zu diesem Glykosid-Abbau in der Lage, durch den weitere Reaktionen (Epimerisierung, Konjugation) eingeleitet werden, die zu inaktiven Derivaten führen.

H. MAASS und G. BETTENDORF, Hamburg: Biochemische Veränderungen in Tumorzellen nach Einwirkung von Röntgenstrahlen, Jodessigsäure und H₂O₂.

Bestrahlt man Yoshida-Ascites-Tumorzellen mit Dosen oberhalb 5000 r, so sinkt die stationäre DPN-Konzentration, was zu einer Verminderung der Glykolyse führt. Es konnte jetzt gezeigt werden, daß nach Bestrahlung auch der Einbau von ¹⁴C-Alanin in das Protein der Tumorzellen gehemmt ist, und zwar in strenger Parallelität zur Hemmung der Glykolyse. Die Ursache dürfte darin bestehen, daß die verminderte Glykolyse zu einem Absinken des ATP-Gehaltes der Zellen führt. Da ATP für die Protein-Synthese notwendig ist, kommt diese dann zum Erliegen. Die Enzyme der Eiweiß-Synthese werden nicht geschädigt, denn bei Normalisierung der ATP-Konzentration verschwindet auch die Hemmung des ¹⁴C-Alanin-Einbaues. — Bereits nach Dosen von 500 r findet man eine 50-proz. Hemmung der Desoxyribonucleinsäure(DNS)-Synthese (gemessen am Einbau von ³²P in die DNS), während für eine entsprechende Glykolyse-Hemmung das 30-fache dieser Dosis erforderlich ist. Die DNS-Synthese ist also sehr viel strahlenempfindlicher als die Glykolyse. Auch Jodessigsäure hemmt die DNS-Synthese, jedoch erst in Konzentrationen, bei denen auch die Glykolyse gestört wird. — H₂O₂ (10⁻⁵ m) hemmt die Glykolyse. Hier wie beim Jodacetat (10⁻⁴ m) läßt sich als Ursache eine Hemmung der Glycerinaldehyd-phosphat-Dehydrogenase nachweisen, die bei Bestrahlung erst nach Dosen von 40000 r auftritt.

F. MATSCHINSKY und O. WIELAND, München: Serumveränderungen bei experimenteller Phalloidin-Vergiftung.

Nach Phalloidin-Vergiftung der Maus nehmen in der Leber u. a. die Enzyme Glutamat-Oxalacetat-Transaminase, β -Hydroxyacyl-Dehydrogenase und β -Ketoacyl-Thiolase ab. Bereits 30 min nach intravenöser Injektion der tödlichen Phalloidin-Dosis konnte bei Kaninchen das Auftreten der gleichen Enzyme im Serum beobachtet werden. Glutamat-Oxalacetat-Transaminase steigt in 5 h von 11,2 E/ml auf 1440 E/ml, anorganisches Phosphat von 5,97 auf 25,2 mg/100 ml und der Zuckergehalt des Blutes von 114 auf 1022 mg/100 ml, während die Leber an Glykogen verarmt. Von den Nucleotiden konnte nur Coenzym A (5·10⁻³ μ Mol/ml) im Serum nachgewiesen werden. Harnsäure steigt von 0,6 auf 16,7 mg/100 ml. — Die Ursache dieser Enzym- und Substratverschiebungen aus dem Zellraum in das Blut dürfte eine Schädigung der Leberzellstruktur sein, die durch eine Störung des Energiehaushaltes hervorgerufen wird. Dafür spricht, daß man bereits 30 min nach der Vergiftung den Quotienten (2,4-Dinitrophenol-abhängige ATPase): (Mg²⁺-abhängige ATPase) erniedrigt findet, was auf eine Störung der Mitochondrienfunktion schließen läßt.

F. PETUELY, Graz: Die Methode der Markierung von Antikörpern mit Fluoreszenzfarbstoffen.

Die von Coons und Kaplan entwickelte Methode der Darstellung von Antigenen mit fluoreszenz-markierten Antikörpern besitzt für die Biochemie große Bedeutung. Allerdings existieren keine Angaben über die an die Fluoreszenz-Farbstoffe zu stellenden Anforderungen: 1. diese Farbstoffe dürfen nur eine mit der endständigen

Amino-Gruppe der Eiweiß-Moleküle reagierende Gruppe besitzen. Sind mehrere solcher Gruppen vorhanden, so führt dies zu Vernetzungen und zur Denaturierung. — 2. Die Fluoreszenz-Farbstoffe sollen neben der mit dem Eiweiß reagierenden Gruppe keine polaren Gruppen enthalten, da sonst die Eiweiß-Farbstoff-Konjugate die Eigenschaft von Farbstoffen haben. Das von Coons beschriebene Fluorescein-isocyanat besitzt neben der mit dem Eiweiß reagierenden Isocyanat-Gruppe noch eine freie Carboxyl-Gruppe und eine phenolische OH-Gruppe, die für die unspezifischen Reaktionen der Fluorescein-Antikörper-Konjugate verantwortlich sind und bedingen, daß diese über Leberpulver gereinigt werden müssen, was einen Verlust an serologischer Aktivität (bis zu 90 %) bewirkt. Bisher erfüllt nur das von Mayersbach⁵⁾ beschriebene 1-Dimethylamino-naphthalinsulfonsäurechlorid-(5) alle Anforderungen. — 3. Die Anregungswellenlänge der Fluoreszenzfarbstoff-Eiweiß-Konjugate soll mit einem Emissions-Maximum der für die Fluoreszenz-Mikroskopie verwendeten Hg-Brenner zusammenfallen, um optimale Energieausbeuten zu erzielen. Das Fluorescein-isocyanat erfüllt diese Forderung nicht. Sein Hauptanregungs-Maximum liegt bei 495 mμ, während die Emission ihr Maximum bei 550 mμ besitzt. Anregungs- und Emissionsband überschneiden sich also. Es muß daher für die Anregung ein Band bei 325 mμ verwendet werden. In diesem Wellenbereich zeigen aber Hg-Brenner kein Emissions-Maximum, und auch die im Handel befindlichen Filter besitzen in diesem Bereich keine optimale Durchlässigkeit. Die Naphthalinsulfonsäure-Konjugate hingegen werden zwischen 355 mμ und 378 mμ angeregt, so daß die Hauptemission der Hg-Brenner, die bei 365 bzw. 367 mμ liegt, wirksam wird.

K. SCHWARZ und W. MERZ, Bethesda, Md., USA: *Der Glucose-Toleranz-Faktor, seine Identifizierung und physiologische Bedeutung.*

Der Glucose-Toleranzfaktor wurde vor einigen Jahren als diätetischer Wirkstoff bei Ratten entdeckt. Er sorgt für die rasche Entfernung von (intravenös injizierter) Glucose aus dem Blut. Der Faktor konnte aus Nierenpulver oder Bierhefe angereichert werden. Die Wirksamkeit solcher Präparate geht bei Verasehung mit H₂SO₄-HNO₃ nicht verloren, d. h. der Faktor muß ein Metall sein. Er wurde jetzt als Cr(III) identifiziert. Die biologische Wirksamkeit von Cr(III)-Komplexen ist im allgemeinen umso größer, je geringer die Stabilität der Komplexe ist. 20 γ Cr/100 g Ratte heilen den durch das Fehlen des Glucose-Toleranzfaktors bedingten Mangelzustand. Damit ergeben sich neue Gesichtspunkte für die Wirkungsweise des Insulins und der Sulfonharnstoffe.

