

**Granit enthält freies  $\text{NH}_3$** , das im Silicat-Gitter der Minerale eingeschlossen ist, so daß es sich mit KOH nicht nachweisen läßt. Kocht man dagegen gepulvertes Gestein mit 7,5 n HF und 1 n HCl, so wird das Silicat-Gitter zerstört, das vorher eingeschlossene  $\text{NH}_3$  als Ammonium-halogenid gebunden und damit bestimmbar. F. J. Stevenson fand, daß  $1/4$  bis  $1/2$  des gesamten N-Gehaltes von Granit-Proben als freies  $\text{NH}_3$  vorliegt. Man darf annehmen, daß es bereits bei der Bildung des Gesteins als  $\text{NH}_3$  eingeschlossen wurde, was die Hypothese bestätigen würde, daß die Uratmosphäre der Erde  $\text{NH}_3$  enthielt. (Science [Washington] 130, 221 [1959]). —Hg. (Rd 942)

**Geringste Spuren von Silberjodid** bestimmte R. L. Koenig mit Hilfe des Elektronenmikroskopes. AgJ im Probenmaterial (aus Versuchen zur Regenkontrolle) wurde auf Objektblenden (Netze) niedergeschlagen, eingetrocknet und mit photographischem Entwickler reduziert. Bei wasserlöslichem Material wurde zur Fixierung beschattet. Die durch den Reduktionsprozeß gebildeten Silberteilchen zeigen elektronenmikroskopisch eine charakteristische Fadenform. Nach Aufstellung einer Eichkurve konnten  $10^{-13}$  bis  $10^{-17}$  g Silberjodid erfaßt werden. (Analytic. Chem. 31, 1732 [1959]). —Se. (Rd 922)

**Die Bestimmung des Bor-Gehaltes von Gläsern** mit 0,2–30 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  kann nach J. P. Williams, E. E. Campbell und T. S. Magliocca im Anschluß an eine pyrohydrolytische Zersetzung der Probe vorgenommen werden. Hierzu wird die gepulverte Probe mit  $\text{U}_3\text{O}_8$  und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (für gewöhnliche Gläser) bzw. mit  $\text{U}_3\text{O}_8$  und einem Cr–Mg–Oxyd-Gemisch (für Bleigläser) versetzt und in einem Schiffehen aus Sinterkorund, das mit Platin ausgefüllt ist, in einem Platinrohr auf 1300–1350 °C erhitzt. Über das geschmolzene Analysengut leitet man überhitzten Wasserdampf, der das in der Probe enthaltene  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit fortführt und der anschließend kondensiert wird. Man fängt 5 mal je 100 ml Destillat auf und titriert darin Borsäure nach bekannten Verfahren. Die Bestimmung dauert etwa 90 min. Das Verfahren ist auf Gläser verschiedenartiger Zusammensetzung anwendbar, versagt jedoch, wenn die Probe mehr als 10 % Pb, 5 % Zn oder 1 % Phosphoroxyd enthält. (Analytic. Chem. 31, 1560 [1959]). —Bd. (Rd 970)

**Freie Säure in Gegenwart hydrolysierbarer Kationen** läßt sich durch thermometrische Ermittlung des Äquivalenzpunktes bestimmen, wie F. J. Miller und P. F. Thomason angegeben. Hierzu läßt man eingestellte Lauge stetig und mit konstanter Geschwindigkeit, durch einen Synchronmotor gesteuert, zu der in einem Dewar-Gefäß befindlichen Probelösung fließen. Dabei verfolgt man in der stets lebhaft gerührten Lösung die Temperaturänderung als Funktion der zugegebenen Lauge unter Verwendung eines Thermistors, der die jeweilige Temperatur mit einer Anzeigeverzögerung von < 1 Sekunde mißt und auf einen Schreiber gibt. Im Lauf der Titration wird zunächst die „freie“ Säure neutralisiert, dann folgt die Hydrolyse des bzw. der anwesenden Kationen. Entsprechend dem Unterschied zwischen der Neutralisationswärme einer starken Säure und der Reaktionswärme für die Hydrolyse eines Kations wird, solange „freie Säure“ titriert wird, je Volumeneinheit zugesetzter Lauge eine größere Wärmemenge umgesetzt, als nachher. Man erhält als Titrationskurve theoretisch zwei Gerade, die sich im Äquivalenzpunkt der „freien Säure“ schneiden, praktisch einen Kurvenzug mit zwei geradlinigen Ästen, deren Verlängerungen sich im Äquivalenzpunkt schneiden. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 1–0,01 Milliäquivalent „freie Säure“ mit einem relativen Fehler von 1 bis 5 %. (Analytic. Chem. 31, 1498 [1959]). —Bd. (Rd 971)

**Den Einfluß der Vorbehandlung einiger Gläser und Silicate mit Gasen** auf deren Adsorptionskapazität und Reaktivität hat J. A. Hedvall geprüft. Die Silicate wurden, fein pulverisiert, bei 600 °C und 900 °C 2 h mit  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{SO}_2/\text{Luft}$  bzw.  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  behandelt und z.T. mit  $\text{N}_2$  nachgespült. Dann wurde mit einem Metalloxyd ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$ ) in verschiedenen Verhältnissen vermischt und bei 700, 800, 900 und 1000 °C die Reaktivität festgestellt. Diese ist bei den bei 900 °C vorbehandelten Proben größer als bei den 600 °C-Präparaten.  $\text{O}_2$  aktiviert am meisten, Luft,  $\text{SO}_2$  und  $\text{N}_2$  etwas weniger (alle drei gleich stark), während  $\text{SO}_3$  und  $\text{SO}_2/\text{O}_2$ -Gemische Adsorption und Reaktivität verringern. Besondere Bedeutung kommt den Übergangsintervallen zu, da hier der Glaszustand durch Umwandlungen des Kristallgitters besonders reaktiv ist. (Trans. Chalmers Univ., Gothenburg, Nr. 207 [1959]). —Gä. (Rd 951)

