

direkte Elektrolyse gelingt, wenn die Abscheidung bei 50 °C an einer bewegten Hg-Kathode mit einer Stromdichte von nur 0,5 A/dm² ausgeführt wird. Das Gallium wird im Quecksilber angereichert bis zu einem Gehalt von etwa 1 %, worauf es mit NaOH in Lösung gebracht und aus der Na-Gallat-Lösung in einer zweiten Elektrolyse als Metall abgeschieden wird.

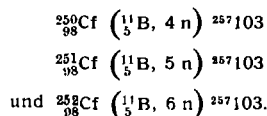
Für die Reinigung wird das Gallium erneut in NaOH in Lösung gebracht, die Lösung zur Abscheidung von Schwermetallen mit NiCl₂- und Na₂S-Lösung behandelt und die Elektrolyse wiederholt. Das Gallium selbst kann durch Behandlung mit Sauerstoff

bei 500 °C partiell oxydiert werden, wobei sich die Verunreinigungen in den Oxydhäuten sammeln und mit diesen abgetrennt werden können. Durch Ausheizen des Galliums im Vakuum können eine Reihe von flüchtigen Verunreinigungen wie Zn, Hg und Mg entfernt werden. Zum Schluß wird eine mehrfach wiederholte fraktionierte Kristallisation vorgenommen, worauf schließlich ein Gallium mit weniger als 10⁻⁴ % Verunreinigungen erhalten wird. Dieses Gallium ist von genügender Reinheit, um für die Halbleitertechnik, z. B. für die Herstellung von GaAs Verwendung zu finden.

[VB 474]

Rundschau

Über die Entdeckung von Element 103, Lawrencium, berichten A. Ghiorso, T. Sikkeland, A. E. Larsh und R. M. Latimer. Bei Beschuß von 3 mg Californium einer Isotopenzusammensetzung von 3,3 % ²⁴⁹Cf, 32,8 % ²⁵⁰Cf, 12,3 % ²⁵¹Cf und 50,8 % ²⁵²Cf, das auf einer Nickelfolie aufplattiert war, mit ¹⁰B und ¹¹B-Ionen treten u.a. folgende Reaktionen auf:

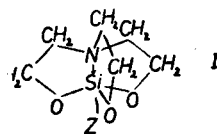


Die gebildeten Atome von Element 103 werden durch Rückstoß frei. Sie wurden auf einem beweglichen Band aufgefangen und der α -Impulsanalyse unterworfen. Eine α -Aktivität von 8,6 MeV mit einer Halbwertszeit von 8 ± 2 sec wird dem Element 103 zugeschrieben. Für das neue Element schlagen die Autoren den Namen Lawrencium vor, zu Ehren des 1958 verstorbenen Direktors des Radiation Laboratory, Ernest O. Lawrence. (Report UCRL-9645, University of California Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, 10. April 1961). —W. (Rd 770)

Americium(IV)-hydroxyd haben R. A. Penneman, J. S. Coleman und T. K. Keenan dargestellt. Frisch gefälltes Am(OH)₃ (5 mg) wurde mit 2,5 ml 0,2 M NaOH und 0,2 M NaOCl 30 min auf dem Wasserbad erhitzt. Das anfänglich rosafarbene Am(OH)₃ wird dann zu schwarzbraunem Am(OH)₄ oxydiert. Durch mehrfaches Nachbehandeln des Niederschlages mit frischem NaOH–NaOCl-Gemisch kann praktisch das gesamte Am³⁺ zu Am⁴⁺ oxydiert werden. Wichtig ist die Gegenwart von freiem NaOH neben dem NaOCl. In Säuren ist Am(OH)₄ löslich, desgl. in Komplexbildnern. In H₂SO₄, HNO₃ und HClO₄ geht Am(OH)₄ als Am⁴⁺ in Lösung, dieses disproportioniert jedoch sofort zu Am³⁺ + Am⁵⁺. Das gebildete Am⁴⁺ reagiert sofort weiter mit noch vorhandenem Am⁴⁺ zu Am³⁺ + Am⁶⁺. (J. Inorgan. nucl. Chem. 17, 138 [1961]). —W. (Rd 748)