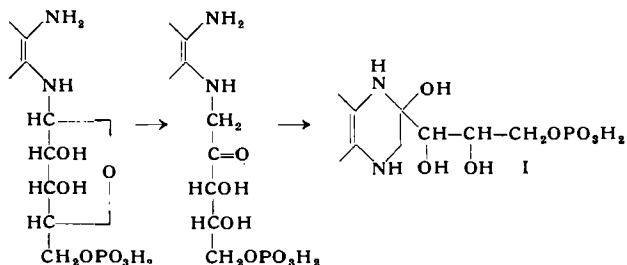
D. UTERMANN und H. HILZ, Hamburg: *Die Syntheserate sulfat-haltiger Polysaccharide in der isolierten Rattenorta und ihre Beziehung zur Arteriosklerose.*

Isolierte Rattenorten zeigen nach ACTH-Behandlung eine erhöhte (verdreifachte) Synthese sulfat-haltiger Polysaccharide, gemessen am Einbau von ³⁵S-Sulfat. Parallel damit findet man bei der histologischen Untersuchung arteriosklerotische Veränderungen. Testosteron und Androsteron (10⁻⁶- bis 10⁻⁷-molar) bedingen ebenfalls eine signifikant gesteigerte Veresterung von Sulfat in vitro, wogegen Oestron und Oestadiol ohne Wirkung sind oder hemmen. Die Ergebnisse lassen schließen, daß die Gefäßwand aktiv an der Bildung arteriosklerotischer Veränderungen beteiligt ist.

F. WEYGAND, München: *Zur Biogenese des Leucopterins.*

Injiziert man 3–4 Tage alte Puppen des Kohlweißlings (*Pieris brassicae*) Glucose-1-¹⁴C, so finden sich 53 % der insgesamt ins Leucopterin eingebauten Radioaktivität in den (gemeinsam als Oxalsäure isolierten) C-Atomen 8 und 9, deren Biogenese bisher nicht bekannt war⁶⁾. Verwendet man Glucose-2-¹⁴C, so befinden sich sogar 78 % der Radioaktivität in den Positionen 8 und 9 des Leucopterins. Dies legt den Gedanken nahe, daß das Ribose-C-Atom 1 Vorstufe eines der C-Atome 8 bzw. 9 sei, denn Ribose ent-

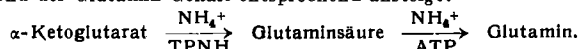
steht biosynthetisch bevorzugt durch oxydative Decarboxylierung aus Glucose-6-phosphat, wobei das C-Atom 1 der Glucose als CO₂ abgespalten wird. Tatsächlich enthalten die Positionen 8 und 9 des Pterins nach Injektion von Ribose-1-¹⁴C 63,8 % der insgesamt eingebauten Radioaktivität. Nimmt man an, daß das Stickstoff-Atom der Position 7 des Pterin-Gerüsts ähnlich wie bei der Biosynthese der Purine schon früh mit einem Ribose-5-phosphat-Rest verbunden wird, so dürfte der entscheidende Schritt für den Einbau des Ribose-C-Atoms 1 in die Stellung 8 des Pterins eine *Ama-dori*-Umlagerung mit darauffolgendem Ringschluß zwischen der Carbonyl- und der freien NH₂-Gruppe sein. Die C-Atome 3 bis 5 der Ribose würden dann die in manchen Pterinen enthaltene C₃-Seitenketten bilden:



Abspaltung der Seitenkette (als 3-Phospho-glycerinaldehyd?) und Oxydation von I ergäbe Xanthopterin, aus dem durch Wasseranlagerung und abermalige Oxydation Leucopterin entstehen kann.

I. WITT und H. HOLZER, Freiburg/Brs.: *Beschleunigung des oxydativen Pentosephosphat-Cyclus in Hefezellen durch Ammonium-Salze.*

Nach Zusatz von Ammonium-Salzen zu aerob Glucose oxydierenden Hefezellen nimmt deren α-Ketoglutarat-Gehalt rasch ab, während der Glutamin-Gehalt entsprechend ansteigt:



Das bei der reduktiven Aminierung des α-Ketoglutarates entstehende TPN kann nun eine Beschleunigung solcher Reaktionen bewirken, die TPN benötigen. Dazu gehört u. a. die direkte Oxydation von Glucose-6-phosphat zu Pentose-phosphaten. Gibt man Glucose, die an den C-Atomen 1 oder 6 mit ¹⁴C markiert ist, zu Hefezellen und bestimmt den ¹⁴C-Gehalt des Atmungs-Kohlendioxyds, so findet man nach Zusatz von Ammonium-salzen, die Umwandlung des Glucose-C-Atoms 1 in CO₂ auf das Drei- bis Vierfache erhöht, die Umwandlung des C-Atoms 6 dagegen nur auf das 1,2- bis 1,4-fache. — Da Pentosephosphate für die Synthese von Nucleotiden und Nucleinsäuren und damit für Wachstum und Zellvermehrung notwendig sind, könnte der hier beschriebene Mechanismus zur vermehrten Bildung von Pentosephosphat am Übergang vom Ruhe- zum Wachstums-Stoffwechsel beteiligt sein.

R. K. ZAHN und G. G. KIEFER, Frankfurt/M.: *Desoxyribonucleinsäure-Desoxyribonuclease als Steuersystem zellulären Entwicklungsgeschehens.*

Kommt Desoxyribonucleinsäure (DNS) mit Elementen des Zellplasmas in Berührung, so steigt die Desoxyribonuclease (DNase)-Aktivität der Zellen an. Ist diese Aktivitätszunahme gering, so führt sie zu einer Steigerung der Mitoserate. So bewirkt z. B. der Zusatz von DNase zu Kopulae von Seeigeln in einer Menge von 1 Molekul DNase/Eizelle bereits eine Erhöhung der Zellteilungsgeschwindigkeit. Unter normalen Bedingungen führt ein erhöhter DNase-Gehalt eines Gewebes zur vermehrten Bildung normaler Zellen, unter Mangelbedingungen entstehen dagegen defekte Zellen. Interessanterweise steigt nun nach Gabe von p-Amino-azobenzol an Ratten deren DNase zugleich mit dem Beginn des Tumorstadiums an, was den Gedanken nahelegt, daß Krebs einen circulus vitiosus darstellt, der durch eine unter Mangelbedingungen erhöhte DNase-Aktivität in Gang gebracht wird. [VB 253]

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft

24. bis 27. September 1959, Göttingen

Aus den Vorträgen:

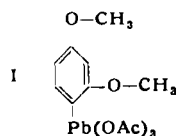
H. W. VOIGTLÄNDER, Darmstadt und Würzburg: *Über die Isotropasäuren und ihre Alkaminester Belladonnin und Scopolamin (mit E. Graf und W. Rosenberg).*

Belladonnin und Scopolamin entstehen aus Apoaotropin bzw. Aposcopolamin durch Dimerisation. Die in den Apoalkaloiden enthaltene Atropasäure fungiert als Dien und Philodien. Die entstehenden Dimerisationsprodukte sind Ester der Isotropasäure, einer 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-1.4-dicarbonsäure, die

in einer trans- und einer cis-Form vorliegt. Es existieren also auch je zwei stereoisomere Formen des Belladonnins und Scopolamins. Belladonnin ist der Ditropinester der trans-Isotropasäure. Abbauprodukte der Säure konnten durch die jetzt geklärte Formel gedeutet werden. Papierchromatographisch konnte in frischen Blättern und Wurzeln von junger *Atropa Belladonna* Belladonnin nicht nachgewiesen werden, wohl aber Apoaotropin. Somit erscheint die Bildung des dimeren Alkaloids in einem späteren Stadium der Pflanze möglich.

