

Die Bedeutung der Sensibilisierungsektzeme liegt darin, daß die beruflichen Noxen teils in gleicher, teils in völlig anderer Form und Zweckbestimmung auch im persönlichen, speziell im pharmazeutisch-kosmetischen Milieu an die Haut herangebracht werden können. Die Therapie der Kontaktdermatitis muß mit der Prophylaxe der Rückfälle Hand in Hand gehen. Der Versuch einer spezifischen Desensibilisierung hat keine großen Erfolgsaussichten.

A. SZAKALL und K. H. SCHULZ, Hamburg: Die Penetration von Fettalkohol-sulfaten und Seifen der Reihe  $C_8$  bis  $C_{18}$  durch die intakte Haut beim lebenden Menschen; ihr möglicher Zusammenhang mit den Reizwirkungen.

Es wurde die Eindringfähigkeit wäßriger Lösungen einer homologen Reihe von Alkylsulfaten und von Natriumsalzen gesättigter Fettsäuren der Kettenlänge  $C_8$  bis  $C_{18}$  in die Haut untersucht. Die Lösungen ließ man dreimal 30 min auf einen Bezirk auf der Volarfläche des Unterarms von gesunden Versuchspersonen einwirken. Der gravimetrisch ermittelte, während der Versuchszeit eingetretene Verlust an wäßriger Lösung galt als Maß für die Permeation in die Haut.

Es zeigte sich, daß sowohl aus der Alkylsulfat-Reihe als auch aus der Reihe der fettsäuren Natriumsalze die Verbindungen mit 12 Kohlenstoffatomen die höchste Permeation aufweisen; es folgen die Stoffe mit 14, 10 und 16 Kohlenstoffatomen. Die Permeation der  $C_8$ - und  $C_{18}$ -Verbindungen lag etwa in der Höhe des Wassers. Da in früheren Untersuchungen über die Hautreizwirkung dieser Stoffe eine analoge Reihenfolge in der Wirksamkeit gefunden worden war, besteht offenbar eine enge Beziehung zwischen Permeation und Reizeffekt. Die Permeation durch die Hornschicht, deren unterem zusammenhängenden Anteil die Funktion einer Barriere zukommt, ist als Vorbedingung für die Reizwirkung anzusehen.

H. TRONNIER, Biberach a. d. Riß: Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Quellung und Austrocknung der menschlichen Haut nach Anwendung von Waschmitteln.

Es wurde über eine neue Methode zur Messung der Quellung und Austrocknung der Haut berichtet. Sie besteht darin, daß durch einen auf die Haut aufgesetzten Stift waagrecht zur Hautoberfläche dem gesamten, aus elektromagnetischer Erregungsschule, Stift und Haut bestehendem System, eine Frequenz als mechanische Schwingung aufgeprägt wird. Ein zweites System am gleichen Stift befestigt oder mit einem getrennten Stift versehen, nimmt die Intensität der jeweiligen Frequenz wieder auf, die dann verstärkt registriert wird. Das Maximum in der Aufnahme Frequenz deckt sich mit der Resonanzfrequenz, die von der Haut als einzige Variante im System bestimmt ist.

Die Ergebnisse, die mit Waschmitteln zu erzielen sind, wurden interpretiert und ergaben: Quellung und Austrocknung sind stark vom pH-Wert des Waschmittels abhängig. Starke Quellungen gehen im allgemeinen mit einer langsamen, geringe Quellungen mit einer schnellen und starken Austrocknung parallel. Alle Waschmittel, auch die sauer und neutral eingestellten, zeigen eine stärkere Quellung als Wasser. Zwischen Pufferlösungen mit einem bestimmten pH-Wert und Waschmitteln mit gleichem pH ist das Verhältnis für Waschmittel mehr zur Quellungsseite verschoben. Stark saure Lösungen führen primär zur Entquellung der Haut. Die Alkalineutralisation ist stark vom pH der Waschmittel und ihren quellenden bzw. austrocknenden Eigenschaften abhängig. Besonders die erste Neutralisation ist dabei weitgehend pH-bedingt. Die günstigsten Neutralisationswerte ergeben Lösungen um den isoelektrischen Punkt des Keratins (etwa pH 5). Das Verhältnis der zweiten zur dritten Neutralisation ist im wesentlichen von der Quellung abhängig. Aus den Ergebnissen einer Testmethode (z. B. der Alkalineutralisation) ist noch kein Rückschluß auf die besondere Eignung eines Waschmittels zur Anwendung an der Haut möglich.

