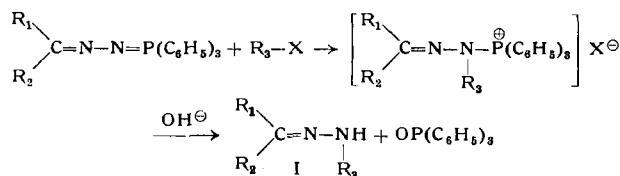


Triphenyl-phosphazine bilden mit Alkylhalogeniden Salze, die in alkalischerem Medium in Alkylhydrazone und Triphenylphosphinoxid zerfallen (mit *L. Göthlich*).



Diese Reaktion gibt Aufklärung über die bisher noch ungewisse Struktur der Phosphazinsalze und erlaubt zum anderen die Darstellung von Monoalkyl-hydrazinen, die durch saure Spaltung der Hydrazone I erhalten werden.

Triphenylphosphin-carboalkoxymethylene können mit Alkyl-halogeniden je nach deren Struktur in zweierlei Weise reagieren. Einmal tritt die von *G. Wittig* und *M. Rieber*<sup>2)</sup> gefundene Bildung C-alkylierter Phosphoniumhalogenide auf, zum anderen kann direkte C-Alkylierung des Phosphinalkylens eintreten (mit *H. Schulz*).

Ylide der Struktur  $R-CH=P(C_6H_5)_3$  werden durch Säurechloride C-acyliert. Die besprochenen Reaktionen der Phosphinalkylenen bilden die Grundlage für neue Synthesemöglichkeiten von Carbonsäuren und Ketonen. [VB 311]

am 28. März 1960

*F. KRÖHNKE*, Gießen: *Synthesen neuartiger Cyanine* (unter Mitarbeit von Dr. *H. Dickhäuser*, Dr. *K. Dickoré* und *Isolde Vogt*, Säckingen).

Das Patent 154448 der Hoechster Farbwerke vom Juli 1904<sup>3)</sup> hat mit den von A. Kaufmann später (1911)<sup>4)</sup> so genannten „Apocyaninen“ bekannt gemacht, d. h. Cyaninen, in denen zwei Chinolin-Kerne unmittelbar, ohne Vermittlung einer Methin-Brücke, verbunden sind. Es entstehen nach den Angaben des Patents stets zwei Verbindungen, die roten „Erythro“- und, in viel geringerer Menge, die gelben, fluoreszierenden „Xantho-apocyanine“. Für beide stellte W. König 1922<sup>5)</sup> Konstitutionsformeln

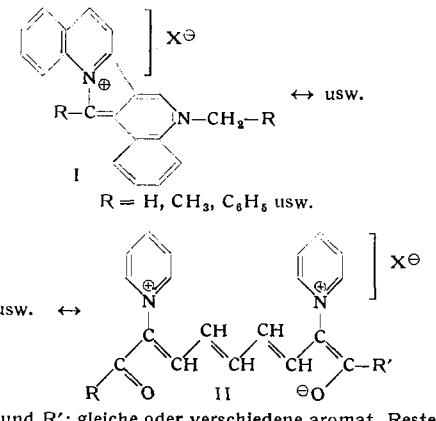
<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 562, 177 [1949].

<sup>3)</sup> DRP. 154448 vom 8. 7. 1904; Friedländer VII, 326 [1902/4].

<sup>4)</sup> Ad. Kaufmann u. P. Strübin, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 690 [1911].

<sup>5)</sup> W. König, ebenda 55, 3293 [1922].

auf; die Konstitution der „Erythro-apocyanine“ konnten *W. H. Mills* und *H. G. Ordish* 1928<sup>4)</sup> im Sinne von *W. König* beweisen. Die stillschweigende Annahme, daß damit auch die „Xantho-Verbindungen“ in ihrem Bau erkannt seien, trifft indessen nicht zu. Vielmehr liegen in ihnen Chinocyanine vor, die durch Eingreifen des einen Chinolinium-Kerns mit seiner 4-Stellung in die  $\alpha$ -(N)-Methylen-Gruppe eines zweiten Moleküls zustande kommen, worauf sich dann die so vereinten Moleküle weiterhin mit der 3,2'-Position zu einem pentacyclischen Gebilde vereinigen, das noch ein Mol Wasserstoff zu einem Dichinolino-pyrrol (1) abspaltet. Dieses Resultat wurde durch eine wesentlich verbesserte Darstellung der fälschlich so genannten „Xantho-apocyanine“, durch Spektrenvergleich, Abbau und Synthese der Abbauprodukte erhalten (*H. Dickhäuser*, 1959).



