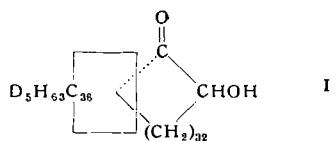


Kohlenstoff-14, ^{14}C , entsteht in der oberen Atmosphäre durch die Reaktion $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$. *M. Pandow, C. Mackay und R. Wolfgang* ließen diese Reaktion in Gegenwart von O_2 in einem Kernreaktor ablaufen. Sie fanden, daß die entstandenen ^{14}C -Kerne zu etwa 90 % zu ^{14}CO weiterreagieren, das dann sowohl in diesem Versuch wie auch unter natürlichen Bedingungen nur äußerst langsam zu $^{14}\text{CO}_2$ oxydiert wird. Andererseits findet sich aber ^{14}C in Pflanzen und Tieren, es muß also einen Weg geben, auf dem das in der Atmosphäre gebildete ^{14}C als $^{14}\text{CO}_2$ in die Biosphäre eintreten kann. Die notwendige Oxydation des ^{14}CO scheint ein Mikroorganismus (*B. oligocarophilus*) zu vermitteln, der im Boden lebt und auf einem anorganischen Medium mit CO als einziger Kohlenstoffquelle gezüchtet werden kann. (*J. inorg. nucl. Chem. 14*, 153 [1960]). — Hg. (Rd 447)

Neue Reagentien zur Nitrit-Mikrobestimmung fanden *L. S. Bark und R. Catterall* in den heterocyclischen Verbindungen $\text{N}-(2\text{-Aminophenyl})\text{-morpholin}$ (I) und $\text{N}-(2\text{-Aminophenyl})\text{-piperidin}$ (II). Man gibt bei Raumtemperatur eine saure Lösung von 50 μg I oder II/ml zu einer maximal 20 μg Nitrit/ml enthaltenden Lösung und bestimmt gleichzeitig die Extinktion bei 435 μm (bei Verwendung von I). Mit II als Reagens läßt man das Gemisch 40 min im Dunkeln stehen und mißt dann die Extinktion bei 445 μm . Die Farbintensität ist der Nitrit-Konzentration streng proportional. Bei einer Schichtdicke von 1 cm lassen sich noch 0,05 μg NO_2^- /ml erfassen. (*Mikrochim. Acta 1960*, 553). — Hg. (Rd 448)

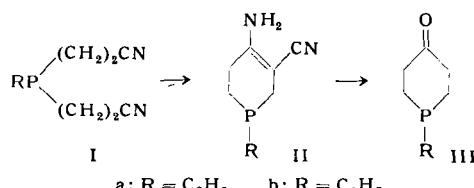
Lithiumhydrid und Rhodium-Metall ergeben bei etwa 600 °C eine Schmelze, wie *J. D. Farr* fand. Nach dem Abkühlen hinterbleibt ein hartes, schwarzes, kristallines Material, nach Röntgenbeugungsaufnahmen eine definierte Verbindung. Arbeitet man in H_2 -Atmosphäre, so wird zusätzlich Wasserstoff aufgenommen. Die wasserstoff-reichere Verbindung entsteht auch direkt aus Li, Rh und H_2 bei etwa 600 °C. Aus der Stöchiometrie der H_2 -Aufnahme läßt sich auf die Zusammensetzung Li_4RhH_4 für die wasserstoff-ärmere und Li_4RhH_5 für die wasserstoff-reichere Verbindung schließen. Beide zersetzen sich mit Wasser oder Alkoholen unter H_2 -Entwicklung und Rückbildung von metallischem Rhodium. (*J. inorg. nucl. Chem. 14*, 202 [1960]). — Ko. (Rd 458)

