

Dabei ist eine zeitliche Verschiebung zwischen der zuerst einsetzenden Diuresehemmung und der später folgenden Zunahme der Harnosmolarität zu beobachten. Sie beträgt bei normalernährten Versuchspersonen 15 min, bei über längere Zeit koehsalzreicher Ernährung bis zu 30 min.

Die zeitliche Verschiebung zwischen Antidiurese und Konzentrationsanstieg ist linear vom log der Hormon-Dosis abhängig.

Die Größe der Antidiurese ist bei gleichbleibender Wasserung der Versuchspersonen von der Harnosmolarität vor der Hormonabgabe abhängig. Die Zunahme der Harnosmolarität nach Vasopressin-Injektion zeigt unter gleichen Versuchsbedingungen eine gegenläufige Abhängigkeit von der Ausgangslage der Harnosmolarität.

Die Befunde weisen darauf hin, daß während einer Wasserdurese die vasopressin-bedingte Diuresehemmung und Zunahme der Harnosmolarität nicht durch die Annahme einer vermehrten Wasserrückresorption und damit gekoppeltem passiven Anstieg der Harnosmolarität zu erklären sind. Beide Vorgänge scheinen unabhängig voneinander verlaufen zu können.

EMIL von SKRAMLIK, Berlin, *A. KOHLSTRUNK* und *INGRID SCHÜTT*, Schwerin: *Untersuchungen über die Verwertung von Nichtweißstickstoff im menschlichen Körper bei Verwendung von ^{15}N .*

Bei Verabreichung einer an Eiweiß sehr armen Kost (Eiweißgehalt etwa 28 g) kommt es zu einer Einsparung von Körpereiwweiß, wenn gleichzeitig ein organisches Ammoniumsalz (Diammoniumadipinat) in Mengen von etwa 20 g täglich mit verabfolgt wird. Es muß sich um ein organisches Salz handeln, denn mit Hilfe anorganischer Salze kann man eine Eiweißersparnis nicht herbeiführen. Dieser eigenartige Befund, der darauf hinweist, daß der menschliche Organismus in der Lage ist, Eiweiß aus Nichtweißstickstoff aufzubauen, sollte nun unter Verwendung des Isotops ^{15}N weiter geklärt werden. Man ging so vor, daß man in das Diammoniumadipinat zu etwa 10 % ^{15}N einbaute.

Dabei hat es sich gezeigt, daß ein ansehnlicher Teil des Isotops sehr rasch durch die Nieren im Harn, ein kleiner Teil durch den Darm im Kot ausgeschieden wird. Dieser Vorgang ist in wenigen Tagen abgeschlossen. 24, spätestens 48 h nach Aufnahme von ^{15}N , erscheint eine gewisse Menge dieses Isotops im Blute, und zwar in den Serumweißkörpern, nicht in den Blutkörperchen. Diese Menge bleibt im Blute über längere Zeit auffindbar; sie schwindet erst nach Ablauf von 4 bis 5 Wochen. Es wird also ein Teil des Isotops verwertet, was zugleich mit dem Befunde der Besserung der negativen Stickstoffbilanz bei Verabfolgung einer an Eiweiß armen Diät mit Eindringlichkeit darauf hinweist, daß Eiweiß auch aus Nichtweißmaterial gebildet werden kann. Es wurde dabei auch eine ^{15}N -Bilanz aufgestellt. Dabei hat es sich gezeigt, daß der Verbleib eines nicht unbedeutenden Teiles, eines Drittels der zugeführten ^{15}N -Mengen, vorerst nicht nachgewiesen werden kann. Wahrscheinlich findet ein Einbau in das Zelleiweiß statt.

E. HEERD, Bad Nauheim und *K. OHARA*, Nagoya/Japan: *Über den Mechanismus der Wasserdampf-abgabe der menschlichen Haut.*

Geprüft werden sollte, ob die Wasserdampf-abgabe durch die menschliche Haut unter thermoindifferenten Bedingungen auf der Sekretion kleiner Schweißmengen und deren völliger Verdunstung

beruht oder auf der Diffusion von Wasserdampf von der feuchten Unterfläche der Haut durch die Epidermis hindurch bei ruhenden Schweißdrüsen. Dazu wurde bei zwei Versuchspersonen mittels einer feinen elektronischen Waage an einer 10 cm² großen Hautfläche der Innenseite des Unterarmes die Wasserdampf-abgabe gegen Dampfdrucke von 3 bis 25 mm Hg bestimmt. Ergebnisse: 1. Die abgegebene Wasserdampfmenge ist eine lineare Funktion der Zeit. Schwankungen, die für eine nervale gesteuerte Wasserdampf-abgabe sprechen könnten, wurden nicht festgestellt. 2. Der Wasserdampfdruck, der sich auf der Hautoberfläche bei konstanter Hauttemperatur einstellt, ist eine lineare Funktion des Dampfdrucks in der umgebenden Luft. 3. Ebenso ist die relative Feuchte auf der Hautoberfläche eine lineare Funktion des Umgebungsdampfdrucks. 4. Die extrapolierten Werte für Dampfdruckgleichgewicht bei 2. und für 100 % r. F. bei 3. liegen beim Sättigungsdampfdruck der jeweiligen Hauttemperatur. Wäre eine nachweisbare Schweißsekretion vorhanden, so müßten beide Kurvenendpunkte bereits unterhalb des theoretischen Sättigungsdrucks erreicht sein. Aus diesen Befunden folgt, daß die Wasserdampf-abgabe kleiner Hautstellen, die nicht zum emotionalen Schwitzen neigen, beim Menschen in thermoindifferenter Umgebung durch Diffusion erfolgt. Ein eventueller sekretorischer Anteil konnte noch nicht abgegrenzt werden. [VB 350]

GDCh-Ortsverband Köln

am 24. Juni 1960

H. HOYER, Leverkusen: *Wasserstoffbrücken-Bindung und chromatographische Trennbarkeit.*

Der Verlauf der chromatographischen Trennung solcher Isomerenpaare, die sich durch die Anzahl der inneren Wasserstoffbrücken im Molekül unterscheiden, läßt sich voraussehen, wenn man ein polares Adsorbens und einen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel verwendet.

Dies kann man mit mehr als 100 Trennungen in verschiedenen Substanzklassen belegen. An Aerosil wird z. B. 2-Hydroxy-anthrachinon unter Beteiligung einer zwischenmolekularen Wasserstoffbrücke seiner β -ständigen Hydroxy-Gruppe stärker adsorbiert als das α -Isomere. An alkalischem Silicagel wirkt bei der Trennung dieser Hydroxy-anthrachinone auch Salz-bildung mit, die sich vielfach an den Farben der adsorbierten Verbindungen und bei manchen Trennungen (z. B. Alizarin von 1,3-Dihydroxy-anthrachinon) an Änderungen der Adsorptionsrangordnung erkennen läßt. Im 1-Nitro-2-hydroxy-anthrachinon ist die Bildung einer inneren Wasserstoffbrücke infolge Verdrehung der Nitro-Gruppe behindert, wie sich aus dem IR-Spektrum der Verbindung und aus ihrem *Stuart-Briegleb*-Modell ableiten läßt. Dadurch wird die Stellung dieser Verbindung in der Adsorptionsrangordnung bei Isomeren-trennungen sowohl an alkalischem Silicagel wie auch an *Aerosil* bestimmt.