Die 1933 erstmals nachgewiesene<sup>7)</sup> Reaktivität eines N(Py)-Methylens, die sich durch geeignete, benachbarte Gruppen stark steigern lässt, ist nicht nur bei der Bildung der „Xantho-apocyanine“ (I) im Spiel. Vielmehr lassen sich mit ihrer Hilfe Cyanine eines neuen Typs aufbauen (K. Dickré, 1959), in denen die positiven Ladungen in den Pyridinium-Kernen fixiert bleiben. In dem Be-tain-salz II „oscillieren“ z. B. die negativen Ladungen zwischen zwei Sauerstoffatomen („Aniono-cyanine“). [VB 312]

<sup>6</sup>) W. H. Mills u. H. G. Ordish, J. chem. Soc. [London] 1928, 71.

<sup>7)</sup> F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 605 [1933].

## Rundschau

**Die Zunahme des  $^{14}\text{C}$ -Gehaltes der Atmosphäre** war auf Grund der Atomwaffenversuche auf 3 bis 5 % je Jahr veranschlagt worden. Neue Untersuchungen an Haferproben aus der Nähe von Cambridge (England) aus den Jahren 1953 bis 1959 ergaben jedoch stark steigende Werte (Vergleichsjahr 1953; in %):

1953	0,0	1957	+ 11,5
1954	- 0,7	1958	+ 14,5
1955	+ 1,2	1959	+ 31,8
1956	+ 3,0		

*E. H. Willis* bemerkt dazu, daß menschliches Nackenhaar, welches im Spätsommer 1959 geschnitten wurde gegenüber dem Hafer von 1953 einen Anstieg von 16,5 % zeigte (d. h. also, daß damals noch vorwiegend Getreide der Vorjahrsernte verzehrt wurde). (Nature [London] 185, 552 [1960]). — Bo. (Rd 164)

**Alkoxy-dekaborane**,  $B_{10}H_{12}OR$ , stellten *M. F. Hawthorne* und *J. J. Miller* nach einer neuartigen Reaktion dar. Natrium-dekaborane liefern in Gegenwart von einem Gramm-Atom Jod in Dialkyläthern die betreffenden Alkoxy-Verbindungen, hochsiedende farblose Flüssigkeiten ( $R = -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -nC_4H_9, -C_6H_5$ ; Ausb. 13–26%). Sie hydrolysieren rasch zu Borsäure. Ihr Bildungsmechanismus ist noch unklar. Eine starke IR-Bande bei  $8 \mu$  ist vermutlich dem  $C-O-B$ -System zuzuschreiben. (J. Amer. chem. Soc. 82, 501 [1960]). —Se. (Rd 167)

**B-Si-Bindungen** haben in B-Silyl-borazinen *A. H. Cowley, H. H. Sisler* und *G. E. Ryschkewitsch* erhalten. Umsetzung von B-trichloro-N-trimethylborazin mit Triphenylsilyl-kalium ergab B-tris-(triphenylsilyl)-N-trimethyl-borazin als ätherlösliches Produkt (Ausb. 78 %, Fp 58 °C). Die Verbindung, wie die des entsprechenden Phenylborazins, wird durch 20-proz.  $H_2SO_4$  rasch zersetzt. (J. Amer. chem. Soc. 82, 501 [1960]). —Se. (Rd 168)

