

HERBERT WEISZ und L. J. OTTENDORFER, Wien:  
Semi-quantitative Bestimmung der Radioaktivität mit Hilfe des Ringofens.

Mit Hilfe der Ringofentechnik<sup>1)</sup> wurde eine Methode zur halbquantitativen Bestimmung von radioaktiven Substanzen entwickelt. Die in dem Probetropfen enthaltenen aktiven Substanzen werden auf Filterpapier auf dem Ringofen in einer scharf ausgebildeten Ringzone konzentriert. Sodann wird das Filter mit dem „aktiven Ring“ mit Röntgenfilm in einem Expositionsgerät in Kontakt gebracht; im Verlaufe einer schrittweisen Drehbewegung wird das Filter allmählich vom Film abgehoben. Auf diese Weise erhält man ein Chrono-Autoradiogramm, welches nach dem Entwickeln einen Ring zeigt, dessen Schwärzung entlang seines Umfanges stetig zunimmt. Die Expositionszeiten der einzelnen Schritte werden um gleiche prozentuelle Beträge gesteigert, die Schaltzeiten ergeben daher eine geometrische Reihe und das so erhaltene Ring-Chronoautoradiogramm ist ein ringförmiger Stufengraukeil. Als Anfangszeit wird etwa 10 Minuten, als Faktor der Expositionszeitnahme  $\frac{1}{2}$  gewählt, die gesamte Drehbewegung geschieht in 50 Stufen und dauert 12 Stunden. Als Vergleich dienen in derselben Weise hergestellte Ring-Chronoautoradiogramme von Ringen verschiedener Tropfenzahlen einer bekannten Standardlösung. Die Zuordnung des Proben-Ring-Chronoautoradiogrammes zu den einzelnen Standard-Ring-Chrono-Autoradiogrammen gelingt durch Verdrehen bis zur Erreichung des gleichen Schwärzungsverlaufes. Aus der Anzahl der Stufen, um welche verdreht werden mußte, läßt sich das Verhältnis der Aktivitäten von Standard- und Probelösung berechnen. [VB 391]

### Pflanzenschutz-Tagung in Freiburg

Vom 11. bis 14. Oktober 1960 fand in Freiburg (Breisgau) die 33. Deutsche Pflanzenschutz-Tagung statt. Sie wurde eröffnet mit der Verleihung der Otto-Appel-Denkprobe an Prof. Dr. B. Rademacher, Stuttgart-Hohenheim, bekannt durch seine Arbeiten auf dem Gebiete der Mikronährstoffe und der Herbizid-Forschung.

Aus den Vorträgen:

H. STOBWASSER, Stuttgart-Hohenheim: Untersuchungen der Rückstände von Parathion und Malathion auf Salat, Bohnen, Erbsen, Gurken und Kohlarten.

Die Untersuchungen sollten als Unterlagen für die spätere Festlegung der Toleranzwerte im Rahmen des Lebensmittelgesetzes dienen. Sie ergaben — zumindestens bei den vorgeschriebenen Normaldosierungen — daß die Spritzrückstände von Parathion<sup>2)</sup> und Malathion<sup>3)</sup> schon in den ersten Tagen nach der Behandlung auf allen untersuchten Gemüsearten relativ gering sind. Sie liegen im allgemeinen unter den in den USA genehmigten Toleranzwerten (Parathion 1 ppm, Malathion 8 ppm). Es sind somit sowohl in den amerikanischen Toleranzwerten als auch in den deutschen Richtlinien für die Karenzzeiten (Parathion 14 Tage, Malathion 7 Tage) große Sicherheitsreserven enthalten.