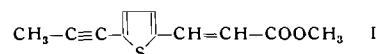
**Über einen polymeren Phosphorwasserstoff ( $\text{PH}_x$ )** berichten E. Wiberg und G. Müller-Schiedmayer. Die bemerkenswert stabile Verbindung entsteht bei der Reduktion von  $\text{PX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit Metallhydriden in Äther neben  $\text{PH}_3$ . Ihre Bildung wird begünstigt durch a) möglichst hohe Reaktionstemperatur, b) geringe Elektronegativität des Liganden X und c) niedrige Hydrier-Geschwindigkeit des Reduktionsmittels. Infolgedessen ist die Reduktion von  $\text{PBr}_3$  mit LiH bei etwa 0 °C besonders günstig und liefert nahezu quantitative Ausbeute an  $(\text{PH})_x$ . Die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung besitzt vermutlich Kettenstruktur. Bei etwa 400 °C disproportioniert sie in weißen Phosphor und  $\text{PH}_3$ ; bei niedrigeren Pyrolyse-Temperaturen lassen sich orange-gelbe bis rote Zwischenprodukte der Zusammensetzung  $\text{P}_n\text{H}$  ( $n \geq 2$ ) fassen. (Chem. Ber. 92, 2372 [1959]). —Ko. (Rd 40)

**Zur katalytischen Dampfphasen-Oxydation von Alkylbenzolen mit Schwefeldioxyd** als Oxydationsmittel.  $\text{SO}_2$ , das bisher als Inhibitor für „heiße“ Stellen im Katalysatorbett (Vanadinoxyd auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verwendet wurde, wirkt, wenn es mit Toluol allein gemischt wird, bei 410 °C (optimal) als sehr gutes Oxydationsmittel. Es entsteht ausschließlich Benzoesäure, während bekanntlich mit Luft als Oxydationsmittel z.T. auch der Benzolkern ( $\rightarrow$  Maleinsäure) angegriffen wird. Auch andere Alkylbenzole (z. B. m- und p-Xylole) werden mit guten Ausbeuten zu den entspr. Dicarbonsäuren oxydiert. Bei der  $\text{SO}_2$ -Oxydation von Alkylbenzolen finden im Katalysatorbett keine lokalen Überhitzungen mehr statt. Als Verdünnungsmittel kann im Falle von Toluol der Kohlenwasserstoff selbst oder  $\text{N}_2$  verwendet werden, während bei Dialkylbenzolen  $\text{N}_2$  zu Verkokungserscheinungen im Katalysatorbett führt und ein Überschuß an Kohlenwasserstoff die Ausbeute stark verringert. (Chem. Engng. News 37, Nr. 38, S. 36 [1959]). —Gä. (Rd 950)

**Eine neue Methode zur Fraktionierung von Schlangengiften durch Gel-Filtration** mit Stärke- oder Dextran-Gel haben J. Porath und W. Björk ausgearbeitet. Als Seren wurden die Gifte der Cobra und Klapperschlange verwendet. Stärke-Gel (Wasseraufnahme 5,1 g/g) und Dextran-Gel (Wasseraufnahme 8 g/g) wurden mit einer Puffer-Lösung von Tris-(hydroxymethyl)aminomethanhydrochlorid angequollen und in eine Chromatographiersäule (1,9x21 cm) eingefüllt. Die Seren wurden im Puffersystem ( $\text{pH}$  7,6) gelöst, dann wurde wie üblich chromatographiert. Eluiert wurde mit dem gleichen Puffer. Phosphodiesterase, 5'-Nucleotidase, Lecithinase A, L-Aminosäureoxydase und Acetyl-cholinesterase wurden nach bekannten Methoden bestimmt. (Acta chem. scand. 13, 1256 [1959]). —Gä. (Rd 958)

**Bis-triphenyl-cyclopropenyl (I)** läßt sich nach R. Breslow und F. Gal aus sym-Triphenyl-cyclopropenyl-bromid mit Zinkstaub darstellen. I ist unerwartet stabil und zeigt keine Dissoziation in das reaktionsfähige sym-Triphenyl-cyclopropenyl-Radikal. Sauerstoff, Jod oder Kaliumpermanganat-Lösung lösen keine Reaktion aus. Erhitzen zum Schmelzen wandelt I rasch und quantitativ in Hexaphenylbenzol um. (J. Amer. Chem. Soc. 81, 4747 [1959]). —Se. (Rd 923)

**cis-β(5-Propinyl-2-thienyl)-acrylsäuremethylester, I**, ein Acetylen-thiophen-Derivat, wurde von E. Suddal und N. A. Sørensen als Naturstoff (in *Chrysanthemum vulgare* Bernh.) identifiziert. I kristallisiert aus dem flüchtigen Öl, das durch Wasserdampfdestillation der Pflanzenwurzeln erhalten wird, bei –10 °C aus; es bildet – durch Chromatographie über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gereinigt – farblose Prismen vom Fp 101 °C (aus Hexan). Die Identifizierung gelang durch IR-Spektrum, Verseifung und Abbaureaktionen sowie durch (Par-

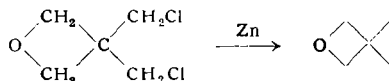


tial-)Synthese. Bei Bestrahlung wird aus der cis-Form die trans-Form gebildet (Fp 76 °C), die ebenfalls in den flüchtigen Ölen gefunden wurde. (Acta chem. scand. 13, 1185 [1959]). —Gä. (Rd 957)

**Die Stabilität fluor-haltiger Polymere gegen Amine** wurde von M. I. Bro untersucht. Angeregt wurden diese Studien durch die Beobachtung, daß geringe Mengen Fluorkohlenwasserstoff-Verunreinigungen durch Behandeln mit Aminen aus flüssigen Perfluorkohlenstoff-Verbindungen entfernt werden können. Es wurden eine Anzahl von fluor-haltigen Polymeren und Copolymeren in Gegenwart von n-Butylamin erhitzt. Dabei zeigt sich, daß die Reaktionsfähigkeit von Fluorkohlenwasserstoff-Polymeren gegen organische Amine mit steigendem Fluor-Gehalt und steigender