Aus dem chromatographischen Verhalten der 2-Nitro-3(X)-aniline (X = NO_2 , Br, Cl) und Isomeren dieser Verbindung läßt sich auf die Herausdrehung der 2-ständigen Nitro-Gruppe in 2-Nitro-3(X)-anilinen schließen, und dieser Schluß kann auf Grund der Hydroxyl-Valenzschwingungsabsorption in den IR-Spektren der entspr. Phenole bestätigt werden. [VB 362]

Rundschau

Dünne Flüssigkeitsfilme dämpfen Oberflächenwellen. Quantitative Untersuchungen von *R.G. Vines* an Cetylalkohol-Filmen auf Wasser ergaben eine mäßige Übereinstimmung mit den berechneten Werten, wenn der berechnete Dämpfungsfaktor μ additiv aus dem Anteil für die viscositätsabhängige und dem für die oberflächen-spannungsabhängige Dämpfung gebildet wird. Ein weiterer noch unbekannter Dämpfungsmechanismus muß deshalb angenommen werden. Bei Filmen sehr geringer Oberflächenspannung (Äthylstearat) ist der Effekt örtlich verschieden, da die Substanz durch die Wellenbewegung vom Ursprungsort wegbewegt wird. Im Gegensatz zu Aussagen von *Dorrestein* beruht die Wirkung von Oberflächenfilmen nicht nur auf der Behinderung der Wellenbildung, sondern auch auf echter Dämpfung. Die Amplituden der Wellen wurden durch Bestimmung ihrer Brechkraft gemessen. (Austral. J. Physics 13, 43 [1960]). —Hoe. (Rd 317)

Den Isotopie-Effekt bei der elektrolytischen Überführung von Salzschnmelzen untersuchten *A. Lundén* und *A. Loddington* an ZnCl_2 , ZnBr_2 , PbCl_2 , PbBr_2 und TlCl . In einem Trennrohr von 200 mm Länge und 4 mm Durchmesser wurde etwa 300 h mit 160 mA elektrolysiert und nach dem Erstarren die Schmelze massenspektrographisch analysiert. Die Masseneffekte (relative Differenz der

Wanderungsgeschwindigkeiten durch relative Massendifferenz) der Anionen zweiwertiger Metalle gehorchen gut dem Ausdruck

$$\mu = -0,054 \left(1 + \frac{m^-}{2,2 m^+} \right)^{-1}$$

(Z. Naturforsch. 15 a, 320 [1960]). —Hoe.

(Rd 318)

Stärkere Adsorption von Anionen und Kationen an der Oberfläche von Gold und Platin wurde nach Bestrahlung mit γ -Strahlen einer ^{60}Co -Quelle (ca. 800 000 r/h) beobachtet. Vermutlich wird zu Beginn der Bestrahlung eine Oxidschicht gebildet, die die Adsorption verstärkt. Der beobachtete Effekt verschwindet beim Waschen mit Königswasser. (Naturwissenschaften 47, 224 [1960]). —Ma. (Rd 306)

Chromathermographie wird eine besondere Arbeitstechnik der Chromatographie genannt. Im Gegensatz zur sonst üblichen Arbeitsweise wird nicht bei konstanter Temperatur gearbeitet. Vielmehr wird eine beheizte Zone, die einen Temperaturgradienten besitzt, über die Kolonne hinweggeführt. Hierdurch wird erreicht, daß der Substanzanteil am Kopf eines Peaks auf niedrigerer Temperatur ist und sich deshalb langsamer bewegt, als der Anteil am

Schwanz. Somit werden die den austretenden Komponenten zuzuordnenden Peaks *ceteris paribus* schmaler als sonst und im Gegensatz zu den Verhältnissen bei isothermer Arbeitsweise ist der Peak der zuletzt austretenden Komponente etwa ebenso schmal wie der der ersten. Ein Nachteil der Chromatographie ist, daß die bei höheren Temperaturen wandernden späteren Komponenten dazu neigen, in die vorhergehenden vorzustoßen, was die Trennschärfe verschlechtert. Dies wird nach A. G. Nerheim vermieden, wenn der einen Temperaturgradienten besitzende Ofen mehrfach über die Kolonne geführt wird, wobei seine Maximaltemperatur von Mal zu Mal gesteigert wird. Bei entsprechend gewählter Kolonnenfüllung und Maximaltemperatur der beheizten Zone gelingt es, jeweils nur eine Komponente mit der beheizten Zone durch die Kolonne zu führen. Man erzielt scharfe Trennungen und vermeidet die sonst bei größeren Retentionszeiten auftretenden Verbreiterungen der Peaks. Es wird darauf hingewiesen, daß das Prinzip u. U. auch mit Vorteil bei chromatographischen Trennungen flüssig/fest oder flüssig/flüssig angewendet werden kann. (Analytic. Chem. 32, 436 [1960]). — Bd. (Rd 329)

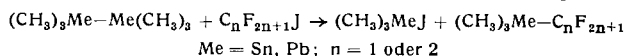
Die Verfahren zur Abtrennung des Magnesiums von Natrium und Kalium verglichen A. H. A. Heyn und H. L. Finston. Die Versuche mit radioaktivem ^{24}Na und ^{42}K zeigten, daß die bei der Ausfällung des Magnesiums mitgerissenen Mengen an diesen Elementen in folgender Reihenfolge abnehmen: Ammonium-Magnesium-Phosphat (einfache Fällung) > Ammonium-Magnesium-Phosphat (doppelte Fällung) > Magnesiumoxalat (aus homogener Lösung) > Magnesium-8-hydroxychinolat (Standardverfahren) > Magnesium-8-hydroxychinolat (aus homogener Lösung). Die von NH_4MgPO_4 mitgerissenen Natrium-Mengen können, wenn nicht umgefällt wird, bei etwa gleichen Mengen an Mg und Na mehrere Prozente des vorhandenen Na betragen, die mitgerissenen Kalium-Mengen sind geringer. Wird hingegen mit 8-Hydroxychinolin gefällt, so werden von 80 mg K nur 2 bis 3 μg , von 4000 mg Na nur etwa 1 μg in einem mit 70 mg Mg erhaltenen Niederschlag gefunden. Um Magnesium-8-hydroxychinolat aus homogener Lösung zu fällen, wird die etwa 0,01 n salzsaure Lösung mit etwas Ammoniumbifluorid, 5 %iger äthanolischer 8-Hydroxychinolin-Lösung und Harzstoff versetzt und bis zum Erreichen von pH \sim 7,7 bei 90–95 °C gehalten. Zur Vervollständigung der Fällung gibt man dann konz. Ammoniak zu bis pH 9,5 erreicht ist. (Analytic. Chem. 32, 328 [1960]). — Bd. (Rd 330)