M. FEUERSENGER, Berlin: Rückstandsbestimmungen an Kohl nach Behandlung mit KP 2 (Pentachlor-nitrobenzol).

Das Einstäuben des Kohls mit dem Pentachlor-nitrobenzol-Präparat KP 2 geschieht in einigen Anbaugebieten zur Verhinderung übermäßiger Fäulnisabgänge. Hygienische Bedenken gegen dieses Verfahren veranlaßten das Bundesgesundheitsamt zu Rückstandsuntersuchungen. Das Pentachlor-nitrobenzol wurde infrarotspektrophotometrisch bestimmt, wobei noch 0,05 ppm erfaßt werden. Die Untersuchungen ergaben, daß sowohl Rotkohl als auch Weißkohl nach 4-monatiger Lagerung und nach Entfernen der Außenblätter noch recht erhebliche Mengen Pentachlor-nitrobenzol enthielten. Sie bewegten sich zwischen 0,1 und 1,0 ppm, während vom Bundesgesundheitsamt lediglich 0,1 ppm als unbedenkliche Toleranzgrenze vorgeschlagen ist. Waschen des Kohls beseitigte diese Rückstände nicht. Es sei bemerkt, daß das Mittel von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft noch nicht für diesen Zweck anerkannt ist.

J. BARNER, Freiburg: Wirkungen von organischen und anorganischen Fungiziden auf die innere Blattstruktur und Stoffproduktion der Pflanzen.

Die Versuche ergaben, daß organische Fungizide, z. B. Phaltan<sup>4)</sup>, eine deutliche Verstärkung der Zelldimensionen im gesamten Assimilationsgewebe und eine wesentliche Verkleinerung der Zelldimensionen im Atmungsgewebe von Blättern einer bestimm-

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 66, 685 [1954]; 72, 277 [1960].

ten Pappelart bewirkten. Umgekehrt zeigten mit einem anorganischen Fungizid, z. B. Kupferoxychlorid, gespritzte Blätter ein schwaches Assimilationsgewebe und ein starkes Atmungsgewebe. Die Überprüfung der Assimilations- und Atmungswerte bestätigte die histologischen Befunde. Bei den mit organischen Fungiziden Ziram<sup>5)</sup>, Zineb<sup>6)</sup>, Captan<sup>7)</sup> gespritzten Blättern verlagerten sich sowohl die Atmungs- wie auch die Assimilationswerte (bei Phaltan<sup>4)</sup> nur die Assimilationswerte) in positiver Richtung, so daß ein assimilations-physiologischer Nettogewinn entstand. Bei den anorganischen Fungiziden lagen die Verhältnisse umgekehrt; hier trat ein stoffproduktionsmäßiger Nettoverlust ein. [VB 389]