Basizität des Amins zunimmt. Unter Verfärbung tritt Versprödung und Brüchigwerden des Polymeren ein. Durch das benachbarte Fluoratom wird der Protonencharakter des Wasserstoffatoms verstärkt und somit die Möglichkeit zur Reaktion mit Elektronendonatoren gegeben. Erste Reaktion ist die Eliminierung von HF unter Bildung von Doppelbindungen und Aminhydrofluorid und Anlagerung eines zweiten Moleküls Amin an die Doppelbindung. Dies kann jedoch die Versprödung und Verfärbung nicht erklären. Hierzu muß durch weitere Reaktion mit überschüssigem Amin ein sehr stark ungesättigtes Gebilde mit Imino-Struktur resultieren (Verfärbung) und die Aminolyse dieser Produkte läßt einen Abbau zu Amidinen mit niedrigem Molekulargewicht zu (Brüchigwerden). Darüber hinaus kann durch Reaktion des zuerst entstandenen Anlagerungsproduktes des Amins mit einer benachbarten Doppelbindung eine Quervernetzung entstehen, die eine beträchtliche Versteifung des Polymeren zur Folge hat. (J. Appl. Polym. Sci. 1, 310 [1959]). — Do. (Rd 969)

**2-Oxaspiro[3.2]hexan**, eine einfache Spiroverbindung mit einem stark gespannten 2-Ringsystem konnten S. Searles jr. und E. F. Lutz durch Umsetzung von 3.3-Bis(chlormethyl)-oxäthan mit Zinkstaub (in geschmolzenem Acetamid als Reaktionsmedium) darstellen:



2-Oxaspiro[3.2]hexan (Kp 97 °C/760 mm;  $n_D^{20}$  1,4371; IR-Banden bei 9,8 und 10,35  $\mu$ ) ist sehr reaktiv und reagiert leicht mit  $\text{LiAlH}_4$  (zu 1-Methyleyclopropan-1-methanol), mit wäßriger HCl (zu 1-Chlor-cyclobutan-1-methanol) und mit HBr/Benzol (zu 4-Brom-methyl-1-butanol). Beim Stehen an der Luft bilden sich Peroxyde, die allmählich in Cyclopropan-carbonsäure-Derivate übergehen. Diese und andere Reaktionen zeigen, daß der Oxäthan-Ring der labilere Ring ist und zuerst angegriffen wird. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3674 [1959]). — Gä. (Rd 953)

**Langlebige freie Radikale** entstehen nach S. M. Hirshfield und L. C. Anderson bei  $\gamma$ -Bestrahlung von löslichem Poly-methylmethacrylat. Sie können die Pfropfpolymerisation des monomeren Methylmethacrylats auf das bestrahlte Polymere induzieren. 100 mg des Poly-methylmethacrylats wurden mit einer  $^{60}\text{Co}$ -Quelle von 5000 Curie ( $9 \cdot 10^5$  rep/h) bei  $-196^\circ\text{C}$  24 h bestrahlt und nach der Bestrahlung in 1 ml des Monomeren gelöst; innerhalb von 2 Wochen war das Monomere restlos polymerisiert. (J. Polymer Sci. 37, 542 [1959]). — Ko. (Rd 41)

**Die Eignung von Rheniumheptaselenid,  $\text{Re}_2\text{Se}_7$ , als Hydrierungs-katalysator** studierten H. S. Broadbent und C. W. Whittle an einer Reihe organischer Substrate. Hervorstechend sind vor allem die sehr große Resistenz gegen Vergiftung (z. B. gegen S, N, P, Sb, Se, Te, nicht gegen As), die Unlöslichkeit von  $\text{Re}_2\text{Se}_7$  in starken, nicht-oxidierenden Säuren sowie die Fähigkeit, ohne C-S-Hydrogenolyse Mehrfachbindungen abzusättigen. In Molekülen mit  $>\text{CO}$ - und  $\text{C}=\text{C}$ -Funktionen wird — im Gegensatz zu anderen Katalysatoren — zunächst die Carbonyl-Gruppe reduziert. Geringe Verunreinigungen des  $\text{Re}_2\text{Se}_7$  durch elementares Se stören die Hydrierungen wenig. Der Katalysator ist sehr stabil und kann ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen aufbewahrt werden. 40 Reduktionsbeispiele verschiedener organischer Verbindungen wurden beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3587 [1959]). — Gä. (Rd 952)

**Ketone nach der Vilsmeier-Reaktion** stellten H. H. Bosshard und H. Zollinger dar. Versetzt man ein N-substituiertes Säureamid (z. B. Benzanilid) mit Dimethylanilin und  $\text{POCl}_3$ , erwärmt 2 h auf 90 bis 95 °C, läßt 15 h bei 20 °C stehen, säuert mit verd. HCl an, erhitzt abermals 2 h auf 90 bis 95 °C und macht alkalisch, so kann man mit Äther/Chloroform das entsprechende Keton (im Beispiel: p-Dimethylamino-benzophenon) ausschütteln. Ausbeute: 85 %.