R. PREUSS, Freiburg/Br.: *Neuere Ergebnisse der Umsetzungen von Phenoläthern mit Bleitetraacetat.*

Bei der Umsetzung von Resorcin-dimethyläther mit Bleitetraacetat in Benzol konnte 2,4-Dimethoxy-phenyl-bleitriacetat (I) aus einem Gemisch von wenigstens acht Reaktionsprodukten kristallin isoliert werden:



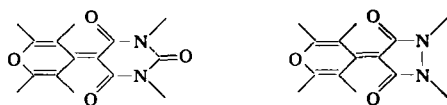
Die Struktur wurde durch eine 4-Stufensynthese, ausgehend von Brom-resorcindimethyläther, bewiesen. Beim Erhitzen von I in Eisessig werden mehrere Stoffe erhalten (Acetyl-Derivate, Farbstoffe und andere), die auch bei der direkten Umsetzung von Resorcindimethyläther mit Bleitetraacetat in Eisessig bei verschiedenen Temperaturen und Einstrahlung von UV-Licht erhalten werden konnten.

R. SPRINGER, München: *Polysaccharid-Derivate organischer Basen, ein neuer Verbindungstyp.*

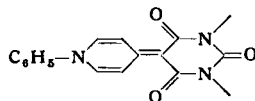
Die durch Ionenaustausch aus den betreffenden Salzen dargestellten Algin- und Carrageensäuren können mit Alkaloid-Basen (Atropin, Codein, Morphin z. B.) zu definierten Salzen umgesetzt werden. In den hochmolekularen Salzen (Mol.-Gew. etwa 300 000), die in Wasser viscos löslich sind, ist die Toxizität im Vergleich zu entspr. Salzen der Alkaloide mit anorganischen Säuren im allg. geringer. Die blutgerinnungshemmende Wirkung der Alginate schränkt die therapeutische Anwendung ein. Die Viscosität der wässrigen Lösungen der Carrageenate anorganischer Basen ist abhängig von der Wertigkeit der Ionen.

F. EIDEN, Marburg/L.: *Untersuchungen an γ -Pyronen.*

Durch die Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Phenyl-essigsäure angeregt (Gabriel 1877), untersuchte Votr. die Kondensation von γ -Pyronen-vinylgen Carbonsäure-anhydriden — mit cyclischen Säureamiden. Es gelang, beim Erhitzen der Komponenten in Acetanhydrid-Eisessig-Gemischen folgende Typen von Kondensationsprodukten darzustellen:



Umgesetzte γ -Pyrone: Chelidonsäure-diäthylester, 2,6-Dimethylpyron, 2,6-Distyrylpyron, 2,6-Diphenylpyron, Visnagin, Khellin. Säureamidkomponenten: Barbitursäure, N-Methyl-barbitursäure, N,N-Diphenyl-barbitursäure, 1,2-Diphenyl-3,5-dioxo-pyrazolidin. Der Beweis für die Konstitution der Kondensationsprodukte wurde durch Umsetzung von 4-Thio-dimethylpyron mit Barbitursäure, Diphenyl-dioxypyrazolidin und Malodinitril geführt. Die schwefel-freien Reaktionsprodukte waren identisch mit den aus Dimethylpyron dargestellten Substanzen. Es gelang auch, N-Phenyl-chelidamsäure mit Barbitursäure unter gleichzeitiger Decarboxylierung zu kondensieren. Lage und Form des Lösungsspektrums der Substanz stimmen (im Langwelligen) gut mit dem UV-Spektrum des Kondensationsproduktes aus Dimethylpyron und Barbitursäure überein:



L. HÖRHAMMER, München: *Über neue Anthozanthine.*

Es konnten in den Blättern von *Polygonum orientale* vier Flavon-Glykosyl-Verbindungen (Zucker und Aglucon durch C=C-Bindung in 8-Stellung verknüpft) nachgewiesen bzw. daraus isoliert werden:

a) die Apigenin-Derivate

Orientosid = Vitexin von Evans (cyclischer Glykosyl-Rest), isoliert. Saponaretin (normaler Hexityl-Rest), papierchromatographisch nachgewiesen.

b) die entspr. Luteolin-Analogen

Orientin, isoliert (vgl. aus Blüten von *Spartium junceum*). Homo-Orientin, papierchromatographisch nachgewiesen.

Die beiden letztgenannten wurden erstmals vom Votr. beschrieben. Homo-Orientin konnte nun auch in den Blüten von *Adonis vernalis* (als Monoxylid) entdeckt werden. Aus *Tilia argentea* wurde ein 7'-p-Cumaroyl-kämpferol-3-glucosid isoliert. Schließlich wurden die wichtigsten Futterpflanzen papierchromatographisch auf Iso-flavone untersucht, eine einfache Methode zu ihrer Erkennung ausgearbeitet und aus *Lupinus polyphyllus* ein östrogen wirksames Genistein-7-monoglucosid gewonnen.

C. H. BRIESKORN, Tübingen: *Die Zusammensetzung des Kohlenhydrat- und Cutin-Anteils der pflanzlichen Epidermis.*

Apfelschalen lassen sich chemisch und enzymatisch leicht von nicht-epidermalen Bestandteilen befreien. Nach Untersuchungen des Votr. enthalten sie etwa 20 % Wachs und 20 % Triterpene. Der Rest besteht aus:

7 % Hemicellulose (in Dimethylsulfoxyd löslich)
60 % Cutin (durch methanolische KOH verseifbar)

Im Dimethylsulfoxyd-Auszug lassen sich nach Hydrolyse Pentosen und Hexosen papierchromatographisch nachweisen. Im versetzten Anteil liegen langkettige, teils ungesättigte, teils hydroxylierte Fettsäuren vor.

D. GRÖGER, Halle/Saale: *Über die Biosynthese der Clavin-Alkaloide in saprophytischen Kulturen von *Claviceps purpurea*.*

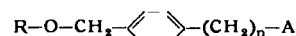
Der vermutete Einbau von Tryptophan bei der Biosynthese der Clavin-Alkaloide:

Anthransäure $\xrightarrow{\text{Serin}}$ Tryptophan \rightarrow Clavin-Alkaloid

konnte durch Zusatz von Tryptophan(β - ^{14}C) zu Oberflächenkulturen eines Clavin-Alkaloide produzierenden Mutterkorn-Stammes bewiesen werden. (Einbauraten bis zu 39 %). Das Tryptophan wird dabei decarboxyliert, was durch die niedrige Einbaurate des Carboxyl-markierten Tryptophans bewiesen wird (0,036 %). Die Höhe der Einbauraten kann durch Pyridoxalphosphat beeinflusst werden. Ob Acetat der gesuchte zweite Baustein des Ergolin-Systems ist und welche Rolle die Mevalonsäure bei der Synthese spielt, konnte noch nicht entschieden werden.