### Max-Planck-Institut für medizinische Forschung

Heidelberg, am 14. November 1960

H. LETTRÉ, Heidelberg: Einige chemische Studien auf dem Sterin-Gebiet.

Für die Chemie und Biochemie des Cholesterins ergeben sich von der Krebsforschung her einige Probleme und Anregungen; diese sind: 1. der vermehrte Cholesteringehalt von Tumorzellen, 2. die krebserzeugende und 3. die cytotoxische Wirkung von Cholesterin-Derivaten<sup>1)</sup>. Im Verlauf der Beschäftigung mit Punkt 3 wurden etwa 300 neue Sterin-Derivate dargestellt. Diese lassen sich in 3 Gruppen einteilen: 1. Verbindungen, in denen an das unveränderte Sterin-Skelett Substituenten angefügt sind; 2. Seco-Verbindungen, in denen das Sterin-Skelett zwischen 2 C-Atomen aufgespalten ist und diese substituiert wurden und 3. Verbindungen, in denen ein C-Atom des Sterinskeletts durch ein Heteroatom (N, O oder S) ersetzt ist. Die 5,6-Seco-Verbindungen heben sich durch ihre cytotoxische Wirkung vor anderen bisher untersuchten Seco-Verbindungen hervor<sup>2,3)</sup>. Ausgangsmaterialien sind die 3 $\beta$ -Acetoxy-5,6-seco-cholestan-5-on-6-säure C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub> (I) und kristallisierte Ozonide (II), die 1 Mol Ozon und 1 Mol eines Alkohols in ein 5,6-ungesättigtes Sterin aufgenommen haben<sup>3)</sup>. I steht im Gleichgewicht mit einer cyclischen Lactol-Form und kann auch durch Oxydation des 3 $\beta$ -Acetoxy-5-hydroxy-cholestan-6-ons mit Perbenzoësäure erhalten werden (L. Knoferl). Verseifung eines aus I darstellbaren Enolactons und Reacytierung führt zu einer isomeren Verbindung C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>, deren Konstitution noch unklar ist (A. Egle, W. Mehrhof). Reduktion des Dimethylamids von I mit Lithiumalanat führt zu dem 5,6-Seco-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ -dihydroxy-cholestan-6-dimethylamin (III)<sup>4)</sup>. Aus II entsteht durch katalytische Hydrierung 3 $\beta$ -Acetoxy-5,6-seco-cholestan-5-on-6-al (IV)<sup>5)</sup>. Das Phenylhydrazone dieses Aldehyds bildet nach dem IR-Spektrum überwiegend eine cyclische Form<sup>5,2)</sup>, die bei der katalytischen Hydrierung ein 5-Hydroxy-6-amin liefert, das durch Methylierung und Hydrolyse das zu III isomere 5,6-Seco-3 $\beta$ ,5 $\beta$ -dihydroxy-cholestan-6-dimethylamin liefert. Der Ketoaldehyd IV wird von Hydrazin unter Abspaltung von N<sub>2</sub> direkt zum 5,6-Seco-3 $\beta$ -acetoxy-5,6-dihydroxy-cholestan hydriert (R. Pfärrmann). Das Nitrit der Säure I wurde katalytisch hydriert; die zunächst entstehende primäre Amino-Gruppe kondensiert mit der Carbonylgruppe an C-5 und die neu entstandene Doppelbindung wird hydriert. Produkt ist das Acetyl-Derivat des 6-Aza-B-homocholestan-3 $\beta$ -ols C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>NO (L. Knoferl). Vom Cholesterin C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>O leiten sich die Azaderivate C<sub>28</sub>H<sub>49</sub>NO ab; es sind 24 Isomere möglich. Von diesen haben wir bisher das 25-Aza-<sup>4)</sup> und das 6-Aza-cholesterin (V) dargestellt. Zur Gewinnung von V wurde das Azid der Säure I dem Curtiuschen Abbau unterworfen. Das zunächst entstehende Isocyanat VI wird zu einem (nicht isolierten) primären Amin hydrolysiert, das mit der Carbonylgruppe an C-5 einen Ring schließt. Gleichzeitig wird Essigsäure abgespalten. Das Endprodukt ist eine doppelt ungesättigte Verbindung C<sub>26</sub>H<sub>43</sub>N. Diese unerwünschte Abspaltung von Essigsäure ließ sich auch bei zahlreichen Variationen der Versuchsbedingungen nicht vermeiden. Eine Stabilisierung konnte nur bei der katalytischen Hydrierung des Isocyanats erreicht werden, die (nach einem im Detail noch ungeklärten Mechanismus) zu dem Acetyl-Derivat des 6-Aza-cholestan-3 $\beta$ -ols führt. Dessen Dehydrierung und Hydrolyse liefert 6-Aza-cholesterin mit guter Ausbeute<sup>6)</sup>. Die Aza-Derivate sind durch ihre toxische und cytotoxische Wirkung von Interesse und ihre Darstellung wurde daher auch auf die Steroid-Hormone ausgedehnt. [VB 403]

<sup>1)</sup> H. Lettré, Progr. exp. Tumor Res. 1, 329 [1960].

<sup>2)</sup> H. Lettré u. D. Hotz, Liebigs Ann. Chem. 620, 63 [1959].

<sup>3)</sup> H. Lettré u. A. Jahn, Liebigs Ann. Chem. 608, 43 [1957].

<sup>4)</sup> H. Lettré, D. Hotz u. Ch. Schottesk, Liebigs Ann. Chem. 621, 79 [1959].

<sup>5)</sup> H. Lettré, A. Jahn u. R. Pfärrmann, Liebigs Ann. Chem. 615, 222 [1958].

<sup>6)</sup> H. Lettré u. L. Knoferl, Chem. Ber. 93, 2860 [1960].