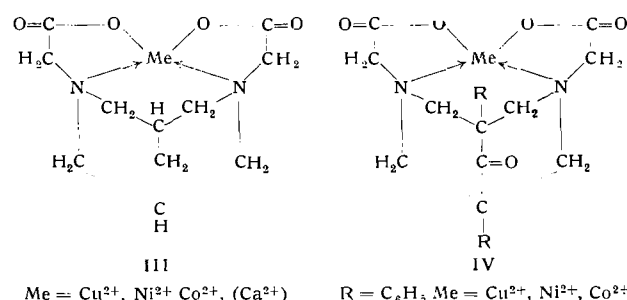
Aus der Beobachtung, daß  $\text{COCl}_2$  und  $\text{SOCl}_2$  das  $\text{POCl}_3$  nicht zu ersetzen vermögen und daß alle drei Reaktionspartner zugleich anwesend sein müssen, ergibt sich folgender Reaktionsmechanismus: das Säureamid lagert sich an das P-Atom des  $\text{POCl}_3$  unter Bildung von I an, dessen Carbonium-Kohlenstoff das Dimethylanilin in p-Stellung elektrophil substituiert. Durch hydrolytische Spaltung des Substitutionsproduktes entsteht das Keton. (Helv. chim. Acta 42, 1659 [1959]). — Hg. (Rd 941)

**Die Darstellung eines kristallisierten gem. Dithiols unter milden Bedingungen** gelang G. A. Berchtold und Mitarb. Sie setzten Dibenzyl-keton in eiskaltem Äthanol mit HCl und  $\text{H}_2\text{S}$  um und konnten in 80-proz. Ausbeute das entspr. Dithiol in farblosen Kristallen (Fp 81,5–83 °C) isolieren. Die Verbindung reagiert mit 2,4-Dinitro-

phenyl-hydrazin zum Hydrazon des Dibenzylketons. Das einzige bisher bekannte Verfahren zur Darstellung gem. Dithiols arbeitete mit Drucken bis zu 8500 at und Ausbeuten von nicht mehr als 35 %. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3148 [1959]). — Hg. (Rd 935)

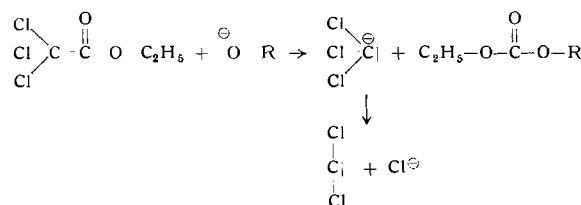
**1,2-Propylendiamin-tetraessigsäure** konnten F. P. Dwyer und F. L. Garvan in 82-proz. Ausbeute synthetisieren, indem sie 1,2-Propylendiamin in wäßrig-alkalischer Lösung mit Na-chloracetat 6 Tage bei 20 °C reagieren ließen. Die Säure kristallisiert beim Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  langsam aus. Überführt man sie in ihr  $\text{Co(III)}$ -Salz (durch Umsetzung mit  $\text{Co(II)}$ -Acetat +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), so läßt sich dieses mit (+)-eis-Dinitro-bisäthylendiamin-cobalt(III)-sulfat in seine optischen Antipoden zerlegen, indem das diastereomere Salz der rechtsdrehenden Form,  $[(+)\text{-Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2]$   $[(+)\text{-Co(PDTE)}]$ , in kaltem Wasser schlechter löslich ist als das entspr. Salz, dessen Kation die linksdrehende Tetra-essigsäure enthält. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2955 [1959]). — Hg. (Rd 934)

**Komplexsalze mit Urotropin-Struktur** beschreiben H. Stetter und K. Dieminger. Sie leiten sich von der Bispidin-N,N'-diessigsäure (3,7-Diaza-bicyclo-[3.3.1]-3,7-diessigsäure, I) bzw. der 1,5-Diphenyl-bispidon-(9)-diessigsäure-(3,7) (II) ab. I entsteht aus Bispidin und Chloressigsäure, II durch Mannich-Kondensation von Dibenzyl-keton mit Formaldehyd und Glycin. Mit Schwermetallen ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) lieferten I bzw. II Komplexe der urotropin-artigen Struktur III bzw. IV. Die Stärke der Komplex-



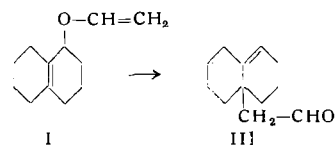
Bildung läßt sich ungefähr mit der der Nitrilo-triessigsäure vergleichen. Mit den Erdalkalien dagegen ließ sich nur bei I mit  $\text{Ca}^{2+}$  eine schwache Komplexbildung feststellen. (Chem. Ber. 92, 2658 [1959]). — Ko. (Rd 978)

**Dichlorcarben** erhält man nach W. Parham und E. E. Schweizer statt wie bisher aus Chloroform vorteilhafter aus Trichloressigsäure-äthylester und Kalium-tert. butanolat oder Natrium-methanolat. Führt man die Umsetzung in Gegenwart von Cyclo-



hexen oder Isobutylen aus, so entsteht Dichlor-norcaran bzw. 1,1-Dimethyl-2,2-dichlor-cyclopropan in Ausbeuten von 72 bis 88 %. (Abstr. 136. Meeting Amer. chem. Soc. 1959). — Sü. (Rd 968)

**Die stereospezifische Einführung angularer Substituenten** gelang A. W. Burgstahler und I. C. Nordin mit Hilfe der Claisen-Umlagerung. Erhitzt man z. B. den Octahydro-naphthalyl-vinyl-äther (I) im zugeschmolzenen Rohr 2 h auf 195 °C, so entsteht in 80-proz.