Die Isolierung von Trans-Plutoniden durch Flüssig-Flüssig-Extraktion untersuchten D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll und S. McCarty. Als Extraktionsmittel dienen Phosphorsäure-mono- und -di-ester, als organische Phase Toluol. Beispielsweise läßt sich Am^{3+} von Pm^{3+} mittels 2-Äthylhexyl-phosphorsäure/HCl trennen; auch p-(1.1.3.3-Tetramethyl-butyl)-phenyl-phosphorsäure/HCl (bei Zusatz von n-Butanol) und Diphenyl-phosphorsäure/HCl sind geeignet. Bk^{3+} und Ce^{3+} können durch 2-Äthylhexyl-phosphorsäure/HCl getrennt werden, Cf (und Es und Fm) von Cm (und Am) durch Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure/HCl (unter Zusatz von Tri-(2-äthylhexyl)-phosphat), Y von Cf, Es und Fm durch Diphenylphosphorsäure/HCl. (J. inorg. nucl. Chem. 12, 141 [1960]). — Ko. (Rd 281)

Chlor-difluor-amin, NF_2Cl , erhielt R. C. Petry. Äquimolare Mengen BCl_3 und Difluor-amin geben bei –130 °C eine bis –80 °C beständige weiße, feste Substanz, die bei Raumtemperatur Zersetzung in HCl , Cl_2 , eine nichtflüchtige Substanz und NF_2Cl erleidet. Letzteres wird nach Reinigung durch Fraktionierung im Vakuum mit 50 % Ausbeute erhalten. Es ist ein farbloses, stabiles Gas, dessen Dampfdruck der Gl. $\log P_m = -(950/T) + 7,478$ gehorcht; K_p (extrapoliert) –67 °C, F_p schätzungsweise zwischen –183 °C und –196 °C, Molgewicht (aus Dampfdichte) 87,8. Die Verbindung ist in Quarzgefäßen längere Zeit ohne Zersetzung haltbar. Sie reagiert mit Hg bei Raumtemperatur zu N_2F_4 und Hg_2Cl_2 . Das IR-Spektrum zeigt starke Banden bei 10,8, 11,7, 14,4 μ , eine mittlere bei 13,4 μ , schwache bei 5,4, 5,7, 5,9, 7,3 μ . (J. Amer. chem. Soc. 82, 2400 [1960]). — Ma. (Rd 315)

Primäre Phosphinoxyde stellten erstmals S. A. Buckler und M. Epstein dar. Leitet man in die Lösung eines Ketons in konzentrierter Salzsäure Phosphin, so bilden sich nebeneinander primäres und sekundäres Phosphinoxyd, deren Mengen-Verhältnis hauptsächlich durch sterische Faktoren bestimmt wird. Reine Produkte erhält man durch die Oxydation primärer Phosphine mit stöchiometrischen Mengen H_2O_2 in Äthanol bei 0 °C. Octylphosphinoxyd ließ sich so als kristalline Verbindung beschränkter Stabilität ($F_p = 46\text{--}48$ °C) gewinnen. (J. Amer. chem. Soc. 82, 2076 [1960]). — Hg. (Rd 294)

Perfluoralkyl-trimethyl-zinn- und -blei-Verbindungen synthetisierten H. D. Kaesz, J. R. Phillips und F. G. A. Stone aus Hexamethyl-distannan bzw. -diplumban und Perfluoralkyljodid bei Einwirkung von UV-Licht oder Wärme. Die Blei-Verbindungen



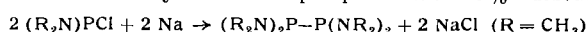
ließen sich auch durch Bestrahlen oder Erhitzen von Bleitetramethyl-Perfluoralkyljodid-Mischungen darstellen, während Tetramethylzinn unter diesen Bedingungen Methyl-zinnfluoride und Trifluormethan bzw. Pentafluoräthan ergab. Mit sauren Reagentien (Trifluoressigsäure, Bortrichlorid) reagierten Perfluoralkyl-trimethyl-zinn bzw. -blei unter Abspaltung der Methyl-Gruppen, während wäßrige Alkalien die Perfluoralkyl-Gruppen als Trifluormethan bzw. Pentafluoräthan abspalten. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, S. 37 M, Nr. 93). — Ko. (Rd 285)

Die Methyl-Gruppen des dimeren Aluminiumtrimethyls unterliegen nach Kernresonanz-Messungen von N. Müller und D. E. Pritchard bei Zimmertemperatur einem raschen Austausch. Lösungen von $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ in Cyclopentan zeigen bei –75 °C zwei Protonresonanz-Linien mit einer Verschiebung gegenüber Cyclopentan von +1,04 bzw. +2,17 ppm und einem Intensitätsverhältnis 1:2. Die schwächere Linie ist nicht aufgespalten, d.h. die Protonen der Brücken-Methylgruppen sind magnetisch gleichwertig. Mit steigender Temperatur verbreitern sich die Linien und fallen schließlich in eine scharfe Linie bei +1,79 ppm zusammen. Dieser Wert entspricht genau dem Gewichtsmittel der beiden Tieftemperatur-Linien, was für Austausch-Prozesse charakteristisch ist. Die Aktivierungsenergie des Austauschs liegt zwischen 6 und 14 kcal/Mol; da die Dissoziationswärme 20,2 kcal/Mol beträgt, dürfte der Austausch nicht über monomeres $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, sondern intramolekular verlaufen. (J. Amer. chem. Soc. 82, 248 [1960]). — Ko. (Rd 282)

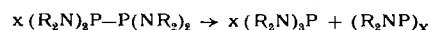
Die Reaktion von Germanylechlorid (I) und Trimethylgermanylbromid (II) mit Aminen untersuchten T. N. Srivastava und M. Onyszchuk. I liefert bei –78 °C feste 1:1-Addukte, die oberhalb –78 °C quantitativ in amorphes $(\text{GeH}_2)_x$ und Amin-dihydrochlorid zerfallen: $\text{R}_3\text{N} + \text{GeH}_2\text{Cl} \xrightarrow{-78^\circ\text{C}} \text{R}_3\text{N}:\text{GeH}_2\text{Cl} \xrightarrow{>-78^\circ\text{C}} \text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^- + (\text{GeH}_2)_x$ (I) ($\text{R}_3\text{N} = \text{CH}_3\text{NH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{NH}, (\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$)

II ergab mit $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{3-n}$ ($n = 0$ bis 3) ebenfalls feste 1:1-Komplexe. Das Addukt $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}:\text{NH}_3$ ist bis 250 °C stabil, leicht löslich in Wasser und Äthanol, mäßig löslich in Acetonitril und unlöslich in wenig polaren Lösungsmitteln. Leitfähigkeitsmessungen in CH_3CN ergaben, daß die Verbindung ionisch gebaut und wohl als $[(\text{CH}_3)_3\text{GeNH}_3]^+\text{Br}^-$ zu formulieren ist. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, S. 36 M, Nr. 90). — Ko. (Rd 286)

Tetra-dimethylamino-diphosphau synthetisierten H. Nöth und J. Vetter nach einer Wurtzeschen Synthese durch Einwirkung von Na auf Bis-dimethylamino-chlor-phosphan mit ca. 25 % Ausbeute.