Über zwei neue Platin-Fluoride,  $\text{PtF}_5$  und  $\text{PtOF}_4$ , berichten N. Bartlett und D. H. Lohmann. Beide Verbindungen entstehen bei der Umsetzung von gasförmigem  $\text{F}_2$  mit Pt-Schwamm und trockenen Pt-Verbindungen, einschließlich  $\text{PtJ}_4$  und  $\text{PtCl}_2$ , in einer Quarzapparatur. Fluorierung von  $\text{PtCl}_2$  bei 200 °C gibt  $\text{PtF}_4$ , bei ca. 350 °C entstehen  $\text{PtF}_5$  und etwas  $\text{PtOF}_4$ , das durch Vakuumsublimation bei 100 °C leicht abtrennbar ist.  $\text{PtF}_5$ ,  $\text{Fp}$  75 bis 76 °C,  $K_p$  300–305 °C, paramagnetisch, ist eine dunkelrote Flüssigkeit, die rasch mit Wasser reagiert, wobei 75 % Pt als Fluoroplatinat in Lösung gehen.  $\text{PtOF}_4$  ist eine bei ca. 155 °C sublimierende tiefrote Substanz, die unter Druck bei 260 °C schmilzt. Sie wird am besten durch Fluorierung von Pt-Schwamm bei 250 °C erhalten, wobei der erforderliche Sauerstoff Quarz entzogen wird. Das magnetische Moment stimmt mit 2 unpaaren Elektronen überein. Die Verbindung reagiert heftig mit Wasser, wobei nach Ozon riechende Gase entstehen. (Proc. Chem. Soc. 1960, 14). — Ma. (Rd 109)

**Radiochemische Trennungen durch Amalgamaustausch** gelingen nach *J. R. DeVoe, Ch. K. Kim und W. W. Meinke* schnell und selektiv. Wenn ein Amalgam mit einer relativ hohen Konzentration an inaktiven Atomen eines Elementes durch lebhaftes Rühren mit einer Lösung in intensiven Kontakt gebracht wird, welche Ionen von Radioisotopen dieses Elementes enthält, so findet innerhalb weniger Minuten ein Austausch zwischen beiden Phasen statt, der dazu führen soll, daß praktisch bald die gesamte Aktivität in das Amalgam übergegangen ist. Da Ionen anderer Elemente aus der wäßrigen Lösung nicht mit den Atomen des gewünschten Elementes im Amalgam austauschen, ist das Verfahren selektiv. So war eine Trennung Cd-Zn mit Cd-Amalgam innerhalb 3 min mit einem Dekontaminationsfaktor von  $10^4$  für Zn möglich. (Talanta 3, 298 [1960]). —Bd. (Rd 124)

**$^{32}\text{Si}$  wird durch Höhenstrahlung aus Argon gebildet.** Es besitzt eine Halbwertszeit von rd. 710 a und geht unter  $\beta$ -Austritt in  $^{32}\text{P}$  über (Halbwertszeit 13,3 d). Damit wird das  $^{32}\text{Si}$  zu einem für geochemische Datierungen überaus interessanten Isotop. Man hofft, speziell ozeanographische Probleme mit Hilfe von  $^{32}\text{Si}$  lösen zu können, wird es doch von Kieselschwämmen, Radiolaren und Diatomeen angereichert. Nach vorläufigen Untersuchungen von D. Lal, E. D. Goldberg und M. Koida bilden sich  $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ g} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}$  auf der Erde. Damit dürften auf der Erde 1,75 kg  $^{32}\text{Si}$  vorhanden sein. (Science [Washington] 131, 332 [1960]). —Bo. (Rd 163)

**Zur Tritium-Bestimmung** entwickelten M. Muramatsu und T. Sasaki ein Verfahren, bei dem die  $^3\text{H}$ -haltige Probe zunächst verbrant wird. Das entstandene  $^3\text{H}_2\text{O}$ -haltige Wasser läßt man dann mit überschüssigem Octadecyl-magnesiumbromid reagieren, wobei sich Octadecan- $^3\text{H}$  bildet. Dieses bringt man in benzolischer Lösung in ein Schälchen, läßt das Lösungsmittel verdampfen und bestimmt die Radioaktivität mit Hilfe eines Durchflußzählrohres. Das Verfahren arbeitet ohne memory-effect. (Science [Washington] 131, 302 [1960]). —Hg. (Rd 149)

**Bicyclopentadienyl-nickel-acetylen** (I) wurde als erste Nickel-Verbindung ihrer Art von M. Dubeck dargestellt. Es entsteht aus Nickelocen mit Acetylen bei  $80^\circ\text{C}$  unter Druck (Fp  $145^\circ\text{C}$ , Ausbeute 48%). Es bildet leuchtend grüne Platten und läßt sich für kurze Zeit auch in Luft handhaben. Aus seinem Diamagnetismus schließt man auf eine Struktur mit vier  $\pi$ -Bindungen von  $\text{C}_2\text{H}_2$  zu den beiden Nickel-Atomen. (J. Amer. chem. Soc. 82, [1960]). 502 —Se. (Rd 165)