Wenn ein häufiger Kontakt mit einem Waschmittel mit großer Reinigungswirkung notwendig ist, so werden Hilfsmaßnahmen notwendig bleiben.

H. WILMSMANN, Darmstadt: Zur Reaktion oberflächenaktiver Verbindungen mit Keratin und Enzymen.

Durch quantitative Bestimmungen der Keratin-Regeneration und Enzymhemmung der Haut in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution der oberflächenaktiven Verbindungen, ihrer Konzentration und vom pH-Wert ihrer Lösungen werden Beziehungen zur Hautverträglichkeit erkennbar. Die Proteinreaktion erweist sich als eine Funktion der Polarität der oberflächenaktiven Verbindungen. Mit steigendem pH-Wert wird sie bei anionaktiven Substanzen geringer, bei kationaktiven größer, wobei letztere bei pH 5–7 ein Maximum ergeben.

Die Hemmung der Saccharase und Phosphatase nimmt mit der Konzentration der oberflächenaktiven Verbindung zu, wobei anionaktive Substanzen teilweise völlige Hemmung ergaben. Die untersuchten kationaktiven Verbindungen hemmen die Saccharase nicht, die Phosphatase teilweise beachtlich.

Während Keratin- und Enzymreaktion bei anion-aktiven Verbindungen gleichsinnig verlaufen, ist dieses bei den untersuchten kationaktiven Substanzen nicht der Fall. Hieraus wird gefolgert, daß die Hemmung von Enzymen nicht allein durch die Proteinreaktion erklärbar ist, obwohl diese sich sicherlich mitbeteiligt. [VB 271]

## Rundschau

Die Löschung der strahleninduzierten Lumineszenz von p-Terphenyl in Benzol durch verschiedene Zusätze und ihren Zusammenhang mit der Energieübertragung bei radiationschemischen Reaktionen untersuchten S. Okamura und T. Manabe. Die Löschwirksamkeit der Zusätze ist ihrem Einfluß auf die Radikalausbeute ( $G(R) = \text{Mol Radikale pro } 100 \text{ eV absorb. Energie}$ ) parallel (Ausnahme: Methylacetat). Ungesättigte Verbindungen löschen stärker als gesättigte, etwa in der Reihenfolge Äthylacetat < Vinylacetat < Methylmethacrylat < Styrol. Die Energieübertragung verläuft wie die radiationschemische Reaktionsfähigkeit in der Richtung gesättigte → ungesättigte/aromatische Kohlenwasserstoffe → Vinyl-Verbindungen → Halogen-Verbindungen. Eine kinetische Untersuchung unter Beschränkung auf den linearen Intensitäts-Konzentrationsbereich, in dem nur angeregte Zustände des Lösungsmittels berücksichtigt zu werden brauchen, läßt 4 Einzelfälle zu: 1. Einfache Löschung (Vernichtung der Anregungsenergie durch Stoß mit dem Löscher), 2. Einfache Energieübertragung (Bildung der angeregten Löschersubstanz), 3. Energieübertragungsgleichgewicht und 4. ein modifiziertes Energieübertragungsgleichgewicht, bei dem in Abhängigkeit von der Konzentration des Löschers eine Sensibilisierung oder ein Schutzeffekt gefunden wird. (Mem. Fac. Engin. Kyoto Univ. 21 (3) 294 [1959]). —Wö.

(Rd 993)

Die Verbrennungswärmen von Triphenylphosphin, Triphenylphosphinoxid und Triäthylphosphat haben A. F. Bedford und C. T. Morlimer gemessen. Da die Verbrennungen im allg. nicht ganz quantitativ verliefen, mußten die Verbrennungsprodukte sorgfältig analysiert und Korrekturen für nicht verbrannte Anteile vorgenommen werden. Für die Bildungswärmen der Verbindungen,  $\Delta H_f^\circ$ , ergaben sich die Werte:  $P(C_6H_5)_3$  (krist.) + 54,3 kcal/Mol;  $OP(C_6H_5)_3$  (krist.) – 15,6 kcal/Mol;  $OP(OC_2H_5)_3$  (fl.) – 295,5 kcal/Mol. Die mittlere Dissoziationsenergie des  $P(C_6H_5)_3$