Phosphortriamid-boran, (H₂N)₃P–BH₃ (I) erhielten G. Kodama und R. W. Parry aus Phosphortrifluorid-boran und Ammoniak in Äther bei tiefer Temperatur. Die P–B-Bindung wird nicht angegriffen. I ist eine in Äther, flüssigem Ammoniak und Chloroform lösliche, weiße, kristalline Substanz. In reinem Zustand ist es an trockener Luft stabil. (J. inorg. nucl. Chem. 17, 125 [1961]). —Ko. (Rd 745)

„Triptych-siloxazolindine“ (I) entstehen nach C. L. Frye, G. E. Vogel und J. A. Hall aus Trialkoxy-silanen und Triäthanolamin. Beispiele: Z = H, Fp 253–256 °C; Z = CH₃, Fp 123–125 °C, Kp₃₁ 174 °C; Z = OC₂H₅, Fp 100–102 °C, Kp_{0,3} 180 °C. Das Si-Atom ist pentakordiniert, da Stickstoff eine transannuläre Bindung zum



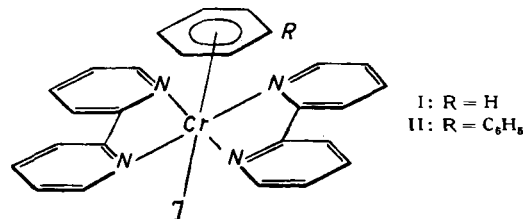
Silicium ausbildet. Dies wird durch die geringe Basizität des N-Atoms und besonders durch die langsam verlaufende Neutralisation mit HClO₄ sowie spektroskopisch bewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 996 [1961]). —Ko. (Rd 704)

Kallumsilyl KSiH₃ stellten M. A. Ring und D. M. Ritter aus Silan und Kalium bzw. Natrium-Kalium-Legierung oder aus Disilan und Kaliumhydrid dar. Nach Abdampfen des Lösungsmittels (Glykoldimethyläther) im Vakuum hinterbleiben farblose, kubische Kristalle von KSiH₃ (NaCl-Typ, a₀ = 7,15 Å). Aus Kalium und Disilan entstand ebenfalls KSiH₃ neben wenig KSi₂H₆ sowie Silan. Mit

Methylchlorid reagiert KSiH₃ quantitativ zu Methylsilan; mit Tri-deuterosilylbromid entstand in komplizierter Reaktion ein Gemisch verschiedener Deuterodisilane, darunter nur 4 % des erwarteten H₃Si–SiD₃. (J. Amer. chem. Soc. 83, 802 [1961]). —Ko. (Rd 747)

Lanthan- und Cerdijodid wurden von J. D. Corbett, L. F. Druding und C. B. Lindahl hergestellt. Beim Zusammenschmelzen von Lanthan(III)-jodid mit Lanthan-Drehspänen im Wolframtiegel unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit entsteht blauschwarzes LaJ₂ (Fp 820 °C). Auf die gleiche Weise läßt sich CeJ₂ darstellen, das bei 799 °C im Gleichgewicht mit geschmolzenem Ce-Metall und einer Schmelze der Zusammensetzung CeJ_{2,08} steht. Die beiden Dijodide zeigen metallische Leitfähigkeit. Demnach dürfte in den Verbindungen das positiv dreiwertige Metallion neben freien Elektronen vorliegen, etwa gemäß den Formeln La³⁺e^{-(J⁻)₂} und Ce³⁺e^{-(J⁻)₂}. (J. inorgan. nucl. Chem. 17, 176 [1961]). —W. (Rd 749)

Bis-(2,2'-dipyridyl)-benzol-chrom(I)-jodid (I) und die entsprechende Diphenylverbindung (II) stellte M. Tsutsui aus Phenylmagnesiumbromid, CrCl₃ und 2,2'-Dipyridyl (Molverhältnis 2:1:2) dar. Pyrolyse ergab Benzol bzw. Biphenyl. Die Möglichkeit einer