H. OELSCHLÄGER, Hamburg: *Über eine neue Klasse von lokalnästhesierenden Aminoäthern.*

Es wurden etwa 150 Verbindungen der allgemeinen Formel

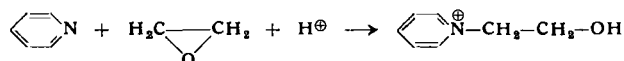


A = Aminrest; R = Alkyl oder Aryl; n = 1–4

synthetisiert. Der Aufbau gelang in vier Stufen: Phenylalkylalkohol \rightarrow Phenylalkylehlorid, Chloromethylierung \rightarrow p-Chlor-methyl-Verbindung, Verätherung, Umsatz an der $-(\text{CH}_2)_n-\text{Cl}$ -Seite mit Aminen oder Natriumsalzen von Mercaptanen und Thiophenolen. Besonders ausgeprägte Leitungs- und Oberflächenanästhesie bewirkt die Gruppe der N-[γ -(Aroxymethyl-phenyl)-propyl]-amine. Das Morpholin-Derivat übertraf als Leitungsanästhetikum das Procain mehrfach, ist aber nur etwa ein Drittel so toxisch. Votr. zeigte, daß für die Wirkung die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ ausschlaggebend ist.

H. J. ROTH, Würzburg: *Zur Reaktion der Pyridinbasen mit Äthylendioxyden.*

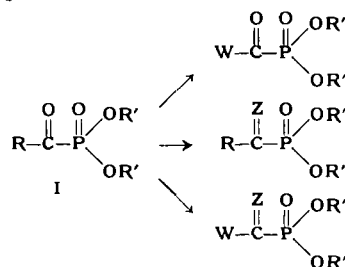
In saurem Milieu reagieren Pyridin und seine Homologe mit Äthylendioxyd in folgender Weise:



Voraussetzung für diesen Verlauf ist ein $\text{pH} < 7$. In alkalischer und neutraler Lösung, auch in Gegenwart von Wasser, entstehen intensiv farbige Lösungen. Die Farbigkeit beruht auf einem Gleichgewicht zwischen einem Ammonium-Alkoholat-Zwitterion mit einem Carbeniat-Zwitterion sowie einer bicyclischen Pseudobase. Bei in 4-Stellung substituierten Pyridin-Derivaten kann eine solche Pseudobase kristallin isoliert werden.

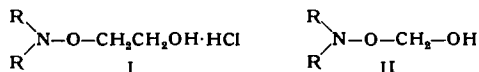
N. KREUTZKAMP, Marburg/L.: *Zur Kenntnis substituierter Phosphonsäure-ester.*

Votr. berichtete über Umsetzungen nukleophiler Verbindungen mit Acylphosphonestern (I). Da die Art der Übertragung wesentlich von der Struktur der Acylphosphonester abhängt, wurden auch Verbindungen untersucht, die sich formal von (I) durch Austausch des Alkyl- oder Aryl-Restes R durch eine andere funktionelle Gruppe W (z. B. $-\text{CN}$, $-\text{N} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \text{R} \end{array}$), durch Austausch des O-Atoms der Carbonyl-Gruppe durch eine andere doppelt gebundene Atomgruppe Z (z. B. $=\text{C} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \text{R} \end{array}$, $=\text{N}-\text{R}$) oder durch Ersatz beider (R und O) im gleichen Molekül ableiten.



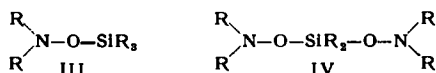
G. ZINNER, Marburg/L.: Darstellung und Reaktionen einiger O-Alkyl- und O-Acyl-Hydroxylamine.

Die Umsetzung von N-Dialkyl-hydroxylaminen mit genügend aktivierten Vinylgruppen liefert O-Alkyl-Derivate¹⁾. Bei der Reaktion mit Äthylenoxyd wurden Verbindungen des Typs I erhalten. Mit Formaldehyd bildeten sich die Hydrochloride der Struktur II.



Dagegen reagieren Monoalkylhydroxylamine mit Formaldehyd am N, mit aktivierten Vinylgruppen je nach Molverhältnis entweder nur am N oder am N und am O.

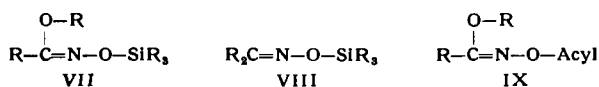
Bei der Umsetzung mit Chlorsilanen entstehen sowohl aus Dialkyl- als auch aus Monoalkyl-hydroxylaminen O-Silyl-Derivate (III und IV).



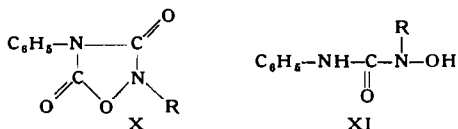
Die N-Monoalkyl-O-silyl-Verbindungen setzen sich mit Keten zu



Vum. Die Silyl-Gruppen lassen sich solvolytisch entfernen, auch bei VI bis VIII. Hydroxamsäure-ester reagieren mit SO₂ und geben



mit Acylierungsmitteln Verbindungen vom Typ IX. Diese spalten bei saurer Solvolyse Ester ab und oxydieren dabei anwesende Jodid-Ionen stöchiometrisch zu freiem Jod.



1,2,4-Oxadiazolidin-dione-(3,5) (X) wurden aus O-Anilino-formyl-carbhydroxamsäure-estern gewonnen. Das neue Ringsystem entsteht ebenfalls bei der Acylierung von XI mit Chlorameisensäureestern.

M. RINK, Bonn: Synthese von N-Heterocyclen mit Hydrazin und substituierten Hydrazinen.

10-Aza-chinolizidin (I) läßt sich aus Hydrazinhydrat und 1,4-Dibrombutan gewinnen²⁾:

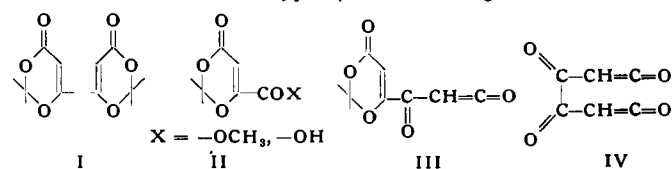


Mit 1,5-Dibrompentan entsteht N,N'-Dipiperidyl, welches sich zu Piperidin hydrierend spalten läßt. Die Kondensation von Piperylhydrazin mit 1,4-Dibrombutan ergab N-Pyrrolidyl-N'-piperidin. Bei der Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Formaldehyd entstanden Tetraformaltrisazin und Polymerisationsprodukte. Der Umsatz von Hydrazin-dicarbonsäureestern mit Formaldehyd dagegen führte zu 1,2,4,5-Tetracarbäthoxy-hexahydro-tetrazin; mit anderen Aldehyden entstanden entsprechend substituierte Derivate. Bei der Einwirkung von Carbonyl-Verbindungen auf Piperidazin (II) erhielt Votr. N,N,N',N'-Bis-cyclo-tetramethylen-1,2,4,5-hexahydro-tetrazin bzw. die 3,6-substituierten Derivate. N-Carbäthoxy-piperidazin ergab mit Carbonyl-Verbindungen Bis-(1,1'-carbäthoxy-2,2'-piperidazyl)-methan (bzw. am Methylen substituierte Derivate).