Die erste Synthese eines Catenans, d. h. einer Verbindung, die aus zwei nach Art von Kettengliedern ineinander verschlungenen Ringen besteht, scheint *E. Wasserman* gelungen zu sein. Cyclisiert man Tetratriacontandisäure-diäthylester mit Natrium in einem 1:1-Gemisch aus Xylool und der makrocyclischen, deuterierten Verbindung $\text{C}_{34}\text{H}_{63}\text{D}_5$ zum Acyloin und chromatographiert, so läßt sich unverändertes $\text{C}_{34}\text{H}_{63}\text{D}_5$ sauber von allen anderen Produkten trennen. Trotzdem enthält die Acyloin-Faktion ausweislich ihres IR-Spektrums (C—D-Banden bei 2105, 2160 und 2200 cm^{-1}) Deuterium, das sich auch durch wiederholtes Chromatographieren nicht entfernen läßt. Erst wenn man den Acyloin-Ring durch Oxydation mit alkalischer H_2O_2 -Lösung öffnet, kann das Deuterium chromatographisch — und zwar als $\text{C}_{34}\text{H}_{63}\text{D}_5$ — abgetrennt werden.



Die Befunde lassen sich am einfachsten im Sinne der Formel I für das D-haltige Acyloin deuten. (*J. Amer. chem. Soc. 82*, 4433 [1960]). — Hg. (Rd 449)

Sechsgliedrige Phosphor-Heterocyclen synthetisierten *R. P. Walker, G. A. Johnson und V. P. Wystrach*. Sie cyclisierten Bis-(2-cyanoäthyl)-phosphine (I) mit Natrium-tert.-butylat zu den 4-Amino-1,2,5,6-tetrahydroporphorin-3-nitriilen (II), die sich mit

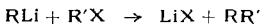


a: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, b: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

kochender 6 N HCl zu den Phosphorinan-4-on-Verbindungen (III) hydrolyseren und decarboxylieren lassen. Das II entsprechende Arsen-Analog wurde gleichfalls dargestellt. Phosphorinanone sind

destillierbar (IIIa: Kp_7 92 °C, IIIb: Kp_1 185—190 °C). Sie bilden Semicarbazone und mit Methyljodid quartäre Salze. Verbindungen vom Typ II verharzen beim Erhitzen. (*J. Amer. chem. Soc. 82*, 4437 [1960]). — Hg. (Rd 444)

Feste Komplexe aus Li-Halogeniden und Alkyl-Li-Verbindungen isolierten *W. Glaze und R. West* aus dem Niederschlag, der sich bei der Reaktion

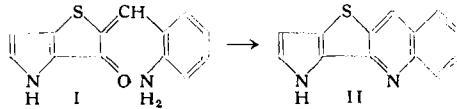


bildet. Man wäscht den Niederschlag mit Pentan und trocknet ihn im Vakuum. Die Zusammensetzung des Produktes ist RLi_nLiX mit $n = 1, 4$ bis 6. Röntgenaufnahmen des aus n-Butyllithium und LiBr gebildeten Gemisches zeigen LiBr-Linien und neue Linien für den Komplex. Die Komplexe werden durch Wasser rasch, durch Sauerstoff dagegen langsamer zerstört als die freien Alkylolithium-Verbindungen. Außerdem sind sie thermisch stabiler. (*J. Amer. chem. Soc. 82*, 4437 [1960]). — Hg. (Rd 442)

Die Bromierung von Pyridin in β -Stellung gelingt nach *E. E. Garcia, C. V. Greco und I. M. Hunsberger* relativ leicht, wenn man Pyridin mit Schwefelmonochlorid (S_2Cl_2) und Brom 5 h auf 125 bis 130 °C erhitzt. Mit 33—40 % Ausbeute bildet sich fast analysenreines 3,5-Dibrompyridin neben etwas 3-Brompyridin. Beim Kochen von Nicotinylechlorid-hydrochlorid mit Brom und überschüssigem Thionylechlorid erhält man nach Hydrolyse des Gemisches mit 70—75 % Ausbeute 5-Brom-nicotinsäure. Chinolin ist reaktionsfähiger als Pyridin und ergibt 45 % fast analysenreines 3-Brom-chinolin, wenn man es 1 h mit äquimolaren Mengen Pyridin und S_2Cl_2 und einem kleinen Überschuß Brom auf 95 °C erhitzt. Es ist anzunehmen, daß bei all diesen Reaktionen 1,4-Dihydropyridin-Derivate als Zwischenprodukte auftreten und bromiert werden. (*J. Amer. chem. Soc. 82*, 4430 [1960]). — Hg. (Rd 443)