π -Bindung zwischen einem aromatischen Ring und einem vier Stickstoff-Liganden tragenden Metallatom ist vor allem im Hinblick auf Naturstoffe wie Metalloporphyrine oder Vitamin B₁₂ interessant. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 29 M, 81). —Ko. (Rd 701)

Maßanalytische Bestimmungen über die Ermittlung der Pufferkapazität machen es möglich, wie J. Glickstein und B. Hunter mitteilen, auch dann Gemische von schwachen Säuren oder Basen zu analysieren, wenn die Ermittlung der einzelnen Titrationsendpunkte auf Schwierigkeiten stößt. Wenn man den pH-Wert als Funktion des verbrauchten Volumens Q an Maßflüssigkeit aufgenommen hat, erhält man durch Bildung der Quotienten dQ/dpH die Pufferkapazität. Trägt man nun dQ/dpH gegen den pH auf, so erhält man eine Kurve, die jeweils beim pK-Wert einer titrierten schwachen Säure bzw. Base ein Maximum aufweist. Die Höhe des Maximums ist der Konzentration des titrierten Stoffes proportional und kann deshalb zu seiner quantitativen Bestimmung verwendet werden. Da die Messung beim pK-Wert, also nach Neutralisation der Hälfte des zu titrierenden Stoffes im Maximum der Pufferkapazität vorgenommen wird, ist der störende Einfluß von Stoffen mit anderen pK-Werten kleiner als wenn zur Mengenbestimmung der Titrationsendpunkt benutzt wird. Experimentell arbeitet man so, daß die Menge ΔQ bestimmt wird, die ein bestimmtes ΔpH verursacht. Der Unterschied zwischen $\Delta Q/\Delta pH$ und dQ/dpH ist nur gering, wenn ΔpH etwa gleich 0,1 gewählt wird. (139. Meeting Amer. chem. Soc. März 1961, 6 B 18). —Bd. (Rd 735)

Spuren von Schwefel in hochreinem Selen bestimmte M. Miyamoto. Die Probe wird durch Salpetersäure oxydiert und auf eine Anionenaustauscher-Säule gegeben. Selenige Säure wird durch 0,1 n HCl eluiert, anschließend eluiert man Sulfat mit 1 n HCl. Man behandelt die Lösung mit einer Bariumchromat-Suspension und bestimmt freigesetztes Chromat spektralphotometrisch mit Diphenylcarbazid. Bis 0,5 ppm Schwefel lassen sich erfassen. (Japan Analyst 10, 211 [1961]). —Ko. (Rd 746)

Eine coulometrische Nitrat-Bestimmung bei kontrolliertem Potential läßt sich nach *L. R. Duncan* auf der Reduktion des Nitrats durch elektrolytisch erzeugtes U(III) aufbauen. Beim Arbeiten mit einer Quecksilberelektrode, die ein Potential von $-1,0V$ gegen die gesättigte Kalomelektrode besitzt, läßt sich Nitrat quantitativ zu elementarem Stickstoff reduzieren. Die Titration verläuft rasch. Eine vollständige Bestimmung kann in 20 min durchgeführt werden. Mengen von $0,1-0,5$ mg lassen sich mit einer Standardabweichung von $\pm 0,5\%$ bestimmen. Die Selektivität der Methode ist gut, denn von den häufiger vorkommenden Stoffen stören nur Zink und solche Substanzen, welche Komplexe mit U(VI) und U(IV) bilden, so daß sie allgemein anwendbar ist. (139. Meeting Amer. chem. Soc. März 1961, 7 B 20). —Bd. (Rd 732)