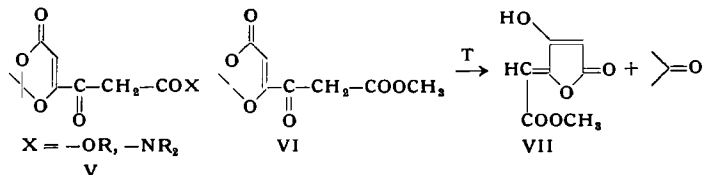
H.-D. STACHEL, Marburg/L.: Herstellung und Umsetzungen von „stabilisierten Keten“.

Aus Oxalylehlorid, Keten und Ketonen erhält man 6,6'-Bis-(2,2-dialkyl-4-oxo-1,3-dioxen) (I) neben den 4-Oxo-1,3-dioxen-6-carbonsäure-Derivaten (II). Die Reaktionen von I sind als Reaktionen der nichtisolierbaren Acylketene III und IV zu verstehen, die durch Verlust von einem bzw. zwei Molekülen Keton aus I entstehen. Mit Alkoholen oder Aminen erhält man aus intermediärem

Oxalylketen IV Ester bzw. Amide des β,γ-Dioxoadipinsäure, aus III Ester bzw. Amide des Typs V, die weiter umgesetzt werden

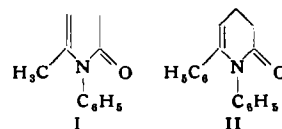


können. Ein Beispiel dafür ist die Pyrolyse von VI zu γ-Carbomethoxymethylen-tetronsäure (VII). Bei der Reaktion von I mit Carbodiimiden sowie Enaminen entstehen bis-heterocyclische Verbindungen.



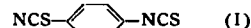
J. REISCH und K. E. SCHULTE, Münster/Westf.: Lactam-Bildung aus Alkensäureamiden (vorgetr. von J. Reisch).

Man erhält aus Pentin-4-säureanilid in Gegenwart von Alkali-alkoholat/Alkohol N-Phenyl-5-methyl-pyrrolon-(2) (I); im Gegensatz dazu entsteht unter gleichen Bedingungen aus dem 5-Phenyl-Derivat N-Phenyl-6-phenyl-3,4-dihydropyridon-(2) (II). Abweichendes Verhalten wurde bei α-propargyl-substituierten Verbindungen beobachtet. So liefert α-Propargyl-pentin-4-säure-amid kein Pyrrolon, sondern m-Toluylsäureamid. Substituenten am Stickstoff können ebenfalls das Reaktionsverhalten beeinflussen.



D. GÖCKERITZ und R. POHLOUDEK-FABINI, Greifswald: Über 4-(4-Rhodanphenyl)-thiosemicarbazid und einige 4-(4-Rhodanphenyl)-thiosemicarbazone.

p-Rhodan-anilin, das man nach der Kaufmann-Methode erhält, ließ sich mit Thiophosgen im Überschuß zu p-Rhodan-phenylsenfö (I) umsetzen:



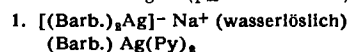
Mit Hydrazinhydrat lieferte diese Verbindung p-Rhodan-phenylthiosemicarbazid, welches sich mit Carbonyl-Verbindungen zu entsprechenden Thiosemicarbazonen umsetzen läßt. Aus p-Rhodan-anilin und p-Rhodan-phenylsenfö entsteht N,N'-Bis-(p-rhodanphenyl)-thioharnstoff.

K. SCHRIEVER, München: Zum Mechanismus der Bildung von Polymolybdänsäure-Komplexen.

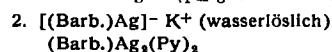
Die Bildung von Dodekamolybdato-phosphorsäure aus Hexamolybdänsäure- und Phosphorsäure-Ionen ist bei einem pH von 5,5 nachweisbar. Nach Zugabe von Reduktionsmitteln wird schon bei pH 3,5 die volle Menge an Phosphormolybdänblau erhalten, obwohl das Bildungsmaximum der Dodekamolybdato-phosphorsäure in stärker saurem Gebiet liegt. Durch Herausnahme von Phosphormolybdänblau aus dem Gleichgewicht wird dieses zu Gunsten der Dodekamolybdato-phosphorsäure verschoben. Die sich in diesen Bereichen ebenfalls bildende, reduzierbare Dodekamolybdänsäure wird bereits bei einem pH Wert, bei dem die Dodekamolybdänsäure noch beständig ist, zu niedermolekularen Teilchen abgebaut.

W. FÜRST, Jena: Untersuchungen über die Silber-Verbindungen der Barbitursäure-Derivate.

Ausgehend von der Budde-Titration von Barbitursäuren (Silbernitrat in alkalischer Lösung) wurden die dabei entstehenden Komplexe erneut untersucht. Dabei konnten folgende Alkalisalz- bzw. Pyridinanlagerungs-Komplexe kristallisiert erhalten werden: in schwach alkalischen Lösungen (pH kleiner als 9,5):



in stärker alkalischen Lösungen (pH größer als 11):



N-substituierte Barbitursäure-Derivate bilden nur Komplexe vom Typ 1. Die Pyridin-Anlagerungsverbindungen sind schwerlöslich und eignen sich zur quantitativen Abscheidung und Bestimmung von N-substituierten und nicht N-substituierten Barbitursäuren mit Hilfe einer Silber-Bestimmung des Niederschlags. [VB 255]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 71, 311 [1959].

²⁾ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 292/64, 225 [1959].

Therapie-Kongreß und Heilmittelausstellung

30. August bis 5. September 1959 in Karlsruhe

Die Vorträge des 11. Therapiekongresses in Karlsruhe dienten vorwiegend der Fortbildung der praktischen Ärzte. Wenn somit die meisten Vorträge lediglich das vorhandene Wissen ergänzten und vertieften, so kamen doch auch verschiedene neue Gesichtspunkte für die Diagnostik und das ärztliche Vorgehen zur Sprache. So wies E. Pfeiffer auf die Notwendigkeit hin, vor einer oft ungerechtfertigten Hormon-Therapie sich erst einmal über die Situation des Hormonhaushaltes zu informieren. Eine einfache Hormonbestimmung (Blutspiegel und Ausscheidung) in der Ruhe ist in den meisten Fällen unzureichend. Oft ist es vielmehr notwendig, innersekretorische Drüsen zu maximaler Funktion anzuregen und so ihre Funktionsreserven zu erfassen. Septische Erkrankungen, über deren chemotherapeutische Behandlung P. Christ berichtete, haben durch die Anwendung von Antibiotica viel von ihrem früheren Schrecken verloren. Die zunehmende Resistenz vor allem von Staphylococcen und Streptococcen gegenüber Penicillin macht oft Tagesdosen an Penicillin bis zu 40 Millionen Einheiten oder den Übergang zu anderen Antibiotica notwendig.