in der Gasphase,  $P(C_6H_5)_3 (\text{Gas}) \rightarrow P(\text{Gas}) + 3 C_6H_5 (\text{Gas})$ , errechnet sich zu 71,3 kcal/Mol, die Dissoziationsenergie der P–O-Bindung gemäß  $OP(C_6H_5)_3 (\text{Gas}) \rightarrow O(\text{Gas}) + P(C_6H_5)_3 (\text{Gas})$  zu 128,4 kcal/Mol. (Symp. Thermodynamik, Fritzens-Wattens/Österreich 1959). —Ko.

(Rd 926)

Ferromagnetisches  $BaFe_{12}O_{19}$  und  $SrFe_{12}O_{19}$  stellte L. H. Brixner aus  $Fe_2O_3$  und  $MeF_2$  bzw.  $MeCl_2$  ( $Me = Ba, Sr$ ) unter  $O_2$  bei etwa 1300 °C in kristalliner Form dar (Einkristalle 10 bis 100  $\mu$  dick, Durchmesser bis 2 mm). Die Verbindungen entstehen auch bei großem Überschuß an  $MeF_2$  bzw.  $MeCl_2$  als einzige Phase. Sie gehören der Raumgruppe  $D_{6h}^{17}$  an ( $BaFe_{12}O_{19}$ :  $a_0 = 5,88 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 23,20 \text{ \AA}$ , röntgenogr. Dichte = 5,31 g/cm<sup>3</sup>;  $SrFe_{12}O_{19}$ :  $a_0 = 5,86 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 23,00 \text{ \AA}$ , röntgenogr. Dichte = 5,15 g/cm<sup>3</sup>); die röntgenographischen Dichten stimmen mit den pyknometrischen Dichten (5,22 bzw. 4,98 g/cm<sup>3</sup>) gut überein. Derartige Verbindungen können als keramische Permanentmagnete Verwendung finden. Da sie für sichtbares Licht durchlässig sind, kann die Struktur der Weisschen Bezirke („Domänenstruktur“) mit Hilfe polarisierten Lichtes (Faraday-Effekt) direkt beobachtet werden. Die Domänenstruktur zeigt nach Magnetisierung der Kristalle höhere Ordnung als vor der Magnetisierung. Die Größe der Weisschen Bezirke hängt von der Dicke der Kristalle ab und nimmt mit steigender Temperatur zu. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3841 [1959]). —Ko.

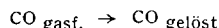
(Rd 983)

Umsetzung von ammoniakalischen Nickel-Lösungen mit Kohlenmonoxyd gibt bekanntlich nach:

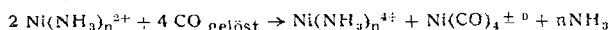
$Ni(NH_3)_4Cl_2 + 5 CO + H_2O \rightarrow Ni(CO)_4 + 2 NH_4Cl + (NH_4)_2CO_3 + NH_3$   
Nickeltetracarbonyl. Das Kohlenmonoxyd geht während der Umsetzung aus der gasförmigen in die flüssige Phase über. Solche Übergänge verlaufen naturgemäß langsam. Sorgt man für sehr intensive Durchmischung von Gasphase und Flüssigkeit, so läßt

sich jedoch der Phasenübergang derart beschleunigen, daß er schneller abläuft, als die nachfolgenden chemischen Umsetzungen, die damit der Untersuchung zugänglich werden. Im einzelnen wurden folgende Stufen ermittelt:

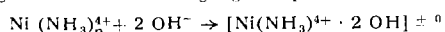
1. Die Auflösung des CO-Gases in der ammoniakalischen Nickel-Lösung



2. Die schnelle Bildung des Carbonyls aus Nickelkomplex und CO, wobei ersterer durch Disproportionierung in ungeladenes Nickelcarbonyl und ein Derivat des vierwertigen Nickels übergeht:

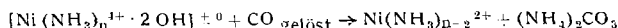


3. Bildung eines aktiven Übergangskomplexes mit vierwertigem Nickel:



diese Reaktion verläuft ebenfalls schnell.