Ausbeute  $\Delta^4$ -10,9-Octahydro-naphthalyl-acetaldehyd (II),  $\text{Kp}_{0,08}$  = 60–61 °C. In gleicher Weise wurde  $\Delta^3$ -5 $\beta$ -Cholesteryl-acetaldehyd in 83-proz. Ausbeute dargestellt. — Das Verfahren scheint generell zur Darstellung von Acetaldehyden geeignet zu sein, die mit einem cyclischen Olefin substituiert sind. So entstehen aus den Vinyl-äthern von  $\Delta^2$ -Cyclohexenol und 3-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexenol in 95- bzw. 93-proz. Ausbeute  $\Delta^2$ -Cyclohexenyl- und 1-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexen-1-yl-acetaldehyd. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3151 [1959]). — Hg. (Rd 936)

**2-Desoxy-D-glucose enthaltende, neue Disaccharide** wurden von G. A. Barber in Pflanzenextrakten gefunden, wenn den Pflanzen Desoxy-glucose verabreicht wurde. Unter den gebildeten Oligosacchariden konnte als erstes Produkt durch papierchromatographische Analyse und Abbau-Versuche 6-O-( $\beta$ -D-fructo-furanosyl)-2-desoxy-D-glucose ( $\alpha$ -D-Glc + 26,8° (c 1,08; H<sub>2</sub>O, Endwert 18 h) wahrscheinlich gemacht werden. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3722 [1959]). — Gä. (Rd 956)

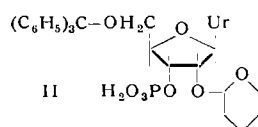
Die physiologische Bedeutung der Catechol-O-Methyltransferase betont eine Untersuchung von S. Udenfriend, B. Witkop und Mitarbeitern, worin die „chemische Halbwertszeit“ von radioaktivem Nor-adrenalin in Mäusen als Funktion der Hemmung des methyl-übertragenden Enzyms bestimmt wurde. Während die bekannten Monamin-oxydase-Hemmer Marsilid (Isonicotinsäureisopropylhydrazid) und Catron (N,L- $\alpha$ -Methyl-phenäthylhydrazin) keine Wirkung hatten, verlängerten typische Hemmstoffe der O-Methyltransferase wie Pyrogallol, Brenzkatechin, Tris-nor-meskalin die Halbwertszeit des Nor-adrenalins auf das Doppelte. Auch Substrate für N-Methylierung, wie Glycoeyamin und Nicotinamid, wirkten verlängernd, weil sie offenbar konkurrierend das für O- und N-Methylierungen erforderliche S-Adenosyl-methionin beanspruchten. Diese Beobachtungen dürften sich auch auf die physiologische und pharmakologische Wirkungsdauer von exogenem (Nor)-Adrenalin beziehen. (Arch. Biochem. Biophys. 84, 249 [1959]). — Wp. (Rd 974)

**1,2-Dibrom-2,2-dichloräthyl-dimethylphosphorsäureester** ist ein neues Insektizid, das unter dem Namen „Ortho Dibrom“ von der California Spray-Chemical Co. in den Handel gebracht wird (Fp 26 °C, Kp<sub>0,5</sub> 110 °C). Es ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in aliphatischen und vor allem in aromatischen Lösungsmitteln. Unter Ausschluß von Wasser ist die Verbindung stabil, dagegen ist sie in Wasser bereits nach 48 h hydrolysiert. Sie eignet sich zur Bekämpfung zahlreicher Schädlinge im Gemüse und Obstbau sowie ferner gegen Schädlinge der Baumwolle, des Weizens und der Zuckerriben. Perorale  $LD_{50}$  = 430 mg/kg Ratten. Das neue Insektizid ist also nur etwas giftiger als DDT. Es wirkt hauptsächlich als Kontaktinsektizid, daneben aber auch als schweres Magen-gift sowie als Atemgift. — Ost. (Rd 973)

Die Entfernung von <sup>89</sup>Sr und <sup>137</sup>Cs aus Milch untersuchte B. B. Migicovsky. Einmalige Behandlung von 20 ml Milch mit 1 g Ionenaustauscher „Dowex 50 W-X12“, der mit einer Lösung von 18 % CaCl<sub>2</sub>, 15,5 % KCl und 6,5 % NaCl (dem in der Milch vorhandenen Verhältnis der betr. Kationen) vorbehandelt worden war, entfernte 86 % des <sup>89</sup>Sr und 76 % des <sup>137</sup>Cs. Die Qualität der Milch bleibt bei diesem Verfahren unverändert. (Nature [London] 184, Suppl., 374 [1959]). — Ko. (Rd 979)

**Vinylthiocyanat (I) und Methoxymethyl-vinylsulfid (II)** synthetisierte und polymerisierte J. C. H. Hwa. I ist durch Umsetzung von Äthylendibromid mit NaSCN und Enthaloxygenierung des entstehenden  $\beta$ -Bromthiocyanates (mit tert. Amin) zugänglich; I: Kp 54 °C/62 mm;  $n_D^{20}$  1,4880. — Wird 2-Hydroxyäthyl-1-mercaptopan (Na-Salz) mit Chlormethyl-methyläther behandelt und der gebildete Hydroxy-thioäther mit geschmolzenem KOH (H<sub>2</sub>O-Ab-spaltung) umgesetzt, so entsteht mit 66 % Ausbeute II, Kp 78 °C/190 mm;  $n_D^{20}$  1,4807. Die Vinyl-Derivate lassen sich homo- und copolymerisieren. Es interessierte vor allem die Oxydation des S im Polymeren zur Sulfo-Gruppierung, da hierdurch Ionenaustauscher hoher Kapazität (geringes Äquivalentgewicht der Äthylensulfon-Gruppe) zugänglich sind. Die Oxydation ist — auch nach Quervernetzung mit Divinylbenzol — mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> möglich. Die Kapazität der erhaltenen Harze ist höher als die von z. B. Polystyrolsulfonsäure-Austauschern. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3604 [1959]). — Gä. (Rd 954)

Die Synthese von Uridyl-(5'→3')-uridin (I) gelang Michael Smith und H. G. Khorana. Sie konnten damit ein Verfahren entwickeln, das die Synthese der natürlich vorkommenden Phosphat-Verknüpfung von Ribonucleotiden ermöglicht. Diese Synthese wird dadurch erschwert, daß der Ribose-Rest der Ribonucleoside auch am C-Atom 2' noch eine OH-Gruppe enthält, die blockiert werden muß. — Uridin-5'-phosphat wurde mit Dicyclohexyl-carbodiimid zum cyclischen Uridin-3',5'-phosphat umgesetzt, dessen noch freie OH-Gruppe sich durch Reaktion mit Dihydropyran blockieren ließ. Spaltung des cyclischen Phosphates mit NaOH lieferte nebeneinander 2'-O-Tetrahydropyran-yl-uridin-5'-phosphat und -3'-phosphat, von denen letzteres mit Triphenylmethyl-chlorid auch an der OH-Gruppe 5' blockiert wurde (II). Durch Umsetzung



von II mit 2',3-Di-O-acetyl-uridin und Dicyclohexyl-carbodiimid und hydrolytische Entfernung der blockierenden Reste entsteht I. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2911 [1959]). — Hg. (Rd 937)