Über das Rheuma-Problem wurde von E. Martin, H.-K. von Rechenberg und A. Walser berichtet. Statistiken der ganzen Welt haben übereinstimmend ergeben, daß etwa 1 % der Bevölkerung an chronisch entzündlicher Polyarthrit erkrankt ist. Die Polyarthrit darf nicht als isolierte Erkrankung der Gelenke angesehen werden, vielmehr ist das ganze Bindegewebe immer mehr oder weniger mitbeteiligt. Charakteristisch ist eine meist zu beobachtende Dysproteinämie mit einer Vermehrung der α_2 - und γ -Globuline und die fast immer zu beobachtende beschleunigte Blutsenkung. Für die Therapie rheumatischer Erkrankungen kommen neben Steroiden, Pyrazolen und Salicylaten Antimalariamittel und organische Goldverbindungen in Frage. Als zurzeit stärkstes Steroidpräparat muß Dexamethason (s. unten) gelten, von dem 0,8 mg der Wirkung von 25 mg Cortison entsprechen. Kennzeichnend für die Problematik der Rheumatherapie ist die Beobachtung, daß eine reine Placebobehandlung bis zu 70 % Erfolg haben kann. Der anfänglichen Begeisterung der Corticoid-Behandlung ist inzwischen eine ziemliche Ernüchterung gefolgt. Vor allem, weil die Wirksamkeit aller zu dieser Gruppe gehörenden Präparate mit der Zeit nachläßt. Auch bei den neuen Präparaten, denen vor allem kleinere Nebenwirkungen nachgerühmt werden, wurde im Grunde nicht die Wirksamkeit als solche, sondern nur die Dosierung geändert.

Auf die Gefahren bei Anwendung der als Tranquilizer oder Ataractica bezeichneten Neurodrogen wies F. Laubenthal hin. Diese Präparate sind keine „Glückspillen“, wie dies oft behauptet wird. Unter dem Einfluß von Meprobramat geht zwar die Furcht und Sorge weitgehend verloren. Gleichzeitig kommt es aber zu einer dem Alkohol-Rausch vergleichbaren Enthemmung. Der unter dem Einfluß von Meprobramat stehende Kraftfahrer stellt für den Verkehr eine ebensolche Gefährdung dar, wie einer, der unter Alkoholeinfluß steht. Hinzu kommt noch, daß unter Meprobramat die Alkoholtoleranz wesentlich erniedrigt ist. Es wird gefordert, daß alle Medikamente, die wie Meprobramat eine Alkohol-Potenzierung zur Folge haben, von der herstellenden Industrie entspr. deklariert werden.

Mit den medikamentösen Möglichkeiten einer Schmerz-Bekämpfung beschäftigt sich O. Schaumann. Die easterbenswerte Schmerz-Bekämpfung ist in allen Fällen die Beseitigung der Schmerzursache. So ist die Verbesserung der Sauerstoff-Versorgung beim Herzschmerz der Angina pectoris zugleich eine Schmerz-Bekämpfung. Ebenso können Spasmolytica beim Kolikschmerz infolge Zusammenziehung von Hohlorganen des Bauchraumes als Schmerz-ärzneien wirksam sein. Morphin und seine Derivate sowie die neueren morphin-ähnlich wirkenden Verbindungen wirken nicht auf den Schmerz als solchen, sondern sie erzeugen vielmehr eine „Seelenblindheit“ gegenüber dem Schmerz. Damit führen sie nicht zur Analgesie, sondern zur „Analognosie“, d. h. zur Unterdrückung der gnostischen seelischen Verarbeitung des Schmerzes.

Die Hypotonie war das Thema, mit dem sich F. Delius kritisch befaßte. Eine Hypotonie wird oft erst dann für den Patienten zur „Krankheit“, wenn er seine Blutdruckwerte erfährt. Für die Behandlung ist vielfach die Regelung des Tagesablaufes und der zur rechten Zeit getrunkenen Kaffee wichtiger, als eine in ihrem Wert oft überschätzte medikamentöse Therapie. Untersuchungen von A. Bernsmeier am gesunden wie am kranken Menschen zeigten, daß alle Medikamente, denen auf Grund ihrer Wirkung in der Körperperipherie eine Steigerung der Hirndurchblutung nachgerühmt wird, diese praktisch nicht beeinflussen. Eine wirkliche Durchblutungssteigerung des Gehirns kann nach seinen Untersuchungen nur durch Kohlensäure-Atmung, Azidose oder Sauerstoff-Mangel, d. h. Methoden, die in diesem Zusammenhang praktisch nicht in Frage kommen, erreicht werden. Die Behandlung cerebraler

Ischämien muß nach seiner Ansicht im wesentlichen in einer Normalisierung des Gesamtkreislaufes und in einer Verhinderung von Hirngefäßthrombosen durch Anticoagulantien bestehen.

„Für die Praxis wichtige Gesichtspunkte bei der Behandlung von Hautkrankheiten“ war ein Hauptthema der Therapiewoche. Im Rahmen der Vorträge über Haarausfall referierte M. et Tawil (Ägypten) über die Indikation (und eigene Erfahrungen) einer Anwendung von *Ammi majus*, einer in Ägypten wild wachsenden Pflanze, bei *Alopecia areata* und Leukodermien (Vitiligo, Pigmentmangel). Die bisher aus der Pflanze isolierten drei Fraktionen zeigten guten therapeutischen Effekt; Voraussetzung ist jedoch die langfristige Applikation, kombiniert mit UV-, bzw. Sonnenbestrahlung (Erythem-Dosen). Körper- und Gesichtsherde sprechen bei Leukodermie besser an als Herde an Händen und Füßen.

Ein weiterer Vortrag behandelte die Allgemeinheit bei Xanthomatosen (Hautgeschwülsten), die häufig nur einen rein lokalen Vorgang darstellen ohne Erhöhung der Blutspiegelwerte und als Xanthomkrankheit nur bei allgemeiner Fettstoffwechselstörung anzusprechen seien. Bei der primären Hypercholesterinämie mit normaler Neutralfett-Konzentration und unregelmäßig dominanter Vererbung sei die Therapie sehr schwierig durch die häufige Vermehrung der endogenen Cholesterin-Synthese. Das Therapieschema der Atherosklerose könne nicht angewandt werden, die Rolle der essentiellen Fettsäuren und deren Effekt sei noch ungeklärt. Eine Vermehrung der Neutralfette ist obligatorisch bei der idiopathischen Hyperlipämie mit rezessiver Vererbung und einer häufig gleichzeitig feststellbaren Blutzuckererhöhung. Therapeutisch ist hier eine extreme Drosselung der Fettsäurezufuhr zu fordern, Leinöl und Sonnenblumenöl können bis 100 g/Tag gegeben werden. Bei schweren Fällen ist Heparin über lange Zeit zu verabreichen.

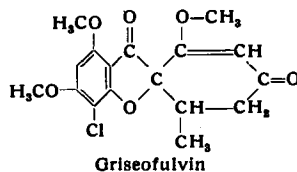
Arsen kann nach der Ansicht eines Referenten im Hinblick auf die bekannten Spätschäden der Arsenotherapie (z. B. im Bereich der Haut der Melanodermie (Pigmentierung) als Vorstufe der Basaliom-, Carcinom- und Sarkomentstehung oder der Malignom-Entwicklungen der Leber, des Magen-Darms, Bronchialsystems), heute vielleicht noch bei der *Mykosis fungoides* wegen seiner hier retardierenden Wirkung indiziert erscheinen, müsse für alle anderen Indikationen jedoch wegen der Spätschäden abgelehnt werden. In der Diskussion wandte sich H. A. Gottron gegen diese krasse Verurteilung der Arsenbehandlung.