**Die Äthylen-Polymerisation mit löslichen Katalysatoren** beschreiben D. S. Breslow, W. P. Long und N. R. Newburg. Als Katalysatoren verwenden sie lösliche Komplexe aus Dicyclopentadienyltitandichlorid und Alkyl-aluminium-Verbindungen. Durch Einwirkung von Dicyclopentadienyltitandichlorid in Toluol auf Diäthyl-aluminiumchlorid entsteht ein in Toluol und Heptan löslicher Komplex, der in blauen Kristallen erhalten werden kann. Er besteht aus Dicyclopentadienyl-titanmonochlorid und Diäthyl-aluminiumchlorid. Dieser Katalysator bewirkt die Polymerisation von Äthylen ebenso schnell wie die gewöhnlichen Ziegler-Katalysatoren, die in heterogener Phase verwendet werden. Es ergab sich, daß zur Polymerisation geringe Mengen von Sauerstoff erforderlich sind, die Titan(III) in Titan(IV) überführen. Polymerisationen in Toluol verlaufen schneller als in Heptan; die in Heptan erhaltenen Polymeren besitzen ein höheres Molekulargewicht. Die Polymerivate zeichnen sich durch extrem geringen Gehalt an Methyl-Gruppen aus (0,05%). (Rubber and Plastics Age 41, 155 [1960]). —Ost. (Rd 162)

**Halbleitende organische Polymere** stellten R. McNeill und D. E. Weiss her. Sie vermischten Phthalsäure-anhydrid, Hydrochinon und Pyromellitsäure-dianhydrid mit  $\text{ZnCl}_2$  als Katalysator und erhitzten das Gemisch unter Stickstoff 48 h auf  $200^\circ\text{C}$  und 24 h auf  $250^\circ\text{C}$ . Das gemahlene Reaktionsprodukt wurde mit Aceton,  $\text{HCl}$  und Wasser gewaschen. Zur Messung der Leitfähigkeit wurde eine Fraktion bestimmter Korngröße noch einmal 6 h auf  $250^\circ\text{C}$  erhitzt und dann mit 6,8 atm zusammengepreßt. Der spezifische Widerstand der besten Probe betrug  $7 \cdot 10^3 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ . Das ist eine um den Faktor  $10^4$  größere Leitfähigkeit als sie kristallisierte organische Halbleiter aufweisen. Das Polymer ist ein Halbleiter vom p-Typ. (Australian J. Chem. 12, 643 [1959]). —Hg. (Rd 145)

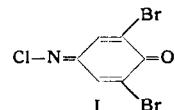
**Ein neues Verfahren zur Identifizierung funktioneller Gruppen auf Grund ihrer Elektronenaffinität** entwickelten J. E. Lovelock und S. R. Lipsky. Man benötigt dazu eine Ionisierungskammer und eine Vorrichtung, um den Strom zu messen, der bei einer bestimmten Spannung in der Kammer fließt. In der Kammer befindet sich Stickstoff, der durch radioaktives Material ionisiert wird. Tritt eine organische Verbindung in die Kammer, so wird sich der darin fließende Strom entsprechend der Elektronenaffinität der funktionellen Gruppe vermindern. Die Elektronenaffinität organischer Verbindungen nimmt in der Reihenfolge organ. Halogenide < Alkohole < Ester < Kohlenwasserstoffe ab. Diese Möglichkeit, organische Stoffe automatisch auf ihre funktionellen Gruppen zu analysieren, sollte sich bei der qualitativen Gaschromatographie als nützlich erweisen. (J. Amer. chem. Soc. 82, 431 [1960]). —Hg. (Rd 152)

**Ein mikrochemischer Nachweis von Nitroso-Verbindungen** besteht nach V. Anger in der Umsetzung mit Diphenyl-benzidin in 85-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Nitroso-Gruppe oxydert das Diphenyl-benzidin zu einem blauen, chinoiden Farbstoff. Bei der Ausführung

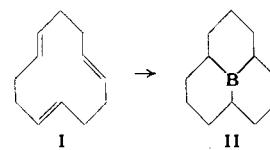
als Tüpfelreaktion lassen sich Nitroso-Verbindungen in Mengen von etwa 1  $\mu\text{g}$  nachweisen. Die als Oxime aufzufassenden Iso-nitroso-Verbindungen geben die Reaktion nicht. (Mikrochim. Acta 1960, 58). —Hg. (Rd 148)