Nebenreaktionen führen zur Bildung von Tris-dimethylamino-phosphan und polymeren Dimethylamino-phosphanen:

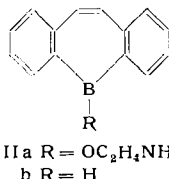
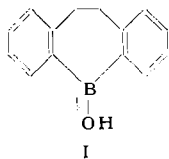


Diese Disproportionierung wird durch PCl_3 , $(\text{R}_2\text{N})\text{PCl}_2$ oder $(\text{R}_2\text{N})_2\text{PCl}$ katalysiert. Tetra-dimethylamino-diphosphan, F_p 48 °C, K_p (Hochvak.) 50 °C, entzündet sich an der Luft, hydrolysiert langsam, mit Säure rasch, und reagiert mit S zu Tetra-dimethylamino-diphosphan-disulfid, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2$, $F_p = 227$ °C. (Naturwissenschaften 47, 204 [1960]). — Ma. (Rd 312)

Die quantitative Bestimmung von Organometall-Verbindungen ist nach A. F. Clifford und R. R. Olson iodometrisch möglich. Zu einer Lösung von Jod in wasserfreiem Äther gibt man in inerter Atmosphäre (Stickstoff) tropfenweise und unter Rühren ein abgemessenes Volumen einer Phenyllithium-Lösung. Dabei reagiert 1 Mol Phenyllithium mit 1 Mol (entsprechend 2 Äquivalenten) Jod. Dadurch, daß stets Jod im Überschuß vorhanden ist, wird eine sonst auftretende und das Analysenergebnis verfälschende Bildung von Diphenyl vermieden. Nach beendeter Umsetzung zu Jodbenzol und Lithiumjodid gibt man eine dem jetzt vorhandenen Flüssigkeitsvolumen etwa gleiche Menge an schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser zu und ferner je 25 ml Wasser 3 g KJ zur Verbesserung der Löslichkeit des überschüssigen Jods in der wäßrigen Phase. Den Jod-Überschuß titriert man mit Natriumthiosulfat gegen Stärke zurück. Analog lassen sich andere metallorganische Verbindungen wie Tetraäthylblei, Amylnatrium und wahrscheinlich auch Organozinn- und Organocadmium-Verbindungen und Grignard-Reagens analysieren. (Analytic. Chem. 32, 544 [1960]). — Bd. (Rd 331)

Die Reaktion zwischen MoCl_5 und organischen Monocarbon-säuren untersuchte M. L. Larson. Molybdän-pentachlorid bildet mit Carbonsäuren oder ihren Anhydriden beim Kochen in Chloroform grüne, kristalline Salze der Zusammensetzung $\text{MoCl}_3(\text{RCO}_2)_2$, die leicht hydrolysiert werden. Das Dibenzolat ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) entsteht infolge seiner Unlöslichkeit nahezu quantitativ, die Ausbeute an Acetat beträgt nur 34 %. Damit gelang erstmals die Synthese von Molybdänsalzen organischer Säuren. Kocht man ein Gemisch aus Benzoesäure, Toluol und MoCl_5 , so entsteht in 70 % Ausbeute 4-Methyl-benzophenon. $\text{MoCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$ wirkt also als Friedel-Crafts-Katalysator größerer Spezifität als AlCl_3 , mit dem nur 40 % 4-Methyl- und 20 % 2-Methylbenzophenon entstehen. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1223 [1960]). —Hg. (Rd 295)

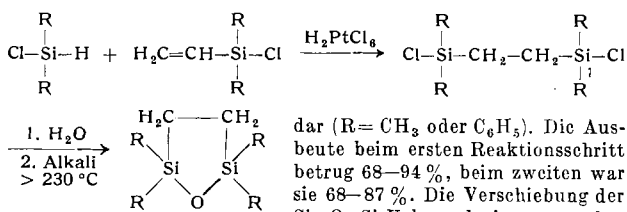
Ein Dibenzoborepin (II) synthetisierten E. E. van Tamelen, G. Brieger und K. G. Untch. Sie stellten aus o.o'-Dilithium-bibenzyl und Tributylborat die Borinsäure I her, bromierten sie mit N-Bromsuccinimid und spalteten mit NaOCH_3 in Methanol HBr ab.



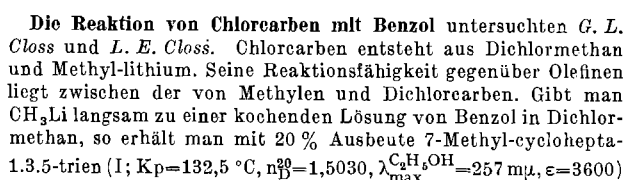
II wurde als Äthanolamin-Derivat IIa ($\text{Fp} = 222-226^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 227$ und $298 \text{ m}\mu$) isoliert. LiAlH_4 wandelt IIa in eine Verbindung um, die sich als niedrig schmelzender, instabiler Pyridin-Komplex isolieren ließ, und der die Struktur IIb zugeschrieben wird. (Tetrahedron Letters 1960, Nr. 8, 14). —Hg. (Rd 291)

Über die Synthese von Selenonaphthen[2.3-b]selenonaphthen und dessen Derivaten berichten S. Patai, M. Sokolovsky und A. Friedlander. Bei langsamer Zugabe eines Überschusses von Se-Oxychlorid zu 1.1-Diphenyl-äthylen in Äther (exotherme Reaktion) und anschließendem Erhitzen unter Rückfluß entsteht I, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Se}_2$, $\text{Fp} = 190-191^\circ\text{C}$, Nadeln, in 33 % Ausbeute; Pikrat, $\text{Fp} = 161^\circ\text{C}$; Trinitrobenzol-Derivat, $\text{Fp} = 192-193^\circ\text{C}$. Die Analogen (I, $\text{R} = \text{CH}_3$, Br, Cl) wurden aus den p-substituierten Diaryläthylenen hergestellt. Erhitzen von 1.1-Diphenyläthylen mit SeO_2 auf $230-250^\circ\text{C}$ lieferte ebenfalls I. Styrol, β,β -Diphenylacrylsäure-äthylester, 2-Chlor-1.1-diphenyläthylen, 1.1-Diphenylpropen-(1), Stilben oder Triphenyläthylen reagierten nicht. (Proc. chem. Soc. 1960, 181). —Ma. (Rd 314)

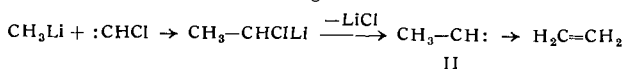
Cyclische Paraffin-Siloxane mit gespanntem Ring stellten W. A. Piccoli, G. G. Haberland und R. L. Merker nach dem Schema:



Die Reaktion von Chlorearben mit Benzol untersuchten G. L. Closs und L. E. Closs. Chlorearben entsteht aus Dichlormethan und Methyl-lithium. Seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Olefinen liegt zwischen der von Methyl- und Dichlorearben. Gibt man CH_3Li langsam zu einer kochenden Lösung von Benzol in Dichlormethan, so erhält man mit 20 % Ausbeute 7-Methyl-cyclohepta-1.3.5-trien (I; $\text{Kp} = 132,5^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,5030$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 257 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 3600$)

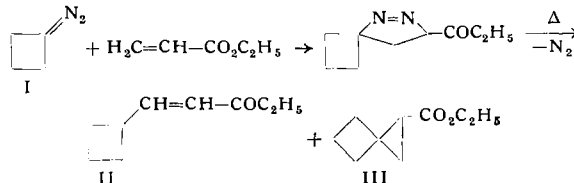


Das Reaktionsgemisch enthält < 1 % Tropyliumchlorid. Der größte Teil des Chlorearbens reagiert nach