Ausführlich wurde über die Indikation zu differenten Behandlungsmaßnahmen bei der Kontaktdermatitis gesprochen und die wirksamste Maßnahme in Erkennung und Ausschaltung der Noxe gesehen. Zu diesem Zweck wird vor allem eine gründliche Anamnese mit Erfassung des gesamten Milieus des Patienten gefordert und auf die Notwendigkeit von Epikutantests zur Diagnostik hingewiesen. Als Schutzmaßnahme wird die Siliconisierung der Hautoberfläche, am geeignetsten durch Silicon-Spray, empfohlen.

Ausführlich wurde über die Indikationen der Vitamin-E-Behandlung in der Dermatologie referiert. Dieses Vitamin empfiehlt sich in hohen Dosen bei der Dupuytren'schen Kontraktur (Finger in Beugstellung), bei der Vorbehandlung der Induration Penis plastica (Verkrümmung) (zwei bis drei Monate vor Behandlung) vor der Röntgenbestrahlung, unterstützend auch beim Keloid (geschwulstartige Hautverdickung) usw. Es hilft bei der Besserung mancher Fertilitätsstörungen, vor allem auch hormonsparend. Für die Vitamin-E-Dosierung der Spermiogenese gilt: je geringgradiger die Spermiogenesestörung, desto höher die Vitamin-E-Dosierung. Empfohlen werden bei geringgradigen Störungen 100 mg/Tag, bei mittelgradigen 20 mg und bei Hochgradigen nicht über 10 mg täglich. Für die Behandlung mit ACTH, Glucocorticoiden und Resochin in der Dermatologie wird eine strenge Indikationsstellung gefordert. Triamcinolon erscheint besonders wirkungsvoll bei der Psoriasisbehandlung und erfolgreicher bei Pyknikern, Prednisolon dagegen geeigneter bei Leptosomen. Eine Kombination von desinfizierenden, antibiotischen Mitteln und Corticoiden bewährt sich häufig bei der Behandlung chronischer Ekzeme.

Heilmittelausstellung

Als peroral anwendbares Antimykotikum, das vor allem für die Behandlung lokal schwer zugänglicher Hautpilzkrankungen dienen soll, wurde Griseofulvin von den Farbwerken Hoechst unter dem Namen Likuden® und von den ICI in Deutschland vertreten durch die Rheinchemie unter dem Namen Fulcin® angeboten. Das Präparat soll eine erfolgreiche Behandlung z. B. von Onychomykosen ohne die hierbei sonst übliche Nagelextraktion ermöglichen.



Als weiteres Präparat in der Reihe der lang wirksamen Sulfonamide brachte Hoffmann LaRoche 2.4-Dimethoxy-6-sulfanil-amido-1.3-diazin unter dem Handelsnamen Madribon®. Das Präparat soll eine Sulfonamid-Therapie durch 1 Tabl/24 h erlauben. Unter den Bezeichnungen Fortecortin® (Merck, Darmstadt) und Decadron® (Pharma-Stern Hamburg) wird Dekamethason (16- α -Methyl-9- α -fluor-prednisolon) gebracht. Das Präparat soll 4 bis 7-mal stärker als Prednisolon wirken. 4-Chlor-testosteronacetat wird unter dem Namen Steranabol® von der Deutschen Farmitalia als stark wirksames Roburans bei gleichzeitig geringer androgener Wirkung angeboten. Auf dem Gebiet der quecksilber-freien Diuretica bringen Pharma-Stern unter dem Namen Dichlotride® und Ciba unter dem Namen Esidrix® 6-Chlor-7-sulfamyl-3.4-dihydro-1.2.4-benzothiadiazin-1.1-dioxyd. Das Präparat soll 7 bis 12 mal wirksamer sein, als die im letzten Jahre neu herausgekommene nicht hydrierte Form, γ -Phenyl-propyl-carbammat, das unter dem

Namen® Gammaquil von Siegfried angeboten wird, soll muskuläre und psychische Spannungszustände lösen. Es soll nicht nur Myalgien jeder Genese günstig beeinflussen, sondern darüber hinaus auch noch zu einer „ausgeglichenen und unerschütterlichen psychischen Stimmungslage“ führen. Ein sich vom Chlorpromazin ableitendes neues Phenothiazin-Derivat ist N-(3'-Dimethylamino)-propyl-3-trifluormethyl-phenothiazin, das als parenteral wirksames Antiemeticum von Squibb unter dem Namen Psyquil® empfohlen wird.

Tradon® ist ein Psychostimulans von Beiersdorf (5-Phenyl-2-imino-4-oxo-oxazolidin). Es soll bei Ermüdungs- und Erschöpfungszuständen wirksam sein. Ein peroral anwendbares Gallenkontrastmittel ist Biloptin®, Na-Salz der β -(3-Dimethylamino-methylen-amino-2.4.6-trijodphenyl)-propionsäure (Schering). Thioct-säure wird von Homburg zur Behandlung von Leber-parenchym-schäden unter dem Namen Thioctacid® angeboten. [VB 254]

Rundschau

Die Rotation der NH_4 -Ionen in Ammonium-Salzen und eingeschlossener Moleküle in Einschlussverbindungen untersuchten L. A. K. Staveley und N. G. Parsonage. Für die Temperaturabhängigkeit des Rotationsanteils der Molwärme, $C_{p,\text{rot}}$, sind drei Fälle möglich: 1. bei gehinderter Rotation, d. h. wenn eine genügend hohe Energieschwelle besteht, wächst $C_{p,\text{rot}}$ mit steigender Temperatur bis zu einem Grenzwert von $3R$ an. 2. Bei freier Rotation (niedriger Energieschwelle) ist $C_{p,\text{rot}} = \frac{3}{2}R$. 3. Bei Energieschwellen mittlerer Höhe steigt $C_{p,\text{rot}}$ zunächst mit der Temperatur an, um später auf einen Grenzwert von $\frac{3}{2}R$ abzusinken. Messungen an komplexen Ammonium-Salzen zeigten, daß $\text{NH}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ein Beispiel für Fall 1., $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ bzw. $(\text{NH}_4)_2[\text{SnBr}_6]$ dagegen Beispiele für 3. sind. — Während der Schwingungsanteil der Molwärme bei den NH_4 -Salzen durch Vergleich mit den entspr. isomorphen Rb-Salzen leicht zu eliminieren war, mußte der Schwingungsanteil bei den Einschluss-Verbindungen auf Grund einer statistischen Theorie von van der Waals berechnet werden. Die Theorie ließ sich jedoch an Hand der Argon-Hydrochinon-Einschlussverbindung prüfen und erwies sich als richtig. Für die Methan-Hydrochinon-Einschlussverbindung ergibt sich auf dieser Grundlage aus den gemessenen C_p -Werten oberhalb 150°K $C_{p,\text{rot}} = \frac{3}{2}R \pm 0,3 \text{ cal/Grad-Mol}$, d. h. diese Verbindung ist ein Beispiel für 2. (Symp. Thermodynamik, Fritzens-Wattens/Österreich 1959). — Ko. (Rd 927)