**Zur Mikrotitration organischer Basen bewährt sich Acetanhydrid** als nicht-wässriges Lösungsmittel. M. Guttersen und T. S. Ma fanden, daß sich bei  $0^\circ\text{C}$  und mit 0,01 n  $\text{HClO}_4$  Basen titrieren lassen, deren  $\text{pK}_b$ -Wert in Wasser  $< 13,5$  ist. Den Endpunkt der Titration bestimmt man potentiometrisch oder mit Hilfe eines Indikators (z. B. Kristallviolet, Triphenylecarbinol, Neutralrot, Dibenzalaceton). Die visuelle Endpunktbestimmung ist genauer. 20–60  $\mu\text{Val}$  der Probe werden in Essigsäure gelöst und in 30 ml Acetanhydrid titriert. Der Fehler beträgt  $\pm 4\%$ . (Mikrochim. Acta 1960, 1). —Hg. (Rd 147)

**Zum qualitativen Nachweis prim. und sek. Amine** mischt man nach S. Kamiya das freie Amin bzw. seine alkoholische oder ätherische Lösung mit etwas Schwefelkohlenstoff und dampft auf dem  $80$ – $90^\circ\text{C}$  warmen Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand wird in wenig Alkohol aufgenommen, mit einem Tropfen 5-proz. Natriumacetat-Lösung und 1–2 Tropfen einer 0,1-proz. 2,6-Dibrom-chinon-chlorimin-Lösung (I) versetzt. Prim. aromatische Amine geben eine beständige violette Färbung, bei prim. aliphatischen Aminen bildet sich zunächst eine rote Verbindung, deren Farbe sogleich nach gelb umschlägt. Sek. aliphatische Amine geben sofort eine gelbe, Methyl- oder Äthylanilin eine grüne Färbung. (Japan Analyst 9, 26 [1960]). —Hg. (Rd 151)

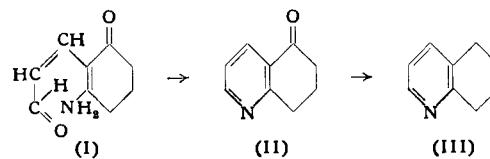


**Über Synthese und Eigenschaften von Perhydro-9b-boraphenalen**, einem B-C-Heterocyclicus, berichten N. N. Greenwood und J. H. Morris. Die Verbindung (II) wurde durch Trimerisierung von Butadien zu Cyclododecatrien-(1,5,9) (I) in Gegenwart von Diäthylaluminiumchlorid- $\text{TiCl}_4$ -Katalysator und Behandeln des Triens mit Borwasserstoff-Triäthylamin in siedendem Leichtbenzin gewonnen. II ist eine farblose, leicht oxydierbare, ölige, mit Wasser nicht, mit Cyclohexan oder  $\text{CCl}_4$  mischbare Flüssigkeit. Die Verbindung wurde durch Analyse, Molekulargewicht, IR-Spektrum, Dichte, Brechungsindex und Dampfdruck charakterisiert. Perhydro-boraphenale zeigen selbst bei  $-40^\circ\text{C}$  keine Tendenz zur Komplexbildung mit Tetrahydrofuran, während mit Pyridin ein mäßig stabiler, fester Komplex entsteht. Die relative Stabilität der Komplexe mit  $\text{NH}_3$ , Triäthylamin und Piperidin wurde bestimmt. (Proc. Chem. Soc. 1960, 25). —Ma. (Rd 110)



**Eine neue Tropon-Synthese** teilen A. P. Ter Borg, R. van Helden, A. F. Bickel, W. Renold und A. S. Dreiding mit. Nach der Methode von Doering und Knox<sup>1</sup>) wurde Ditropyläther durch Zugabe eines Tropylumsalzes zu überschüssigem Alkali in wässriger Lösung dargestellt. Beim Erhitzen des Ditropyläthers über mit Säure behandeltem Silicagel findet eine Disproportionierung statt, wobei Tropon und Cycloheptatrien entstehen. Das Cycloheptatrien wurde in einem Stickstoff-Strom zwischen  $65^\circ\text{C}/150$  Torr und  $125^\circ\text{C}/20$  Torr abgetrennt und das Tropon in 80-proz. Ausbeute bei  $70^\circ\text{C}/0,3$  Torr abdestilliert. (Helv. chim. Acta 43, 457 [1960]). —Ost. (Rd 19)