Die Bildung dünner Polymerenfilme in einer Gasentladung untersuchte *J. Goodman* und beschreibt eine Methode, um außergewöhnlich einheitliche, nicht durchlöcherte Filme von submikroskopischer Dicke herzustellen. Verschiedene Monomere, vor allem solche ohne Carboxyl-Gruppe, wie Styrol, Tetrafluoräthylen u. v. a. wurden umgesetzt. Beim Anlegen einer Spannung von mehreren hundert Volt an zwei parallele Elektroden, die 1 cm auseinander stehen, bei einem Gasdruck von 1 mm Hg durch sauerstoff-freien Monomerendampf entsteht sofort zwischen den Platten eine einheitliche Entladung, wobei sich unmittelbar danach ein Polymerenfilm auf den Elektroden bildet. Die Polymerisation wird sicher eingeleitet durch ionisierte Partikel, die zu den Elektroden gelangen und dort polymerisieren. Der Polymerenfilm wird während der Entladung weiterhin mit Ionen beschossen und durch UV-Licht bestrahlt, so daß Abbaureaktionen und Quervernetzungen sowie eingefangene freie Radikale entstehen. (*J. Polymer Sci. 44*, 551 [1960]). — Do. (Rd 464)

Eine mehrkernige heterocyclische Verbindung, in der ein Pyrrol-, ein Thiophen-, ein Pyridin- und ein Benzol-Ring linear miteinander



kondensiert sind, synthetisierten *R. J. Tuite und H. R. Snyder*. Das o-Aminobenzyliden-Derivat (I) des 2 H,3 H-Thieno[3,2-b]pyrrol-3-ons läßt sich unter drastischen Bedingungen (6 h Erhitzen auf 185—190 °C mit Jod in Diphenyläther) mit 61 % Ausbeute zu II cyclisieren. II ist eine nahezu farblose, nicht fluoreszierende, bei 259,5—260 °C schmelzende Verbindung, die sehr stabil ist. Mit kochendem Acetanhydrid läßt sie sich am N des Pyrrol-Ringes acetylieren, doch genügt die Umkristallisation aus 95-proz. Äthanol, um die Acetylgruppe wieder abzuspalten. (*J. Amer. chem. Soc. 82*, 4364 [1960]). — Hg. (Rd 445)

Die Wirkungsweise des Cytostaticums „Tetramin“ (1-Äthylenimino-2-hydroxy-buten-(2)) untersuchten *H. Holzer und Mitarbeiter*. Die Substanz hemmt den Einbau von ^{14}C -Ribose in das Diphospho-pyridinucleotid (DPN) von Asciteszellen. Bei Zellen, die mit ^{14}C -Ribose oder ^{14}C -Nicotinsäureamid vorinkubiert worden sind, also bereits markiertes DPN enthalten, bewirkt Tetramin eine Abnahme des DPN-Gehaltes ohne gleichzeitige Abnahme der spezifischen Radioaktivität. Daraus kann auf eine Hemmung der DPN-Synthese geschlossen werden. Dem entspricht, daß dem Abfall des DPN-Gehaltes unter Tetramin-Einwirkung ein Anstieg der Nicotinsäureamid-Konzentration parallel geht. (*Biochem. Z. 333*, 148, 155 [1960]). — Hg. (Rd 421)