**Tylosin, ein neues Antibiotikum** von hohem Wirkungsgrad isolierten R. L. Hamill, M. E. Haney und Mitarb. aus dem Kulturmedium von Streptomyces fradiae, einem neuen Streptomyces-Stamm aus einer thailändischen Bodenprobe. Tylosin hat die Summenformel C<sub>45</sub>H<sub>79</sub>NO<sub>17</sub>, besitzt 2 N-Methyl-, 2 Methoxyl-, mindestens 7 C-Methyl-Gruppen und 2 Doppelbindungen. Es ist stabil im pH-Bereich 4 bis 9; unterhalb pH 4 wird es in eine ebenfalls wirksame Verbindung, Desmycosin, umgewandelt. Tylosin ist wirksam gegen einige gram-positive und gram-negative Bakterien, gegen Spirochaeten und Pleuro-pneumonia-Mikroorganismen. Das Wachstum der letzteren wird bereits bei einer Konzentration von 0,1 µg/l Tylosin inhibiert. Auf Schweine und Geflügel wirkt es wachstumsfördernd. (Chem. Engng. News 37, Nr. 38, S. 37 [1959]). — Gä. (Rd 949)

Eine einzige aus rund 560 Peptidbindungen im menschlichen Serum-Eiweiß (Mol.-Gew. etwa 70 000) vermag eine rein chemische Methode herauszugreifen und zu spalten. Die Anwendung der Witkopschen Bromsuccinimid-Technik auf Lösungen von Menschenserum-Eiweiß in 6-molarer Harnstoff-Lösung führt zur Freisetzung eines Bruchstückes mit endständigem Alanin. Die gespaltene Peptidbindung ist dem Tryptophan benachbart, das nur einmal in der Albumin-Molekel vorkommt. Beim Rinderserum-Albumin, das zwei Molekeln Tryptophan enthält, entstehen zwei neue Bruchstücke mit endständigem Serin und Glycin. Die Eiweißkomponente des Tabakmosaikvirus (Mol.-Gew. etwa 18 000) zeigte durch diese Methode zum erstenmal eindeutig den Gehalt von drei Tryptophan-Bausteinen an, denen benachbart die drei Aminosäuren Alanin, Lysin und Threonin folgen. Die neue Spaltungsmethode verspricht besonders nützlich zu sein, wenn es sich darum handelt, rasch einen Einblick in artspezifische oder genetische Verschiedenheiten von Aminosäuren zu erhalten, die auf das Tryptophan folgen (L. K. Ramachandran und B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 81, 4028 [1959]; vgl. auch diese Ztschr. 70, 577 [1958] und J. Amer. chem. Soc. 81, 2229 [1959]). — Wp. (Rd 967)

Aufschlüsse über Teilreaktionen der Photosynthese erhielten H. T. Witt und Mitarb. aus Blitzbelichtungen von Chlorella vulgaris und Chloroplasten aus Spinatblättern. Die Abklingkinetik der Änderung der Absorptionsspektren des Chlorophylls bei verschiedenen Wellenlängen zeigt zwei Reaktionen: 1. Zunahme der Absorption bei 520 nm und Abnahme bei 430 nm gehören zur Bildung des Triplettzustands; die Rückreaktion verläuft mit einer Halbwertszeit von 10<sup>-4</sup> sek. Die Reaktion wird zwischen -180 und +70 °C beobachtet. 2. Zu einer Abnahme der Absorption bei 420 und 475 nm gehört eine Zunahme bei 530 nm; die Halbwertszeit der Rückreaktion beträgt etwa 10<sup>-2</sup> sek und wird vom Reaktionsmedium entscheidend beeinflusst. Die zweite Reaktion wird durch Blockierung einer Reihe Teilprozesse der Photosynthese (z. B. Reduktion von CO<sub>2</sub>, Phosphorylierung) nicht unterbunden. Zahlreiche Variationen des Reaktionsmediums (z. B. Temperatur, Intensität, pH) ändern ihren Verlauf in der gleichen Weise wie den der Sauerstoffentwicklung bei der Photosynthese. Sie muß daher direkt oder indirekt mit der Wasserspaltung zusammenhängen. Die Absorptionsänderung kommt dadurch zustande, daß ein Produkt mit reduzierenden Eigenschaften entsteht, das durch zell-eigene Reduktionsmittel wieder oxydiert wird. Diese Oxydationsmittel lassen sich mit Wasser aus den Chloroplasten extrahieren und durch zellfremde ersetzen. So gewinnt man durch die Umsetzung mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol Aufschluß über die Kinetik dieser Reoxydation. Es handelt sich um eine pseudomonomolekulare Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von 7,4 kcal/Mol. Als Oxydationsmittel kommen nur solche in Betracht, die ein Redoxpotential > 0 V besitzen; Ausnahmen sind Chinon, Kaliumhexacyanoferrat(III) und m-Kresolindophenol. Dieser Wert wurde schon früher aus der Abhängigkeit der Sauerstoff-Entwicklung von verschiedenen Hill-Reagentien geschätzt; aus ähnlichen Untersuchungen ist bekannt und wurde hier bewiesen, daß der Umfang der Wasserspaltung bei der Photosynthese durch einen Stoff bestimmt wird, der zu etwa 1/1000 der Chlorophyllkonzentration vorhanden ist. Aufschlüsse über seine Konstitution sind daraus zu erwarten, daß die beschriebenen Reaktionen durch Extraktion mit Petroläther und nachfolgende Rückgabe reversibel unterbunden werden können. (Z. physik. Chem. NF. 20, 253, 282; 21, 1 [1959]). — Wo. (Rd 965)