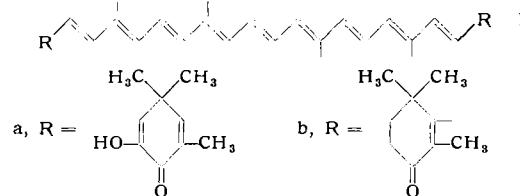
zu Äthen. Daß sich I aus Benzol und Methylcarben (II) bildet, ist unwahrscheinlich, denn verwendet man ein Olefin statt Benzol, so läßt sich kein Anlagerungsprodukt des Methylcarbens isolieren. Wahrscheinlich stabilisiert sich II viel schneller durch Hydrid-Wanderung zum Äthen. (Tetrahedron Letters 1960, Nr. 10, 38). —Hg. (Rd 289)

Synthese und Reaktionen von Diazo-cyclobutan beschreiben D. E. Applequist und D. E. McGreer. Setzt man N-Cyclobutyl-N-nitrosoharnstoff bei -50°C in Äther/Methanol mit NaOCH_3 um, so entsteht Diazocyclobutan (I) in 45-proz. Ausbeute. Mit Benzaldehyd reagiert I zum Cyclobutyl-phenyl-keton, mit Acrylsäure-äthylester entstehen:



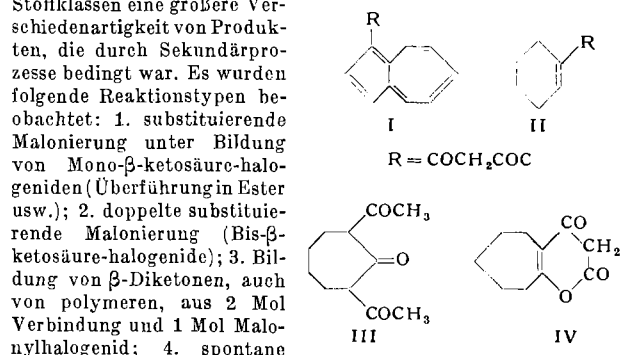
II bildet sich als cis- und trans-Form. Diese Isomeren sowie das Spiran III lassen sich gaschromatographisch trennen. (J. Amer. chem. Soc. 82, 1965 [1960]). —Hg. (Rd 292)

Die Synthese von Astacin, dem O-reichsten bekannten C_{40} -Carotinoid, gelang J. B. Davis und B. C. L. Weedon. Nach D. H. R. Barton und Mitarbeitern werden Limonin und einige andere Ketone in Gegenwart von K-tert.-Butoxyd leicht zu Diosphenolen autoxydiert. Anwendung dieser Methode auf Canthaxanthin (Ib) gab entsprechend Astacin (Ia) mit 40 % Ausbeute; $\text{Fp} = 228-230^\circ\text{C}$.



Das synthetische Produkt ist mit der natürlichen Verbindung identisch. Da Canthaxanthin bereits synthetisiert worden ist, liegt nunmehr eine Totalsynthese von Astacin vor. (Proc. chem. Soc. 1960, 182). —Ma. (Rd 316)

Über substituierende und cyclisierende Malonylierung ohne Katalysatoren berichtet W. Treibs. Im Anschluß an die Umsetzung von Olefinen, Aromaten, Heterocyclen, Azulen u. a. mit Oxalylhalogeniden zu Glyoxyl- und Carbonsäurehalogeniden ergab die Reaktion von Malonylhalogeniden ohne Katalysatoren mit den gleichen Stoffklassen eine größere Verschiedenartigkeit von Produkten, die durch Sekundärprozesse bedingt war. Es wurden folgende Reaktionstypen beobachtet: 1. substituierende Malonylierung unter Bildung von Mono- β -ketosäure-halogeniden (Überführung in Ester usw.); 2. doppelte substituierende Malonylierung (Bis- β -ketosäure-halogenide); 3. Bildung von β -Diketonen, auch von polymeren, aus 2 Mol Verbindung und 1 Mol Malonylhalogenid; 4. spontane

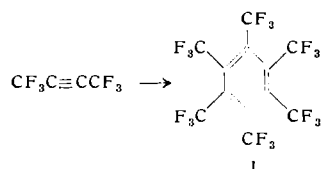


Cyclisierung der Mono- und Bis- β -ketosäurechloride zu Verbindungen mit ankondensierten, enolisierten 1.3-Diketocyclopentan-Ringen. Beispiele: Azulen \rightarrow Azulenoylessigsäure-Derivate (I); Cyclohexen \rightarrow β -Ketosäure-Derivat II; Suberon \rightarrow Diacetylsuberon (III) + wenig Ketolacton IV. (Naturwissenschaften 47, 179 [1960]). —Ma. (Rd 309)

Die Pyrolyse von Tetralin bei 700°C gibt neben gasförmigen Produkten, wie Methan, Äthylen, usw., Benzol, 2,28 %; Toluol, 0,86 %; Äthylbenzol, 0,34 %; Styrol und o-Xylol, 0,86 %; Inden, 3,72 %; Naphthalin, 74,4 %; 1- und 2-Methyl-naphthalin (?), 0,14 %; Diphenyl, 0,02 %; 2-Phenyl-naphthalin, 0,14 %; Phenanthren, 0,15 %; Anthracen, 0,29 %; 1.2'-Dinaphthyl, 0,58 %; 2.2'-Dinaphthyl, 1,33 %; 1.2-Benzofluoren, 0,04 %; Fluoranthren, 0,04 %; 3.4-Benzophenanthren, 0,79 %; 1.2-Benzanthracen, 2,6 %; Pyren, 0,008 %; Chrysen, 3,43 %; Perylen, 0,25 %; 11.12-Benzofluoranthren, 0,27 % und 3.4-Benzpyren, 0,17 %. (J. chem. Soc. [London] 1960, 266). —Ma. (Rd 313)

Methoxy-phenylessigsäuren, wichtige Wachstumsstoffe, lassen sich nach einem Einstufenverfahren aus Arylaldehyden, Haloform, Methanol und KOH herstellen, wobei die Ausbeute stark von der Substitution der Aldehyde abhängt: Benzaldehyd, 40 %, Monochlor-Derivate, 70–79 %, Monofluor-Derivate, 51–69 %, Monomethyl-Derivate, 24–49 %; p-Hydroxybenzaldehyd oder p-Dimethylaminobenzaldehyd reagieren nicht. (Chem. Engng. News 38, Nr. 20, 50 [1960]). —Ma. (Rd 307)

Die Synthese von Hexa-(trifluormethyl)-benzol durch Trimerisierung von Hexafluorbutin-(2) teilen J. F. Harris jr., R. J. Harder und G. N. Sausen mit. Sie gelang durch Erhitzen des Butin-Derivats in Gegenwart von Trifluormethyljodid oder Jod als Katalysator auf 260 °C unter N₂-Druck (1000 atm, 15 h) mit 70 bis 75 % Ausbeute. Die neue Verbindung (I), C₁₂F₁₈, Fp=210–212 °C, ist mit einem von H. C. Brown erhaltenen, als Tetrameres angesehenen Polymerisationsprodukt des Hexafluorbutin-(2) identisch. I wird von H₂SO₄ nicht, von äthanolischem KOH dagegen leicht hydrolysiert, wobei Pentakis-(trifluormethyl)-benzoesäureäthylester, C₁₄H₅ F₁₅O₂, Fp=89–90 °C, mit 27 % Ausbeute entsteht. Bei Chlorierung von I in der Dampfphase wurden CClF₃ und Hexachlorbenzol gebildet. Das ungewöhnliche Verhalten des Trimeren bei der Alkalihydrolyse dürfte mit der starken Raumerfüllung der