4. die langsame, geschwindigkeitsbestimmende Oxydation des gelösten CO zu CO<sub>2</sub>:

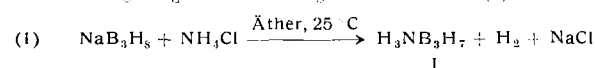


5. die Regeneration des Nickel-ammin-Komplexes unter Ausscheidung von Kohlendioxyd:

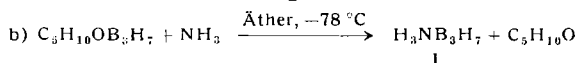
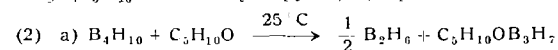


(G. N. Dobrochotow, J. Angew. Chemie (russ.) 32, 757 [1959]). — Pf. (Rd 999)

**Ammoniak-triboran, H<sub>3</sub>NB<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.** G. Kodama, R. W. Parry und J. C. Carter gelang die Darstellung dieser Substanz (I) nach Gl. (1).



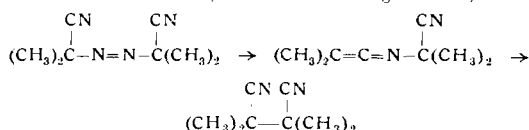
Bessere Ausbeuten erhält man auf dem durch Gl. (2) beschriebenen Wege (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O = Tetrahydropyran). I, Fp 73 bis 75 °C (Zers.), ist



gegen Luft und Feuchtigkeit bemerkenswert stabil. In flüss. NH<sub>3</sub> ist es unzersetzt löslich; mit Trimethylamin reagiert es bei Zimmertemperatur zu N-Trimethylborazan. Mit Na in flüss. NH<sub>3</sub> entsteht NaBH<sub>4</sub>. I kristallisiert bei Raumtemperatur in einer tetragonal-ungeordneten Modifikation, die bei etwa -16 °C in eine monoklin-geordnete Modifikation übergeht. Röntgenstrukturanalyse<sup>1)</sup> ergab eine stark unsymmetrische Molekülstruktur; die B-Atome besetzen die Ecken eines ungleichseitigen Dreiecks, wobei B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> über eine H-Brücke gebunden sind, während B<sub>3</sub>, das schiefwinklig die NH<sub>3</sub>-Gruppe trägt, an B<sub>1</sub> direkt und an B<sub>2</sub> offenbar über eine weitere schwache H-Brücke gebunden ist. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3534 [1959]). — Ko. (Rd 981)

**Salze einer cyclischen Säure (HPO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>** isolierten B. Blaser und K. H. Worms bei der Oxydation von rotem Phosphor mit KOCl in alkalischer Lösung in Ausbeuten von knapp 3 %. Die Na- und Erdalkali-Salze der Säure sind schwer, das K-Salz wesentlich besser löslich. Saure Hydrolyse führt zu phosphoriger Säure neben unterphosphoriger und Phosphorsäure; alkalische Hydrolyse liefert die gleichen Verbindungen, jedoch an Stelle der Phosphorsäure Unterphosphat und Diphosphat. Bei Oxydation entstehen, je nach den Bedingungen, außer Mono- und Diphosphat, Unterphosphat und Phosphit niederwertige Säuren des Phosphors mit 2 bis 3 P-Atomen. Die hexamere Verbindung besitzt nach Röntgen-Strukturuntersuchungen von Johannes Weiss einen aus 6 P-Atomen bestehenden gewellten Ring als Grundgerüst. (Z. anorg. allg. Chem. 300, 237 [1959]). — Ko. (Rd 980)

**α,α'-Azoisobutyronitril**, ein häufig benutzter (Radikal-)Polymerisationsinitiator, bildet als erstes Zwischenprodukt bei seiner Zersetzung Dimethyl-N-(2-cyan-2-propyl)-ketenimin. Das Ketenimin wird schließlich (in inerten Lösungsmitteln) in Tetra-



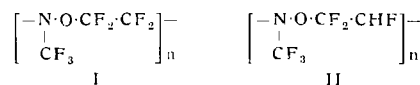
methyl-succinitril zerlegt. — Wie Azoisobutyronitril wirkt auch das Ketenimin als radikalischer Polymerisationsinitiator, jedoch ist seine Aktivität (z. B. gegenüber Styrol) geringer als die des ersten. Anwesenheit von Sauerstoff fördert die Polymerisations-

<sup>1)</sup> C. E. Nordman u. C. Reimann, J. Amer. chem. Soc. 81, 3538 [1959].