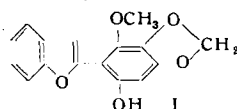
Den Nachweis von N-Acetyl-amino-zuckern auf Papierchromatogrammen verbesserte M. R. J. Sallon. Ein getrocknetes Chromatogramm wird mit einer 1:1-Mischung von 95-proz. Äthanol und 0,05 m Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> besprüht, 10 min gedämpft und anschließend mit

einem Reagens besprüht, das aus 10 ml einer 2-proz. Lösung von p-Dimethyl-amino-benzaldehyd in Eisessig + 30 ml n-Butanol + 0,4 ml konz. HCl besteht. Die N-Acetyl-amino-zucker erscheinen als violette Flecken, bei 20 °C hat sich die maximale Färbung nach 30 min entwickelt. Die farbigen Komplexe können mit Äthylacetat/Eisessig/Wasser (3:1:1) extrahiert und bei 585 m $\mu$  colorimetrisch bestimmt werden. 1  $\mu$ g Acetylamin-zucker ist nachweisbar, 10  $\mu$ g lassen sich quantitativ bestimmen. (Biochim. biophys. Acta 34, 308 [1959]). —Hg. (Rd 921)

**Glycidaldehyd (I) und  $\alpha$ -Methylglycidaldehyd (II)** konnte G. P. Payne erstmals durch alkalische Epoxydierung von Acrolein und Methacrolein mit Wasserstoffperoxyd darstellen. Die Reaktion gelingt bei sorgfältiger pH-Kontrolle im Bereich von pH 7 bis 9,5 und verläuft optimal bei pH 8 bis 8,5 und 25 bis 30 °C. Die Epoxyd-Ausbeute liegt bei 75–85 %. I: Kp 37–58 °C/100 Torr; n $_D^{20}$  1,4198. II: Kp 52–53 °C/80 Torr. Glycidaldehyd wird durch H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup> leicht in Glycerinaldehyd umgewandelt; mit Hydroxylamin-sulfat-NaHCO<sub>3</sub> entsteht (in Äther) das Oxim, dessen Acetat durch Entacetylierung (Pyrolyse bei 50 Torr/140–145 °C) erstmals Glycidnitril, Kp 47–48 °C/20 Torr, n $_D^{20}$  1,4094, lieferte. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4901 [1959]). —Gä. (Rd 985)

**Ein neues heterocyclisches Ringsystem**, 1,3-Dihydro-2,3,5-benzothia-diazepin-2,2-dioxyd (I), synthetisierten U. M. Teolino und G. Cignarella durch eine *Ladenburg*-Reaktion von 2-Amino-benzylsulfonamid mit Äthylformiat als Kondensationsmittel. Auch ringsubstituierte (z. B. durch Br) Benzylsulfonamide bilden das heterocyclische System, während an der Sulfonamid-Gruppierung substituierte Verbindungen (z. B. durch Anilin) zu N,N'-Bis-(2-anilinosulfonyl-methylphenyl)-formamidin führen. I: Fp 234 °C; pk 10. I ist unlöslich in Säuren, löslich in Alkalien. Durch 20-proz. Phosphorsäure wird I in Ameisensäure und 2-Amino-benzylsulfonamid zerlegt. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4935 [1959]). —Gä. (Rd 986)

**Die Struktur von 2-(6-Hydroxy-2-methoxy-3,4-methylenedioxyphenyl)-benzofuran (I)**, das von M. Forbes und Mitarb. als kristallisierte Verbindung aus Hefe isoliert worden war<sup>1)</sup> wurde jetzt von K. Folkers und Mitarb. gesichert. I ist ein Antioxydans sowie



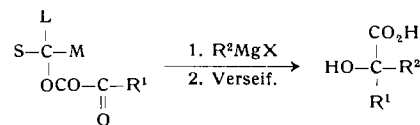
ein Hämolyse-Inhibitor roter Zellen. Die OH-Gruppe konnte durch Methylieren und Acetylieren nachgewiesen werden, die Methylenedioxy-Gruppierung durch Hydrolyse mit 90-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Bildung von CH<sub>2</sub>O). Oxydation mit Na-chromat in Eisessig führte zu Cumarilsäure, die Alkalischmelze zu Salicylsäure. Diese u. a. Abbauprodukte sowie das Kernresonanzspektrum sichern die angegebene Struktur von I. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4979 [1959]). —Gä. (Rd 987)

**Erhöhte Amin-Ausscheidung im Urin** nach Gabe von Monoamin-Oxydase-Inhibitoren, wie sie heute zur Behandlung psychischer Depressionen und der angina pectoris verwendet werden, beobachteten A. Sjoerdsma und Mitarb. U. a. ist die Ausscheidung von Tryptamin und p-Tyramin z. T. auf das Zehnfache erhöht, was bedeutet, daß diese Amine im Stoffwechsel nur durch Monoamin-Oxydase umgesetzt werden können. In solchen Fällen ermöglicht die Blockierung der Amin-Oxydation auch die Klärung der Frage, welche Aminosäuren im Organismus decarboxyliert werden. Die Ausscheidung von Adrenalin, Noradrenalin und Dopamin ist nicht erhöht, d. h. für diese Amine gibt es Stoffwechselwege, die von der Amin-Oxydase unabhängig sind. (Science [Washington] 130, 225 [1959]). —Hg. (Rd 913)