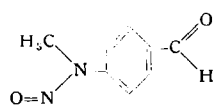
Substituenten zusammenhängen, die eine stark von der normalen planaren Anordnung des Benzolrings abweichende Konstellation hervorrufen. (J. org. Chemistry 25, 633 [1960]; H. C. Brown, ebenda 22, 1256 [1957]; H. C. Brown und Mitarb., ebenda 25, 634 [1960]). —Ma. (Rd 311)

Binäre Mischungen organischer Lösungsmittel lassen sich durch Titration mit Wasser bestimmen, sofern das eine Lösungsmittel wenig, das andere leicht löslich in Wasser ist, wie E. R. Caley und E. Habboush näher beschreiben. Nach Zugabe einer bestimmten Wasser-Menge trennt sich die gut gerührte Mischung in zwei Phasen, kenntlich am Auftreten einer Trübung, die visuell oder photoelektrisch festgestellt werden kann. Hält man die Temperatur und das Volumen des Lösungsmittel-Gemisches konstant, so ist die verbrauchte Wasser-Menge eine Funktion der Zusammensetzung des betreffenden Gemischs. Für jedes binäre Lösungsmittel-System muß durch Titration von Proben bekannter Zusammensetzung eine Standardkurve aufgenommen werden. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, S. 12 B, Nr. 31). —Ko. (Rd 284)

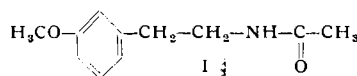
Die Bestimmung geringer Aldehyd-Mengen in Luft gelingt nach E. E. Hughes und S. G. Lias, wenn man einen Luftstrom durch eisenfreies Silicagel saugt und dieses anschließend mit p-Phenylendiamin und H₂O₂ behandelt. Am Silicagel adsorbierte Aldehyde katalysieren die Oxydation des p-Phenylendiamins zu dunkelfarbenen Produkten. Es bildet sich also an der Stelle der Silicagel-Säule, wo die Aldehyde sitzen, ein braun-violettes Band, dessen Farbintensität der Aldehyd-Menge proportional ist. Durch Farbvergleich läßt sich der Aldehyd-Gehalt der Luft auf etwa eine Zehnerpotenz genau abschätzen. Ein Volumenteil Aldehyd in 10¹⁰ Volumenteilen Luft ist noch glatt nachweisbar. (Analytic. Chem. 32, 707 [1960]). —Hg. (Rd 297)

Über die Isolierung von Dolichol, einem natürlichen Isoprenoidalkohol, berichteten J. F. Pennoch, F. W. Hemming und R. A. Morton. Dolichol wurde bei der chromatographischen Abtrennung von Ubichinon und Ubichromenol aus Menschennieren isoliert, ferner aus Ochsenmilch, Schweineniere, -herz, -leber, Rattenleber und Ochsendarm gewonnen. Der Alkohol liefert ein Acetat, einen p-Phenylazobenzoyl- und p-Nitrobenzoyl-ester und gibt bei der Oxydation mit MnO₂ wahrscheinlich Dolichylaldehyd. Das Acetat liefert bei der Ozonolyse Aceton und Lävulinlaldehyd. Da für besonders gereinigtes Acetat bei Hoffmann-La-Roche, Basel, ein Molekulargewicht von 1422 ermittelt werden konnte, hat Dolichol die Zusammensetzung C₁₀₀H₁₆₁OH und enthält dementsprechend 20 Isopren-Einheiten. Die Alkohol-Gruppierung ist nicht α,β-ungesättigt. (Nature [London] 186, 470 [1960]). —Ma. (Rd 310)

p-Methyl-nitrosamin-benzaldehyd als Stoffwechselprodukt eines Basidiomyceten, isolierte H. Hermann aus dem Äther-Extrakt des Kulturfiltrats von *Chilocybe suaveolens*. Das Kulturmedium enthielt als N-Quelle KNO₃. Die Verbindung, C₈H₉N₂O₂, Fp=78,5 °C, strohgelbes, kristallines Produkt (aus Äther-Wasser), das sich an der Luft rasch verändert, war mit synthetischem Material identisch. Es ist das erste Vorkommen einer Nitroso-Gruppe in der Natur. (Naturwissenschaften 47, 162 [1960]). —Ma. (Rd 308)



Die enzymatische Synthese des Hormons Melatonin konnten J. Axelrod und H. Weissbach aufklären. Melatonin, ein vor zwei Jahren in Menschen, Affen und Kühen gefundener Wirkstoff, blockiert die Funktion des melanoeyten-stimulierenden und des adrenocorticotropen Hormons. Es besitzt die Struktur eines N-Acetyl-5-



methoxytryptamins (1) und entsteht aus 5-Hydroxy-tryptamin durch Acetylierung und O-Methylierung. Als Methyl-Donator dient S-Adenosyl-methionin, die Übertragung der Methyl-Gruppe wird durch ein als Hydroxyindol-O-methyl-Transferase bezeichnetes Enzym katalysiert, das aus der Zirbeldrüse des Rindes 20-fach angereichert werden konnte. Diese Drüse enthält auch besonders viel Melatonin. (Science [Washington] 131, 1312 [1960]). —Hg. (Rd 302)

Die rheologischen Eigenschaften eines Kuchenteiges sind u.a. von der Zahl der S—S-Brücken im Protein des Mehles und von der Häufigkeit, mit der diese Brücken durch SH-Austausch mit anderen Komponenten des Teiges geöffnet werden, abhängig. Dem entspricht, daß Stoffe, welche die Festigkeit eines Teiges verbessern (Jodat, Bromat, N-Äthyl-maleinimid), SH-Gruppen blockieren und so die Öffnung der S—S-Brücken unterbinden bzw. (im Falle der Oxydationsmittel) zusätzliche S—S-Brücken schaffen. Reduktionsmittel wie Cystein verflüssigen dagegen einen Teig, da sie die Disulfid-Brücken sprengen bzw. die Häufigkeit des SH-Austausches erhöhen. (R. Fracler u. Mitarb., Nature [London] 186, 451 [1960]). —Hg. (Rd 290)

Abwehr-Chinone der Totenkäfer. Bei den Totenkäfern sind, wie bei den Bombardier- und Mehlkäfern, die flüchtigen Abwehrstoffe Chinone¹⁾. Die papierchromatographische und UV-spektrometrische Analyse der über die Gasphase isolierten Substanzen sowie deren 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon ermöglichten die Identifizierung von 20 bis 25 γ Tolu- und Äthylehinon, die der gemeine Totenkäfer (*Blaps mortisaga* L.) zu seinem Schutz ausstößt. (H. Schildknecht und H. Weis, Z. Naturforsch. 15b, 200 [1960]). —S. (Rd 326)