geschwindigkeit. Auch mit Halogenen und Butylmercaptan tritt rasch Reaktion ein, was man zu einer titrimetrischen Bestimmung des Ketenimins ausnutzen kann. (O. D. Trapp und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 81, 4878 [1959]). — Gä. (Rd 984)

**Die Umwandlung von Lignin in Huminsäuren** bei der Verrottung von Weizenstroh untersuchten W. Flaig, U. Schobinger und H. Deuel. Das Stroh ließ man 410 Tage bei 28 °C in einer Nährlösung, die mit einer Bodensuspension beimpft worden war, verrotten. Von Zeit zu Zeit wurden Lignin und Huminsäuren aus dem Stroh extrahiert und UV-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse, Hydrolyse, Titration und Decarboxylierung verglichen. Mit der Verrottung nimmt im Lignin der Gehalt an C und an OCH<sub>3</sub>-Gruppen ab, der Gehalt an O, N sowie an C=O-, titrierbaren sauren und decarboxylierbaren Gruppen zu. Auch aus den IR-Spektren läßt sich auf eine Umwandlung des Lignins in Huminsäuren schließen. (Chem. Ber. 92, 1973 [1959]). — Hg. (Rd 989)

**Eine neue Klasse fluor-haltiger Elastomerer** synthetisierten D. A. Barr, R. N. Haszeldine und C. J. Willis. Sorgfältig gereinigtes Trifluor-nitroso-methan und Tetrafluor-äthylen geben im Verhältnis 1:1 bei 0 °C oder tiefer quantitativ ein weißes, opakes Polymeres (I), das als Einheit die —N—O—C—C-Gruppierung besitzt. Es ist in Gegenwart von Luft bei 200 °C gut beständig und bei -30 °C noch biegsam. Oberhalb 200 °C tritt Pyrolyse zu Carbonylfluorid und CF<sub>3</sub>N:CF<sub>2</sub> ein. I ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und besitzt ein Molekulargewicht von 150000 bis 200000. An Stelle von Tetrafluor-äthylen können andere Monomere verwendet werden. Chlor-trifluor-äthylen gibt ein ähnliches Polymeres, während das aus Trifluor-äthylen herstellbare (II)



noch ein H-Atom aufweist, das Vernetzungsreaktionen ermöglicht. Als weitere Monomere wurden z. B. CF<sub>2</sub>:CCl<sub>2</sub> und CF<sub>3</sub>:CF:CF<sub>2</sub> verwendet. (Proc. Chem. Soc. 1959, 230). — Ma. (Rd 997)

**Die Endgruppen in Tetrafluoräthylen-Polymeren**, die mit Persulfat und bei einem Druck von 7 atm hergestellt wurden, untersuchten M. J. Bro und C. A. Sperati. Persulfat zerfällt in alkalischer, neutraler oder schwach saurer Lösung in zwei Sulfat-Ion-Radikale, die mit monomeren CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> reagieren und so die Polymerisation in Gang bringen. Mindestens ein Kettenende sollte also die Struktur —CF<sub>2</sub>—CF<sub>2</sub>—OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> haben, die über —CF<sub>2</sub>—CF<sub>2</sub>—OH (I) oder —CF<sub>2</sub>—CO—OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu —CF<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>H (II) hydrolysiert, was an niedermolekularen Verbindungen dieses Typs gefunden wurde. SO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Radikale, die nicht mit dem Monomeren reagieren, bilden mit Wasser OH-Radikale, die gleichfalls die Polymerisation in Gang bringen und dann direkt zu Kettenenden der Struktur I führen. II und sein Na-Salz (III) können pyrolytisch zu dem um 1 C-Atom kürzeren Olefin —CF=CF<sub>2</sub> (IV) zersetzt werden. Entsprechend konnten IR-spektroskopisch in Poly-tetrafluoräthylen aus saurer Lösung Endgruppen der Struktur II, nach Titration mit Alkali solche der Struktur III und nach Pyrolyse des Na-Salzes unter Sauerstoff-Ausschluß olefinische Endgruppen (IV) nachgewiesen werden. (J. Polymer Sci. 38, 289 [1959]). — Hg. (Rd 988)