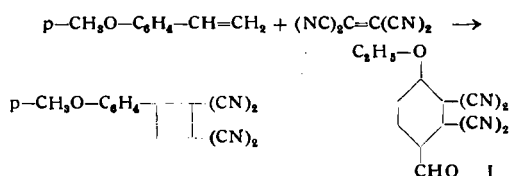
Kleine Mengen tert. Amine in Gegenwart primärer und sekundärer Amine bestimmen *J. E. Ruch und F. E. Critchfield*. Primäre und sek. Amine werden mit Essigsäureanhydrid zu Amidinen umgesetzt. Diese zeigen, wenn sie in Äthylenglykol-monomethyläther (Methylcellosolve) gelöst werden, neutrale Reaktion. Die tert. Amine bleiben unverändert und können nun mit einer Maßlösung von Perchlorsäure in Äthylenglykol-monomethyläther gegen einen geeigneten Indikator acidimetrisch titriert werden. Die Bestimmung von tert. Aminen, deren Basizitätskonstante wenigstens 10^{-10} ist, ist auf diesem Wege möglich. Quantitative Ergebnisse werden noch bei Gehalten von 0,01–0,2% an tert. Amin erhalten. Mit 0,01 n Maßlösung lassen sich selbst 0,005% an tert. Amin unter Verwendung eines Farbindikators zur visuellen Indikation des Endpunktes titrieren. (139. Meeting Amer. chem. Soc. März 1961, 30B 85). — Bd. (Rd 733)

Die Isotopie-Effekte bei organischen Säuren, Aminen und Komplexen in H_2O und D_2O untersuchten *N. C. Li, Ph. Tang und R. Mathur* bei 25°C. Der Deuterium-Isotopie-Effekt $pK_D - pK_H$ ist eine gruppenspezifische lineare Funktion von pK_H , nämlich für $-COOH$ $pK_D - pK_H = 0,086 + 0,124 pK_H$, für $-NH_3^+$ und Imin- H^+ $pK_D - pK_H = 0,243 + 0,0417 pK_H$. Der Cd-Imidazol-Komplex hat in H_2O und in D_2O dieselbe Bildungskonstante, weil das neutrale Imidazol-Molekül der Ligand ist. Die Konstanten der Komplexe mit Histidin, Glycyl-glycin, Glycyl-glycyl-glycin und Histidyl-histidin liegen dagegen in D_2O um 0,2 bis 0,4 Einheiten höher als in H_2O . Dieser Effekt wird durch die leichte Austauschbarkeit der Amino-Wasserstoff-Atome erklärt. Für CD_3COOD und CH_3COOD in D_2O wurden pK -Werte von 5,19 bzw. 5,15 gemessen, die einem sekundären Isotopie-Effekt entsprechen. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 6 R.) - H \ddot{o} . (Rd 696)

Schwefelhexafluorid erhöht die Ausbeute der Radiolyse von Toluol. W. A. Glasson, P. Y. Feng und L. Bernstein bestimmten die 100-eV-Ausbeuten (G-Werte) der Radiolyse von Toluol-Dampf bei 105 °C in Gegenwart von CF₄, SiF₄, BF₃ und SF₆. Da SF₆ die stärkste Wirkung hatte, wurde sein Einfluß über einen größeren Konzentrationsbereich verfolgt. Bei schwacher Bestrahlung treten überwiegend C₁₄-Verbindungen als Radiolyseprodukte auf, die G-Werte wurden deshalb auf sie bezogen. Als Konzentrationsmaß diente der Elektronenbruch X_F des SF₆. Bis X_F = 0,75 wurde eine lineare Abhängigkeit gemäß $G = G_0[1 + (2,76 \pm 0,32)X_F]$ gefunden. Bei höheren Konzentrationen tritt wieder ein Abfall ein, entsprechend dem Wert $G(0,934) = G_0 \cdot 2,03$, der durch Desaktivierung der SF₆-Moleküle untereinander und durch Stöße an der Wand erklärt werden kann. Aus den Meßwerten wird auf eine leichte Energieübertragung von SF₆ auf Toluol geschlossen. Da die Zugabe von 0,1 Molprozent Jod die G-Werte nicht verringert, spielt unter den Versuchsbedingungen ein radikalischer Prozess keine Rolle. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 4 R). — Hö.