Trennung und Rekombination der zwei Stränge einer Desoxyribonucleinsäure-Helix gelang P. M. Doty und Mitarbeitern. Erhitzt man DNS in Lösung auf 100 °C, so nimmt die Intensität der UV-Absorption bei 260 mμ zu, d.h. die Helices zerfallen in ihre beiden Stränge. Bei langsamem Abkühlen vereinigen sich diese wieder zu zweisträngigen Spiralen, die biologische Aktivität besitzen, was sich durch Transformations-Versuche zeigen ließ. Erhitzt man zwei Desoxyribonucleinsäuren, die aus verschiedenen aber verwandten Bakterien-Arten (z.B. *E. Coli* und *Shigella dysenteriae*) isoliert wurden, so bilden sich beim Abkühlen der Lösung neuartige DNS-Moleküle, die je eine Polynucleotid-Kette der beiden Ausgangs-Nucleinsäuren enthalten und biologisch aktiv sind. Der Beweis für die Bildung solcher DNS-Hybride wurde durch Markierung mit ¹⁵N sowie durch Transformations-Versuche erbracht. Als Transformation bezeichnet man die Erscheinung, daß lebende Bakterienzellen DNS, die man dem Kulturmedium zusetzt, aufnehmen und sich dabei genetisch verändern, sofern die zugesetzte DNS neue genetische Merkmale trägt. (Chem. Engng. News 38, Nr. 19, 38 [1960]). —Hg. (Rd 296)

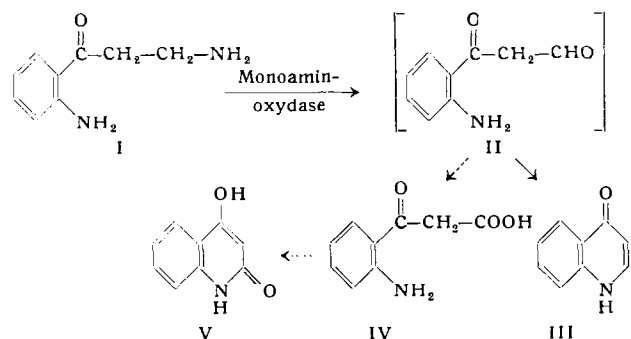
Zur Strahlenschutzwirkung. Paramagnetische Resonanzmessungen an Proteinen, die zusammen mit Strahlenschutzsubstanzen bestrahlt wurden (⁶⁰Co-γ; 1 bis 5·10⁶ r), führten W. Gordy und I. Miyagawa zu dem Ergebnis, daß eine spezifische Wechselwirkung zwischen Protein und Schutzsubstanz erforderlich ist, wenn die Schutzwirkung zustande kommen soll. Die Bestrahlung von Zein, Blutfibroin, Keratin, Ovalbumin oder Pepsin in Gegenwart von Cystein, Glutathion, Cysteamin oder β-Mercapto-äthylguanidin erzeugt das paramagnetische Resonanzsignal der zugesetzten Schwefel-Verbindungen. Mechanische Mischung genügt zur Erzielung dieses Effektes nicht, die Mischung muß viel mehr durch Gefriertrocknung der Lösung der Komponenten hergestellt werden. Dann beobachtet man nach Bestrahlung — z.B. beim Cystein-Zein-Gemisch — auch bei einem Molverhältnis 1:1 nur das Signal des Cysteins. Sauerstoff wirkt auf das Signal in der für Cystein ziemlich charakteristischen Weise ein und nicht so, wie man es von den Proteinen her kennt. Eine solche Wirkung bleibt bei S—R-Verbindungen (Methionin) und S—S-Verbindungen (Cystin) aus; man findet sie ebenfalls nicht bei Glycin und Polyglycylpeptiden, Glykolsäure, Seide und Ribo- sowie Desoxyribonucleinsäuren. Substanzen, die durch Herabsetzung des Sauerstoff-Partialdrucks in der Zelle einen gewissen Strahlenschutz bewirken (Natriumcyanid, Glucose, Tyramin u.a.), sind hier auch ohne Effekt. Für

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 71, 524 [1959].

das Zustandekommen des Strahlenschutzes scheinen Voraussetzungen: 1. Eine spezifische Wechselwirkung mit dem Protein, die es möglich macht, daß der Strahleneinfluß auf die Schutzsubstanz übertragen werden kann (und evtl. biologisch rückgängig gemacht wird). 2. Die Schutzsubstanz muß auch die nachfolgende Reaktion mit Sauerstoff abfangen, da dieser sonst irreversibel schädigt. 3. Die Reaktion mit Sauerstoff muß zu einem Produkt führen, das im biologischen System leicht zum Ausgangsprodukt zurückverwandelt werden kann. (Radiation Research 12, 211 [1960]). —Wo. (Rd 327)

Suchtentwicklung und schwere Entziehungserscheinungen nach Dextromoramid-Gebrauch. H. J. Bochnik berichtet über acht Suchtfälle, hervorgerufen durch 2,2-Diphenyl-3-methyl-4-morpholino-butylpyrrolidin, ein äußerst stark wirksames Analgetikum, das jetzt in Deutschland unter den Namen „Jetrium“ und „Palflum“ vertrieben wird. Da das Mittel als „Analgetikum ohne Suchtgefahr“ charakterisiert wurde, unterliegt es bisher nicht dem Betäubungsmittelgesetz. Die Süchtigen nahmen z.Tl. 200 Tabletten pro Tag zu sich, andere injizierten sich bis zu 35 Ampullen (= ml) täglich. Die Wirkung wird als ein starker kurzer euphorisierender Schub für $1\frac{1}{2}$ h beschrieben. Nach Absetzen des Mittels kam es zu außerordentlich schweren Entziehungserscheinungen. Im Ausland sind Suchtfälle bekannt. (Arch. Toxikol. 18, 170 [1960]). —Au. (Rd 279)

Zur Schnellbestimmung von Monamin-Oxidase dient H. Weissbach, B. Witkop, S. Udenfriend und Mitarb. die spektrophotometrische Verfolgung des Verschwindens von Kynuramin I. I, formal



das biogene Amin der Aminosäure Kynurenin, kommt offenbar im Tryptophan-Stoffwechsel normalerweise nicht vor, wird aber leicht von Monamin-oxidase zu γ -Carbostyryl III abgebaut. Dabei verschwindet die charakteristische Absorptionsbande des Phenon-carbonyls (I) bei 360 m μ . Die intramolekulare nicht-enzymatische Kondensation des Aldehyds II zum Chinolon III, dessen Entstehung an der Absorption bei 310–335 m μ gemessen werden kann, verläuft rascher als die enzymatische Oxydation durch Aldehyd-

Dehydrogenase zu IV und Ringschluß zum 4-Hydroxy-carbostyryl V, das nicht gefaßt wurde. Die Aktivität eines Monamin-oxidase-Enzympräparats wird ausgedrückt durch die Änderung der Extinktion bei 360 m μ pro Zeiteinheit. Hier hat man zum ersten Mal eine direkte Methode frei von den Mängeln der bisherigen manometrischen oder präparativen Arbeitsweise, welche sogar auf rohe Gewebe-Extrakte anwendbar ist. Das erforderliche Kynuramin läßt sich am schnellsten durch Ozonolyse von N-Carbobenzyl-oxytryptamin und nachfolgende gleichzeitige Abspaltung der Formyl- und Carbobenzoyloxy-Gruppen durch Bromwasserstoff in Eisessig als Dihydrobromid herstellen. (J. biol. Chemistry 235, 1160 [1960]). —Wp. (Rd 351)