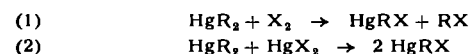
Die Bildungswärme von Koordinationsverbindungen des Bors, Aluminiums und Galliums bestimmten N. N. Greenwood und P. G. Perkins durch direkte Reaktions-Calorimetrie sowie durch Gleichgewichts-Dampfdruck-Messungen. GaCl_3 bildet mit PCl_3 , AsCl_3 und CH_3COCl Komplexe geringer Stabilität; dementsprechend sind die Bildungswärmen niedrig. Mit sauerstoff-haltigen Donator-Molekülen entstehen stabilere Komplexe (z. B. $\text{GaCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: 9,34 kcal/Mol; $\text{GaCl}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$: 15,3 kcal/Mol), während stickstoff-haltige Liganden (Pyridin, Piperidin) am stärksten gebunden werden. Eine ähnliche Abstufung zeigen BCl_3 -Komplexe, doch sind die Bildungswärmen beträchtlich höher als bei den entsprechenden Ga-Verbindungen. Übereinstimmend mit Beobachtungen von Brown und Holmes ergaben die calorimetrischen Messungen für die Acceptorstärke die Reihenfolge $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$; offenbar können die leeren p_π -Orbitale des Acceptor-Atoms durch p_π -Elektronen des Fluors besser aufgefüllt werden als im Falle des Cl bzw. Br, so daß also BF_3 ein schlechterer Acceptor ist als BCl_3 . (Symp. Thermodynamik, Fritzens-Wattens/Österreich 1959). — Ko. (Rd 924)

®Polythene-Kapseln als Ampullen bei der calorimetrischen Verbrennung flüchtiger oder luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen empfehlen H. Mackle und R. G. Mayrick. Derartige Kapseln lassen sich infolge der guten Bearbeitbarkeit leicht selbst anfertigen und vermeiden eine Reihe der Nachteile, die Glas-Ampullen anhaften. Insbesondere garantieren sie die vollständige Verbrennung der Substanz. Die Verbrennungswärme von ®Polythene wurde zu $11,106 \pm 0,004 \text{ kcal/g}$ bestimmt. (Symp. Thermodynamik, Fritzens-Wattens/Österreich 1959). — Ko. (Rd 925)

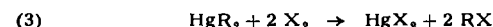
Das Vergiften von Phosphoren als Grundlage analytischer Verfahren beschreiben A. Bradley und N. V. Sutton. Behandelt man Cadmiumsulfid-Phosphore mit wäßrigen Metallsalzlösungen von pH 2 bis 6, die Kupfer-, Silber-, Quecksilber- oder Platinsalze enthalten, so wird die Leuchtintensität dieser Phosphore bei einer späteren Bestrahlung verringert. Blei-, Eisen-, Nickel-, Zinn- und Zinksalze sind ohne Einfluß. Für eine gegebene Menge des Phosphors ist das Ausmaß der Phosphoreszenzschwächung dem Logarithmus der Menge des vergiftenden Metalles proportional. Als

Grund der Erscheinung ist ein Fällungsaustausch zwischen Cadmium und denjenigen Elementen anzunehmen, deren Sulfide schwerer löslich sind als CdS. Das z. B. oberflächlich gebildete Kupfersulfid absorbiert dann das Phosphoreszenzlicht in einem seiner Menge und Schichtdicke entsprechenden Ausmaß. Die Empfindlichkeit des Verfahrens ist weitgehend von spezifischen Eigenschaften des verwendeten Phosphors und den Arbeitsbedingungen abhängig. Verff. arbeiten mit $1-50 \mu\text{g Cu}$, bzw. bis zu $100 \mu\text{g}$ der anderen genannten Metalle in $10-15 \text{ ml}$ Lösung mit $200 \text{ mg CdS-Phosphor}$ je Versuch. Zur Phosphoreszenzanregung verwenden sie die von einem 50 mc starken $^{90}\text{Sr}(\text{Y})$ -Präparat ausgehende Strahlung, da diese bei geringerem experimentellen Aufwand besser konstant ist, als UV-Licht oder Röntgenstrahlung. (Analytic. Chem. 31, 1554 [1959]). — Bd. (Rd 972)

Die Bildungswärme metallorganischer Verbindungen bestimmte H. A. Skinner. Messungen der Verbrennungswärme solcher Substanzen sind häufig nicht sehr zuverlässig; daher wurden die Reaktionswärmen anderer Reaktionstypen gemessen: 1. Hydrolysen mit Wasser oder verd. Säuren (CdR_2 , ZnR_2 ; $R = \text{CH}_3$, C_2H_5). 2. Halogenierungsreaktionen, z. B. Jodierung von $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$; Jodierungen und Bromierungen von Quecksilberalkylen konnten über die Reaktionspaare



zur Bestimmung der Reaktionswärme der Total-Halogenierung



ausgenutzt werden. 3. Addition von Diboran an Olefine; da die Bildungswärme der Ausgangsprodukte bekannt ist, läßt sich durch Messung der Additionswärme die Bildungswärme der Additionsprodukte berechnen. Für die Addition von B_2H_6 (Gas) an Hexen-(1) (Diglycol-dimethyläther-Lösg.) ergab sich $\Delta H = -134 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol}$. (Symp. Thermodynamik, Fritzens-Wattens/Österreich 1959). — Ko. (Rd 928)

Borophosphid erhielt R. C. Vickery durch thermische Zersetzung der $\text{BCl}_3\text{—PCl}_5$ -Additionsverbindung. $\text{BCl}_3\text{·PCl}_5$ wurde im Bombenrohr auf 300°C erhitzt und lieferte kubisches BP neben Cl_2 . In besserer Ausbeute erhält man ein zwischen den Grenzen BP und B_2P_3 schwankendes Produkt, indem man $\text{BCl}_3\text{·PH}_3$ oder $\text{BBr}_3\text{·PH}_3$ im Vakuum erhitzt. Mit NH_3/N_2 läßt sich Borophosphid bei 800°C in kubisches Bornitrid BN überführen. (Nature [London] 184, 268 [1959]). — Ko. (Rd 933)

Niob und Tantal lassen sich nach A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee mit Hilfe von Phenylarsonsäure trennen. Ta fällt in Gegenwart von Ammonium-oxalat aus schwefelsaurer Lösung im Konzentrationsbereich zwischen 10 % H_2SO_4 bis pH 5,8, während Nb erst ab pH 4,0 auszufallen beginnt und bei pH 4,8 quantitativ gefällt ist. Ein großer Überschuß an Ammoniumoxalat stört. Die meisten der bei der Ta-Fällung störenden Kationen lassen sich durch Komplexon III in Lösung halten. (Analyt. Chim. Acta 21, 330 [1959]). — Ko. (Rd 930)

Die katalysierte Herstellung von Säurechloriden mit SOCl_2 als Chlorierungsmittel beschreiben H. H. Bosshard, R. Mory, Maz Schmid und H. Zollinger. Sulfonsäurechloride lassen sich durch einfache Reaktion mit SOCl_2 nicht darstellen. Ebenso versagt das Verfahren bei in p-Stellung negativ substituierten Benzoesäuren. Es wurde nun gefunden, daß sich diese Säurechloride auch mit