**Tetrahydrochinolin (III)** (bisher nur schwierig zugänglich) wurde von F. Zymalkowski und J. Rimek dargestellt, indem 3-Amino-cyclohexen-(2)-on-(1) mit Propinal in Dimethylformamid zu 5-Oxo-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (II) umgesetzt wurde. Das als Zwischenprodukt gebildete Addukt (I) braucht nicht isoliert zu werden; der Ringschluß findet beim Erhitzen auf  $140$ – $150^\circ\text{C}$  statt. Die Ausbeute an II beträgt 55–60%,  $\text{Kp}_6$  116–117 °C. Nach der

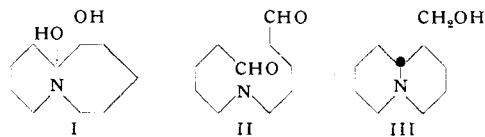


Methode von Wolff-Kishner in der Ausführung nach Huang-Minlon wurde II fast quantitativ in III überführt. (Naturwissenschaften 47, 83 [1960]). —Ost. (Rd 161)

<sup>1</sup>) J. Amer. chem. Soc. 73, 876 [1951].

**Eine einfache Synthese des Pentacens beschreiben V. Bruckner, A. Karczag, K. Körmenty, M. Meszaros und J. Tomasz. Pentacen-6,13-chinon, das nach Ried und Anthöfer<sup>1)</sup> leicht aus Cyclohexan-1,4-dion und o-Phthalsäureanhydrid in 78-proz. Ausbeute zugänglich ist, wurde mit Al-tricyclohexoxyd in siedendem Cyclohexanol reduziert, wobei Pentacen sich schon in gut ausgebildeten Kristallen aus der siedenden Lösung abscheidet. Durch Waschen mit Cyclohexanol, Eisessig, konz. Salzsäure und Wasser wurde ein analysenreines Produkt erhalten. (Tetrahedron Letters 1960, Nr. 1, S. 5). —Ost. (Rd 107)**

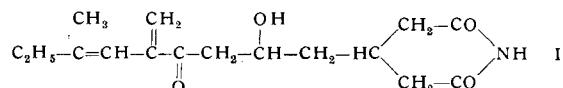
**Das Lupinin-System und das Pyrrolizidin-System der Senecio-Alkaloide** wurden nach dem Schema der Robinson-Schöpf-Synthese von E. van Tamelen und R. L. Foltz sowie N. J. Leonard und S. W. Blum synthetisiert. Im ersten Falle wurde N-Benzyl-N,N-bis-( $\omega$ -n-valerat) durch Acyloin-Ringschluß zu N-Benzyl-azacycloundecan-6-ol-7-on umgesetzt, das mit LiAlH<sub>4</sub> reduziert und ka-



talytisch von der Benzyl-Gruppe befreit wurde (I). Beim Stehenlassen von I mit HJO<sub>4</sub> bei pH = 5 für 24 h cyclisierte sich der durch Ringspaltung gebildete Aldehyd (II). Der cyclische Aldehyd

CH<sub>2</sub>OOCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> wurde mit LiAlH<sub>4</sub> zu D,L-Epilupinin (III) reduziert. Im zweiten Falle wurde von  $\gamma,\gamma'$ -Imino-bis-butylaldehyd-tetraäthyl-diacetal ausgegangen. Der Imino-bis-aldehyd wurde mit Phosphatpuffer bei pH = 7 für sieben Tage stehen gelassen. Nach NaBH<sub>4</sub>-Reduktion und Benzoylierung wurde das Benzoyloxymethyl-pyrrolizidin-hydrochlorid (IV) isoliert, das in Pseudo-heliotridan übergeführt werden konnte. (J. Amer. chem. Soc. 82, 502, 503 [1960]). —Se. (Rd 166)