Über eine tödliche Chloracetophenon- („Tränengas“-) Vergiftung berichtet W. Naeve. Bekannt war, daß der Augenreizstoff in stärkerer Konzentration die Atemwege schädigt. Ein 24-jähriger Mörder, der in einen ca. 34 m³ großen Keller geflüchtet war, sollte durch zwei Wurfkörper mit je 2,7 g Chloracetophenon Inhalt gezwungen werden, seinen Zufluchtsort zu verlassen. Nach 20 min fand man ihn bewußtlos. In der Klinik starb er nach $7\frac{1}{2}$ h an einem schweren, therapeutisch nicht beeinflussbaren Lungenödem und Kreislaufversagen durch die Tränengasvergiftung. Die anatomischen Befunde waren uncharakteristisch: Bronchitis, akutes Lungenemphysem sowie hochgradige Hyperämie und Ödem der Lunge. (Arch. Toxikol. 18, 165 [1960]). —Au. (Rd 280)

Gallensäuren hemmen die Fettsäure- und Cholesterin-Synthese in der Leber. W. Seitz und Vera v. Brand inkubierten ¹⁴C-Acetat mit einem aus Taubenleber gewonnenen Enzym-System zur Fettsäure- und Cholesterin-Synthese. 1 mg Cholsäure/3 ml Testansatz hemmt die Fettsäure-Bildung zu 41,9 %, die Cholesterin-Synthese zu 32,3 %. Mit Coenzym A in ziemlich hoher Konzentration (100 μ g/3 ml Testansatz) läßt sich die Hemmung zum größten Teil wieder aufheben. Diese Ergebnisse stimmen mit der Beobachtung überein, daß die orale Zufuhr von Gallensäuren die experimentelle Leberverfettung, gleichgültig ob sie durch Cholin-Mangel, ACTH oder fettreiche Kost erzeugt wird, erheblich einschränkt. (Klin. Wochschr. 38, 552 [1960]). —Hg. (Rd 341)

Die Stickstoff- und Stickstoffoxyd-Produktion von Silofutterm verfolgten L. Chuan Wang und R. H. Burris. Nach dem Einbringen von z. B. Mais- oder Haferpflanzen in ein Silo steigt der NO-Gehalt des Silo-Gases innerhalb eines Tages rasch an und ist nach zwei Tagen wieder gering. Der NO-Gehalt der Silo-Luft stieg von 0,12 % nach 6 h auf 9,71 % nach 23 h. Der N₂O-Gehalt erreichte den Höchstwert von 4,35 % nach 54 h. Die ursprünglich im Silo enthaltene Luft wird durch das von den Pflanzen produzierte Gas rasch verdrängt: Der Argon-Gehalt betrug nach 6 h noch 0,69 %, nach 66 h nur noch 0,03 %. Wahrscheinlich benutzen die Pflanzen unter den im Silo herrschenden anaeroben Bedingungen das in ihnen enthaltene Nitrat als Wasserstoff-Acceptor. Bei saurem pH kann das gebildete Nitrit zu Nitrat und NO disproportionieren. (J. Agric. Food Chem. 8, 239 [1960]). —Hg. (Rd 342)

Literatur

s-Triazine and Derivatives, von E. M. Smolin und L. Rapoport. Reihe: The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 13, herausgeg. von A. Weissberger. Interscience Publishers, New York-London 1959. XXIV, 644 S., 49 Tab., £ 30.— geb.

Obwohl s-Triazin-Verbindungen bereits vor Beginn der eigentlichen klassischen Periode der organischen Chemie erhalten worden sind (Cyanursäure, Scheele 1776), und ihr näheres Studium in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts so bedeutende Männer wie Gay-Lussac, Liebig und Wöhler jahrelang beschäftigt hat, ist die Chemie dieses Ringsystems bei weitem nicht so vollständig ausgebaut wie die anderer wesentlich später entdeckter Heterocyclus. Die den Verbindungen zu Grunde liegende Struktur wurde schon vor Kekulé durch A. S. Couper richtig erkannt.

In den zwanziger Jahren zeigte zunächst die Ciba den Wert des Cyanurethyls für die Herstellung neuartiger Farbstofftypen. Wenig später folgte die Entdeckung der Melamin-Formaldehyd-Harze gleichzeitig durch Henkel & Cie. (W. Hentrich), Ciba und I.G.-Farben. Die praktischen Anwendungen von Triazinverbindungen haben einen mächtigen Anreiz für weitere wissenschaftliche Arbeiten gebildet.

Das vorliegende Werk, die erste zusammenfassende Darstellung der s-Triazin-Verbindungen, trägt der historischen Entwicklung in bewunderungswürdiger Vollständigkeit Rechnung. Mit mehr als 1500 Zitaten ist die ältere Literatur nahezu vollständig erfaßt. Es ist vornehmlich die neuere Phase der Entwicklung, die in diesem Werk zu kurz kommt. Das beginnt mit dem bedauerlich frühen Literaturschlußtermin (April 1955). Von der Möglichkeit, neuere Arbeiten in Fußnoten zu erwähnen, ist nur sparsam Gebrauch ge-

macht worden. Die Einteilung des Stoffes entspricht eher einer Zeit, in der unsere Kenntnisse im wesentlichen auf die Abkömmlinge der Cyanursäure (im weiteren Sinne) beschränkt waren.

Auf eine kurze Einleitung (anscheinend später eingefügt), die vornehmlich den Stammkörper und einige seiner Reaktionen behandelt (15 S.), folgen Kapitel über Cyanursäure und ihre Derivate (Halogenide und Ester) (132 S.), Alkyl- und Aryltrialazine (38 S.), Monohydroxy-Hydroxy-amino- und Dihydroxy-triazine (42 S.), Ammelid und Ammelin (40 S.), Melamin und seine Substitutionsprodukte (80 S.), Isocyanursäure-Abkömmlinge (35 S.), kondensierte s-Triazin-Ringsysteme (50 S.), Hexahydro-triazine (72 S.) und Hexamethylen-tetramin (52 S.). Angehängt ist ein Abschnitt über Triazaboran (Borazol) und seine Derivate (30 S.). Ein Sachregister beschließt das Werk.

Das Buch ist klar, gut lesbar abgefaßt, die Darstellung wird unterstützt durch reichliche Verwendung von Strukturformeln und Reaktionsschemata. Die einzelnen s-Triazin-Verbindungen sind in 49 über das ganze Werk verteilten Tabellen übersichtlich mit ihren wichtigsten Konstanten zusammengefaßt. Druck und Ausstattung sind ausgezeichnet.

Die Autoren betonen, daß sie sich auf niedermolekulare Triazin-Verbindungen von chemisch definierter Struktur beschränkt haben; das fast unübersehbare Feld der Aminotriazin-Aldehyd-Harze wird nur gestreift. Immerhin könnte man auch von einem in erster Linie für den amerikanischen Leser geschriebenen Werk eine gerechte Würdigung der Pionierarbeiten europäischer Firmen auf diesem Gebiet, wie Henkel, Ciba und I. G. Farben erwarten. Die chemisch weit besser definierten, Triazin-Ringe enthaltenden Farb-