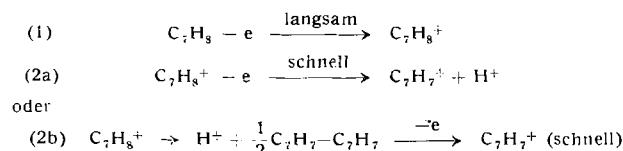
**Pyridazine** stellten R. E. Carboni und R. V. Lindsey jr. aus sym.-3,6-Tetrazinen und olefinischen und acetylenischen Verbindungen dar. Während 3,6-Diphenyl-sym.-tetrazin mit Diphenylacetylen mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt werden muß, um das Tetraphenyl-pyridazin zu erhalten, reagieren Bis-(polyfluoralkyl)-3,6-tetrazine bereits bei Raumtemperatur exotherm (unter Stickstoff-Abspaltung) mit Styrol zum 4-Phenyl-1,4-dihydropyridazin-Derivat (60 %). Elektron-Donator-Gruppen im Olefin begünstigen die Reaktion, die eine Art Dien-Synthese an dem —C=N—N=C-System des Tetrazins darstellt. Auch mit Allenen werden wie bei Acetylenen stets die Pyridazine erhalten, mit Butadienen Dihydro-Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4342 [1959]). — Se. (Rd 1000)

**CF<sub>2</sub>=C=C=CF<sub>2</sub>, 1,1,4,4-Tetrafluor-1,2,3-butatrien** (I), stellt nach E. L. Martin und W. H. Sharkey bei Zimmertemperatur ein farbloses Gas dar, das sich zu einer leichtbeweglichen Flüssigkeit kondensieren läßt (Kp<sub>760</sub> -5 °C) und zählt mit Perfluorallen zu der neuen Klasse der Perfluor-cumulene. Es wurde erhalten durch HBr-Abspaltung aus 1,4-Dibrom-1,1,4,4-tetrafluorbuten über geschmolzenem KOH. In flüssiger Form explodiert es am Siedepunkt mit großer Heftigkeit, geht bei -80 °C nach Tagen in eine farblose feste Masse über und polymerisiert in der Gasphase zu einem gelblichen Film an Behälterwänden. I addiert 3 Mole Chlor zum 1,2,2,3,3,4-Hexachlor-tetrafluorbutan; mit 2 Molen Brom wird die 1,2,3,4-Tetrabrom-Verbindung erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 81, 5256 [1959]). — Se. (Rd 31)

Als Ursache der Gewöhnung an Barbiturate fand H. Renner in Tierversuchen eine Beschleunigung des Abbaues in der Leber. Ein Hund, der täglich 30 mg Evipan/kg intravenös erhielt, baut am ersten Tag stündlich 20,5–21,5 % der Dosis ab, am zweiten Tag 35 %, am dritten und allen folgenden Tagen 44–45 %. Die Empfindlichkeit des Zentralnervensystems ändert sich dabei nicht, denn das Tier erwachte jeweils bei 32–33  $\gamma$  Evipan/ml Blut wieder aus der Narkose und begann bei 24–27  $\gamma$ /ml wieder normal zu laufen. Die Gewöhnung an langwirkende Barbiturate, die in den Lebermikrosomen nicht abgebaut werden, ist dagegen durch eine abnehmende Empfindlichkeit des Zentralnervensystems zu erklären. Möglicherweise spielt ein beschleunigter Abbau auch bei der Gewöhnung an Alkohol und Nicotin eine Rolle. (Naturwissenschaften 46, 580 [1959]). —Hg. (Rd 990)

Tetracyan-äthylen zur Markierung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Papierchromatogrammen schlagen P. V. Peurifoy, S. C. Slaymaker und M. Nager vor. Alkylbenzole und polycyclische Aromaten geben auf Papier beim Besprühen mit benzolischer Tetracyan-äthylen-Lösung Färbungen, die in den meisten Fällen bei Erwärmen verschwinden. Die Nachweisgrenze liegt bei ca.  $10^{-6}$  g; Acenaphthen, grün; Anthracen, blaugrün (sehr unbeständig); 1,2-Benzanthracen, blau; 2,3-Benzofluoren, hellblau (unbeständig); 3,4-Benzpyren, trüb braun; Chrysen, hellblau (unbeständig); 1,2-Dimethyl-naphthalin, blaugrün; 2,3-, blau; 2,6-, blau; Hexamethyl-benzol, rotviolett; 2-Methyl-anthracen, grün (unbeständig); 1-Methyl-naphthalin, blau; 2-, blau; 1-Methyl-phenanthren, violett; Pyren, rotbraun. Das schnelle Verschwinden mancher Färbungen beruht möglicherweise auf der Bildung farblos-er Diels-Alder-Addukte mit dem extrem dienophilen Reagens. (Analytic. Chem. 31, 1740 [1959]). —Ma. (Rd 998)