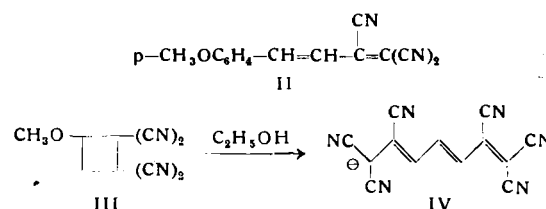
(Rd 695)

Tetracyan-cyclobutane durch Cycloaddition von Tetracyanäthylen an elektronenreiche Olefine erhielten *J. K. Williams, D. W. Wiley und B. C. McKusick*. 1.1.2.2-Tetracyan-cyclobutane werden in ausgezeichneter Ausbeute unter sehr milden Bedingungen durch Cycloaddition von Tetracyanäthylen an elektronenreiche Alkene, wie Methylvinyläther und p-Methoxystyrol, gewonnen.



Cyclobutane wurden aus Vinylsulfiden, N-Vinylamiden und N-Vinylsulfonamiden hergestellt. Während Dihydropyran ein normales Addukt liefert, entsteht mit 2-Äthoxy-3,4-dihydro-2H-pyran 2.2.3.3-Tetracyan-4-äthoxy-cyclohexancarboxaldehyd (I). Einige der 1.1.2.2-Tetracyan-cyclobutane erleiden, unter HCN-

Abgabe, beim Erhitzen in Alkohol Ringspaltung, wobei ein 1.1.2-Tricyanbutadien (II) gebildet wird. Beim Erhitzen von III (aus

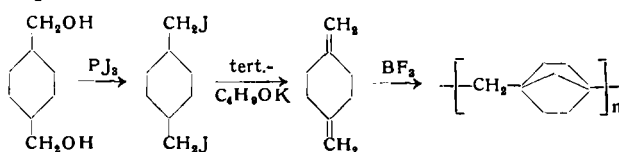


Methylvinyläther) in Alkohol entsteht das intensiv blaue 1.1.2.6.7.-7-Hexacyan-heptatrienid-Ion IV, λ_{\max} 635 m μ . (139. Meeting, Amer. chem. Soc., 1961, 9-O). —Ma. (Rd 688)

Die Reaktion von Triäthylboran mit Edelmetalloxyden untersuchten *H. C. Brown* und Mitarbeiter. Setzt man Ag_2O in wäßrig-alkalischer (NaOH) Lösung mit Triäthylboran um (25°C), so bilden sich *n*-Butan (72 %), Äthen und Äthan (je 9 %). Ähnlich ist das Ergebnis der Reaktion mit AuCl_3 . In methanolisch-alkalischer Lösung bei -24°C entstehen aus Ag_2O und Triäthylboran praktisch keine Kohlenwasserstoffe, da bei der niedrigen Temperatur intermediär gebildetes Äthylsilber stabil ist. Es zerfällt oberhalb 0°C unter Bildung der genannten Produkte. In Gegenwart von Styrol erhält man nur 12 % Butan, während das Styrol zum größten Teil zu noch nicht identifizierten Produkten reagiert. Die Reaktionen bilden also sowohl eine neue Möglichkeit zur Gewinnung von Alkylverbindungen der Edelmetalle als auch einen neuen Zugang zu freien Radikalen in wäßriger oder methanolischer Lösung. (*J. Amer. chem. Soc.* 83, 1001 [1961]). —Hg. (Rd 79)