**Streptimidon (I), ein neues Antibioticum aus Streptomyces isolierten R. P. Frohardt und Mitarbb.** Es steht Actidion, Inacton, Feremicidin und Streptantacin A und B in verschiedenen Eigenschaften nahe. Es wird aus dem Kulturschlamm mit Äthylacetat bei pH 5 gewonnen und ist in wässriger Lösung bei pH 4,5 am stabilsten. Aus Abbaustudien wurde die Struktur eines 3-(2-Hydroxy-7-methyl-5-methylen-4-oxo-6-nonenyl)-glutaramids erschlossen. Die



überkreuzt konjugiert stehenden Doppelbindungen mit der 5-Methylen-Gruppierung wurden vornehmlich aus den Ergebnissen der Ozonisierung, Hydrierung und Spektraldaten gefolgert. (J. Amer. chem. Soc. 81, 5500 [1959]). —Se. (Rd 52)

**Chlorobium-Chlorophyll, „CbCh (660)“**, unterscheidet sich dadurch von allen bisher bekannten Chlorophyllen, daß es keinen Cyclopentanon-Ring zwischen C<sub>7</sub> und C-6, keine Carbomethoxy-Gruppe an C-10 und keine Methoxyl-Gruppe enthält. CbCh (660) wurde von A. S. Holt und H. V. Morley aus *Chlorobium thiosulfatophilum*, Stamm VN, isoliert und weist eine intensive Absorption bei 660 m $\mu$  auf ( $\epsilon = 95400$ ). Wie in anderen Chlorophyllen sind eine konjugierte Carbonyl-Gruppe, eine Alkohol-Gruppe und Magnesium in der Molekül nachzuweisen; Mg kann mit verdünnten Säuren abgespalten werden. Chromsäure-Oxydation lieferte drei Imide, von denen eines, Methyl-n-propyl-maleinimid, weder in einem der bisher bekannten Chlorophylle, noch in einem anderen natürlich vorkommenden Porphyrin gefunden wurde. (J. Amer. chem. Soc. 82, 500 [1960]). —Se. (Rd 169)

**Die Wirkung kleinsten Strahlendosen auf menschliche Embryonen** behandelt Jack Schubert. Nach neueren Untersuchungen führen bereits sehr kleine Strahlendosen ( $\sim 2$  r), denen der menschliche Foetus bei der röntgendiagnostischen Pelvimetrie der Mutter ausgesetzt ist, zu einer Verdoppelung der tödlich verlaufenden Krebskrankungen im Kindesalter (bis zu 10 Jahren). Setzt man voraus, daß zwischen der Wahrscheinlichkeit eines Strahlenschadens im Foetus und der Strahlendosis von 20 mr bis 2 r eine angenähert lineare Beziehung besteht, so nehmen die tödlich ausgehenden neoplastischen Erkrankungen zwischen 0 und 10 Jahren durch radioaktive Niederschläge (Belastung des Foetus etwa 0,02 r) z. Zt. um etwa 1 %, durch natürliche Strahleneinwirkung (0,1 r) um

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 65, 601 [1953].

etwa 5 % zu. Umgerechnet auf die Erdbevölkerung ergibt sich daraus, daß jährlich zusätzlich mindestens 300 Kinder durch radioaktiven Fallout, 1500 Kinder durch natürliche Strahlenwirkung an neoplastischen Erkrankungen sterben. Kinder in utero stellen also wahrscheinlich den strahlenempfindlichsten Teil der menschlichen Bevölkerung dar, was bei künftigen Diskussionen über die Strahlengefährdung des Menschen zu berücksichtigen ist. (Dtsch. med. Wschr. 85, 213 [1960]). —Hg. (Rd 114)

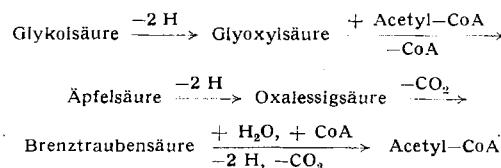
**Mannose ist ein Gift für Bienen.** Nach Untersuchungen von A. Sols, E. Cadenas und F. Alvarado haben Bienen viel Hexokinase, die eine größere Affinität zu Mannose als zu Glucose und Fructose besitzt. Infolgedessen wird Mannose etwa 1,7-mal so schnell nach der Reaktion Mannose + ATP  $\rightarrow$  Mannose-6-phosphat + ADP phosphoryliert wie Glucose. Gleichzeitig besitzen die Bienen aber fast keine Phosphomannose-Isomerase, die zur Katalyse der Umwandlung Mannose-6-phosphat  $\rightleftharpoons$  Fructose-6-phosphat nötig wäre. Der Mannose-Stoffwechsel bleibt also auf der Stufe des Mannose-6-phosphates stehen, das ein kompetitiver Hemmstoff für das Enzym Phosphoglucose-Isomerase ist. Dies zusammen mit der Hemmung der Glucose- und Fructose-Phosphorylierung bedingt die Toxicität der Mannose für Bienen. (Science [Washington] 131, 297 [1960]). —Hg. (Rd 150)