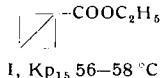
Anodische Oxydation von Tropyliiden und Ditropyl zu Tropylium-Ion. Nach D. H. Geske wird Tropyliiden in perchlorsäure-haltigem Acetonitril irreversibel zum Tropylium-Ion oxydiert (Halbwellen-Potential + 1,13  $\pm$  0,03 V gegen Ag, AgNO<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)). Ditropyl C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>–C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> wird bei + 1,03 V (gegen Ag, AgNO<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)) reversibel zum Tropylium-Ion oxydiert. Da das Halbwellen-Potential der Tropyliiden-Oxydation unabhängig von der H<sup>+</sup>-Konzentration ist, kann das Proton nicht vor oder während des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts freigesetzt werden. Somit ergibt sich folgender Mechanismus:



Zwischen den auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (1) folgenden schnellen Schritten (2a) oder (2b) kann nicht ent-  
schieden werden.

den werden. — Cyclohexadien-(1,4) zeigt ebenfalls ein definiertes Halbwellenpotential, das auf eine Elektrooxydation zu Benzol hindeutet. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4145 [1959]). —Ko. (Rd 982)

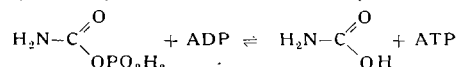
Ein Bicyclo-butan-Derivat in Form des Bicyclo-[1.1.0]-butan-1-carbonsäure-äthylesters (1) stellten K. B. Wiberg und R. P. Ciula dar. Es wurde aus 3-Carboäthoxy-cyclobutan-1-ol mit LiBr gewonnen, dessen Reaktionsprodukt mit Natrium-phenylmethid zu 1 umgesetzt werden konnte. Der Ester polymerisiert beim



Stehen und geht bei katalytischer Hydrierung (Pt/H<sub>2</sub>) in 2-Methylbuttersäure-äthylester über. Mögliche andere Strukturen außer der angegebenen werden durch das kernmagnetische Resonanzspektrum ausgeschlossen, das u. a. keine Vinyl-Protonen erkennen läßt. Als Ursache für die Polymerisationsfähigkeit der Verbindung wird angenommen, daß die interne Bindung so schwach ist, daß sie pseudo-olefinischen Charakter annimmt. (J. Amer. chem. Soc. 81, 5261 [1959]). —Se. (Rd 30)

Die Autoradiographie <sup>3</sup>H-markierter Verbindungen auf Papierchromatogrammen durch Bedecken des Chromatogrammes mit Röntgenfilm leidet darunter, daß die geringe Energie der Tritium- $\beta$ -Strahlung (E<sub>max</sub> = 18 keV) zum größten Teil vom Papier und der Luft zwischen diesem und dem Film absorbiert wird. A. W. Rogers fand jetzt ein Verfahren, das den autoradiographischen Nachweis auch sehr geringer <sup>3</sup>H-Aktivitäten (bis herab zu 0,07  $\mu$ C bei 4-wöchiger „Belichtung“) gestattet: das Chromatogramm wird in eine 50 °C warme photographische Emulsion getaucht, die das Papier dicht überzieht und teilweise auch in dieses eindringt. Nach zweistündigem Trocknen bei Raumtemperatur werden die so präparierten Chromatogramme bei 5 °C in einem trockenen, dunklen Raum aufbewahrt bis die photographische Emulsion durch die  $\beta$ -Strahlung des <sup>3</sup>H genügend geschwärzt worden ist. (Nature [London] 184, 721 [1959]). —Hg. (Rd 8)