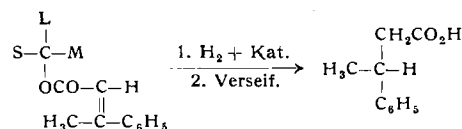
**Die Reaktion eines univalenten Antigens mit einem bivalenten Antikörper** untersuchten F. A. Pepe und S. J. Singer. Sie setzten Rinder Serum-Mercaptalbumin, das nur noch eine freie SH-Gruppe enthält, mit N-(p-Benzolarsonsäure)-jodacetamid um und ließen auf dieses Antigen (AG) einen bivalenten Antikörper (AK) einwirken, der spezifisch auf die Benzolarsonsäure-Gruppe reagierte. Über einen weiten Konzentrationsbereich trat keine spezifische Antigen-Antikörper-Präzipitation auf, und in der Ultrazentrifuge zeigten sich keine Aggregate, die größer als (AG)<sub>2</sub>AK gewesen wären. Damit findet die Theorie, daß eine Antigen-Antikörper-Fällung nur dann eintritt, wenn Antigen und Antikörper unter Bildung großer, vernetzter Aggregate miteinander reagieren können, eine Bestätigung. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3878 [1959]). —Hg. (Rd 916)

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 80, 385 [1958].

**Regeln für den sterischen Verlauf asymmetrischer Hydrierungen** stellten V. Prelog und H. Scherrer auf. Wie bekannt, reagieren  $\alpha$ -Ketosäure-ester optisch aktiver Alkohole mit Grignard-Reagentien zu Estern optisch aktiver  $\alpha$ -Hydroxysäuren, sofern sich die Substituenten am asymmetrischen C-Atom des Alkohols in ihrer Raumbeanspruchung wesentlich unterscheiden (S = klein, M = mittel, L = groß):



Ganz ähnlich verhalten sich nun die Ester der  $\beta$ -Methyl-zimtsäure mit optisch aktiven Alkoholen:

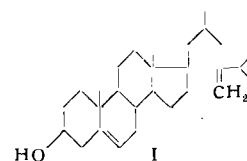


Je mehr S, M und L der Größe nach verschieden sind, desto höher ist die optische Ausbeute der Hydrierungs-Reaktion. (Helv. chim. Acta 42, 2227 [1959]). —Hg. (Rd 1)

**Die Untersuchung von Atmungs-Enzymen einzelner lebender Zellen** gelingt nach R. P. Perry, B. Theorell, L. Åkermann und B. Chance durch Fluoreszenz-Messung. Das Verfahren ist so empfindlich, daß man den Cytochrom-Gehalt einzelner mitochondrialer Aggregate, z. B. des 5  $\mu$  (Durchmesser) großen Nebenkerne, auf wenige Prozent genau bestimmen kann. Die untere Erfassungsgrenze beträgt 10<sup>-20</sup> Mol Cytochrom b, d. i. 6000 Moleküle des Enzyms. Damit wird es möglich, den Stoffwechselzustand von Komponenten des Atmungs-Systems an umgrenzten Stellen innerhalb einer einzigen lebenden Zelle zu analysieren. Erstmals wurde so in vivo bewiesen, daß reduzierte Pyridin-nucleotide aus dem Cytoplasma nicht in die Mitochondrien eindringen können. (Nature [London] 184, 929, 931, 934 [1959]). —Hg. (Rd 2)

**Die Reaktion von FClO<sub>3</sub> mit Enoläthern** untersuchten S. Nakanishi, K. Morita und E. V. Jensen. 1-Äthoxy-cyclohexen gibt mit FClO<sub>3</sub> bei 0 °C in Pyridin 2-Fluor-cyclohexanon (Kp<sub>20</sub> 83 bis 83,5 °C), d. h. in Abwesenheit von Säuren greift das Fluor als elektrophiles Agens am  $\alpha$ -C-Atom an, das durch die freien Elektronenpaare der Alkoxy-Gruppe negativiert ist. FClO<sub>3</sub> kann auch verwendet werden, um z. B. 3-Äthoxy- $\Delta^2$ -steroiden in Ausbeuten von 75–90 % in 2 $\alpha$ -Fluor-3-keto-steroiden zu überführen. So hergestelltes 2 $\alpha$ -Fluor-dihydro-testosteron-acetat besitzt im Tierversuch (Ratten) keine androgene Aktivität mehr, verhindert aber noch die Entwicklung eines durch Fütterung von Methylcholantren hervorgerufenen Brustkrebses. (J. Amer. chem. Soc. 81, 5259 [1959]). —Hg. (Rd 3)

**24-Methylen-cholesterin (I) aus Honigbienen (Apis mellifica)** isolierten M. Barbier, T. Reichstein, O. Schindler und E. Lederer durch Extraktion der Insekten mit Äthanol und tert. Butanol. Die Substanz (Fp 138–145 °C, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> –31,6 ° ± 6 ° in CHCl<sub>3</sub>) ist in Königinnen und Arbeiterinnen zu etwa 0,016 % enthalten. Ihre



Struktur wurde durch Oppenauer-Oxydation zu einem konjugiert ungesättigten Keton, durch Titration mit Br<sub>2</sub> in Eisessig, durch Bildung von Formaldehyd bei der Ozonisierung, durch IR-Spektroskopie und durch Vergleich mit einem aus Austern isolierten authentischen Präparat bewiesen. (Nature [London] 184, 732 [1958]). —Hg. (Rd 4)

**Die erste natürliche Substanz mit C–P-Bindung** dürfte die 2-Aminoäthan-phosphonsäure, H<sub>2</sub>N–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–PO(OH)<sub>2</sub>, sein. M. Horiguchi und M. Kandatsu isolierten sie aus Protozoen, die im Pansen von Wiederkäuern vorkommen, durch Heißeextraktion mit Äther-Alkohol, Hydrolyse des Extraktes und Ionenaustausch-Chromatographie. Die Verbindung ist kristallin, schmilzt bei 295–297 °C, löslich in Wasser, unlöslich in Äthanol, Aceton, Äther und Benzol. Ihre Struktur wurde u. a. durch Vergleich mit einem synthetisch erhaltenen Produkt gesichert. (Nature [London] 184, 901 [1959]). —Hg. (Rd 5)