**Eine verminderte Resorptionsfähigkeit des Darms** fand J. A. Nissim nach Gabe von Trimethyl-hexadecyl-ammonium-stearat. Mäuse erhielten die wasserunlösliche Substanz in Konzentrationen von 0,025—0,5 % mit der Nahrung. Ab 0,1 % verloren die Tiere bei gleichbleibender Nahrungsaufnahme rasch an Gewicht und starben je nach Höhe der Dosis nach 2—5 Monaten, einigen Wochen oder (bei 0,5 %) nach 3—12 Tagen. In höheren Dosen zerstört die Verbindung die Epithelzellen der Darmschleimhaut, geringere Dosen (0,05 %) setzen die Funktionsfähigkeit dieser Zellen herab und führen zu Hypertrophie und Hyperplasie des Darms. — Von einem gesunden Mann wurde täglich 1 g der Substanz 3 Wochen lang gut vertragen. Es trat ein Gewichtsverlust von 7 kg auf, der nach Absetzen des Mittels durch vermehrte Nahrungsaufnahme rasch wieder ausgeglichen werden konnte. (Nature [London] 185, 222 [1960]). —Hg. (Rd 115)

**Die enzymatische Bildung von Desoxy-ribonucleotiden aus Ribonucleotiden** untersuchten P. Reichard und L. Rutberg. Sie gewannen aus *Escherichia coli* ein Enzym-System, das Cytidin-5'-phosphat in Desoxy-cytidin-5'-phosphat überführt. Dabei müssen Adenosintriphosphat (ATP), Mg<sup>2+</sup>-Ionen und reduziertes Triphosphopyridin-nucleotid (TPNH) anwesend sein. Als erstes Reaktionsprodukt entsteht offenbar Desoxy-cytidin-5'-diphosphat, das dann zum Monophosphat gespalten wird. Die Wirkung des ATP kann sich jedoch nicht in der Phosphorylierung des Cytidin-5'-monophosphates zum Diphosphat erschöpfen, denn auch für die Reduktion des Diphosphates sind noch alle drei Cofaktoren notwendig. (Biochim. biophysica Acta 37, 554 [1960]). —Hg. (Rd 144)

**Den Einfluß von Progesteron auf den Galaktose-Stoffwechsel** untersuchten Y. J. Topper, E. S. Maxwell und L. A. Pesch. Progesteron stimuliert die Galaktose-Oxydation, indem es die Epimerisierung der Galaktose zu Glucose (UDPGal  $\rightarrow$  UDPG) fördert. Das Hormon beeinflußt jedoch nicht das epimerisierende Enzym direkt. Vielmehr hemmt es das Enzym Aldehyd-Dehydrogenase, das Aldehyde zu Carbonsäuren oxydiert und dabei Diphosphopyridin-nucleotid (DPN) verbraucht. Durch diese Hemmung bewirkt das Hormon, daß der Galaktose-Epimerase genügend DPN zur Verfügung steht. (Biochim. biophysica Acta 37, 564 [1960]). —Hg. (Rd 146)

**Der oxidative Abbau von Glykolsäure und Glyoxylsäure** in Mikroorganismen (*Escherichia coli*) vollzieht sich nach H. L. Kornberg und J. R. Sadler in einem Dicarbonsäure-Cyclus, der aus folgenden Reaktionen besteht:



Das im letzten Schritt gebildete Acetyl-Coenzym A kondensiert erneut mit einem Molekül Glyoxylsäure und schließt so den Kreis. Insgesamt wird bei jeder „Umdrehung“ des Cyclus ein Molekül Glyoxylsäure zu CO<sub>2</sub> und Wasser oxydiert: CHO—COOH + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  2 CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. (Nature [London] 185, 153 [1960]). —Hg. (Rd 157)