Eine verbesserte Synthese von  $\gamma$ -<sup>32</sup>P-ATP (Adenosin-triphosphat) entwickelten R. Tanaka, Y. Mano und N. Shimazono. Sie verwenden ein in Streptococcus faecalis vorkommendes Enzym, um die Reaktion



zu katalysieren. <sup>32</sup>P-Carbamylphosphat wird aus KH<sub>2</sub><sup>32</sup>PO<sub>4</sub> und KCNO durch 30 min Erwärmen einer wäßrigen Lösung auf 60 °C gewonnen. Nach der enzymatischen Phosphorylierung (20 min bei 30 °C) kann ATP an einer Dowex-1-Säule abgetrennt werden. Die Verteilung der spezifischen Radioaktivität auf die drei Phosphat-Reste des ATP ist  $\alpha$ -P: $\beta$ -P: $\gamma$ -P = 2,2:2,4:100. Verwendet man 1 mC KH<sub>2</sub><sup>32</sup>PO<sub>4</sub>, so beträgt die spezifische Aktivität des  $\gamma$ -Phosphat-Restes 282 700 Imp./min  $\mu$ Atom P. (Biochim. biophysica Acta 36, 262 [1959]). —Hg. (Rd 9)

## Literatur

Leitfaden für Radioaktivität und Strahlenschutz, von N. G. Gussew. Übersetzung aus dem Russischen. VEB Verlag Technik, Berlin 1957. 1. Aufl., 138 S., geb. DM 14.—.

Der als Spezialist gut bekannte Verfasser kann sicher nichts dafür, daß der richtige Titel „Spravotchnik po radioaktivnym islutschenijam i sashitje“ der Originalausgabe falsch mit „Leitfaden für Radioaktivität und Strahlenschutz“ übersetzt wurde. Es handelt sich um ein sehr handliches Nachschlagewerk über radioaktive Strahlungen und Schutzwände, das in Form übersichtlicher Tabellen und Abbildungen eine Fülle nützlicher Daten bringt. Als Einführung oder Leitfaden für Anfänger wird das Buch kaum geeignet sein, auch erscheint mir nicht sicher, ob Mediziner damit gut zurechtkommen werden. Als Nachschlagewerk für Ingenieure und Naturwissenschaftler, die an sich mit dem Gebiet vertraut, rasch diese oder jene Angabe brauchen, ist das Werk empfehlenswert. K. G. Zimmer [NB 609]

Strahlensyndrom — radioaktive Verseuchung, von E. H. Grand. Schriftenreihe über zivilen Luftschutz, H. 7. Verlag Gasschutz u. Luftschutz Dr. Ebeling, Koblenz 1957. 1. Aufl., 180 S., 91 Abb., 27 Tab., geh. DM 19.60.

In Heft 7 der „Schriftenreihe über zivilen Luftschutz“ werden die wichtigsten klinischen Erscheinungen dargestellt, mit denen der Arzt im Falle einer atomaren Katastrophe rechnen muß. Zu unterscheiden sind im wesentlichen die akute Strahlenkrankheit

nach einer kurzzeitigen Ganzkörperbestrahlung durch Neutronen und Gammastrahlung und der chronische Strahlenschaden als Folge einer durch den radioaktiven Niederschlag bedingten Bestrahlung der Oberflächengewebe und der inneren Organe nach Aufnahme des radioaktiven Materials in den Körper (Inhalation, Wunden, Magen-Darmtrakt). In der vorliegenden Abhandlung kommen neben der Prognose und der Therapie der strahlenbedingten klinischen Erscheinungen zugleich auch sanitätstechnische Maßnahmen zur Darstellung. Das Buch kann als ein wertvoller Leitfaden vor allem für den praktisch tätigen Strahlenschutz-Arzt angesehen werden. H. Lungendorff [NB 608]

Biological Effects of Whole-Body Gamma Radiations on Human Beings, von H. O. Davidson. The Johns Hopkins Press, Baltimore 1957. 1. Aufl., 101 S., geb. \$ 4.50.

Eine „Operations Research“-Studie, die versucht, aus dem vorliegenden wenig umfangreichen Tatsachen- und Forschungsmaterial die wesentlichen Gesichtspunkte und die daraus zu ziehenden Folgerungen für zivile und militärische Verteidigung zusammenzufassen. Das Problem wird betont nüchtern angepackt, weder beschönigt noch dramatisiert. Die Studie ist weder für Laien noch für Ingenieure, Mediziner oder Naturwissenschaftler im allgemeinen gedacht, sondern für Verteidigungs-Fachleute. K. G. Zimmer [NB 606]