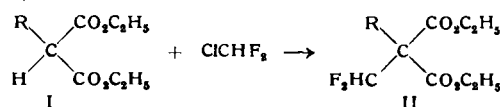
Die Dimerisierung von Olefinen gelingt nach *H. C. Brown* und *C. H. Snyder*, wenn man das Olefin zunächst hydroboriert (Umsetzung mit NaBH_4 und BF_3 -Ätherat in Äthylenglykol-dimethyläther), die Lösung mit 2 M wässriger KOH versetzt und bei 0 °C in 10 min 5 M AgNO_3 -Lösung einrührt. Man läßt 1 h stehen und extrahiert das Gemisch mit Pentan. Die Ausbeuten an gesättigtem Dimer liegen bei Olefinen mit endständiger Doppelbindung zwischen 60 und 80 %, bei Olefinen mit der Doppelbindung im Inneren der Kette zwischen 35 und 50 %. Aus 1-Hexen entstehen 66 % n-Dodecan, 5 % 5-Methyl-undecan und 20 % 1-Hexen + n-Hexan. Sterisch behinderte Olefine werden nach der Hydroborierung besser mit methanolischer KOH versetzt. Die Reaktion gestattet auch die Kupplung verschiedener Olefine. Allerdings bilden sich in diesem Fall die drei möglichen Produkte nebeneinander und die Ausbeute an unsymmetrischem Dimer beträgt höchstens 50 %. (*J. Amer. chem. Soc.* 83, 1001, 1002 [1961]). —Hg. (Rd 718)

Polymere mit bicyclischen Einheiten in der Polymerenkette erhält man durch BF_3 -Polymerisation von 1.4-Dimethylen-cyclohexan. L. E. Ball und H. J. Harwood erhalten das Monomere wie folgt:



Poly-[methylen-1.4-bicyclo-(2.2.1)-heptan] schmilzt $> 250^{\circ}\text{C}$, es ist löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und enthält maximal 1 Doppelbindung pro 25 Monomereinheiten. (139th Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 5S13). —Gä. (Rd 683)

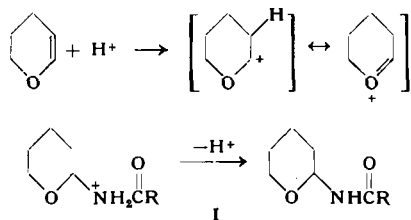
Die Einführung einer Difluormethyl-Gruppe in Verbindungen, die als Nucleophile reagieren können, gelang *L. H. Sarett et al.* mit Chlordifluormethan (I). Beispielsweise reagiert Monoalkylmalonester in Äthylenglykol-dimethyläther und in Gegenwart von N-tert.-butylat mit I in 60-proz. Ausbeute zum Difluormethyl-Derivat (II):



Mit $R = C_6H_5$ beträgt die Ausbeute an II 80 %. Aus 2-Äthoxy-carbonylindol-natrium entsteht bei 0°C die N-Difluormethyl-Verbindung. Das Na-Derivat des 2-Hydroxychinolins liefert mit I 18–35 % der O-Difluormethyl-Verbindung und 10–18 % des N-substituierten Derivates neben di- und trisubstituierten Methanen. Deren Menge tritt zurück, wenn die Umsetzung in Gegenwart eines Protonendonators (z. B. tert. Butanol) ausgeführt wird. (Tetrahedron Letters 1961, 43). —Hg. (Rd 720)

Zur Synthese von Trifluoressigsäure beschreibt D. R. Allen ein Verfahren, das in der Oxydation von 1.1.1-Trifluoräthan besteht. Ein Gemisch aus Luft und Trifluoräthan (12:1 v/v) wird bei 30 °C mit Wasserdampf gesättigt und durch eine elektrische Entladung (15000 V) geschickt. Bei einer Verweilzeit von 1,3 min im elektrischen Feld beträgt die Ausbeute an Trifluoressigsäure 49 % pro Durchgang. Die Ausbeute hängt von der Elektrodenoberfläche und der Verweilzeit ab. Nebenreaktionen treten nicht auf. Der Apparat besteht aus einem U-förmigen Glasrohr (3 mm lichter Durchmesser), dessen einer Schenkel zugeschmolzen ist. Beide Schenkel sind außen mit Al-Folie (Elektroden) belegt. Das Gasgemisch tritt an der Rundung des U-Rohres ein und durch den offenen Schenkel aus. Die Temperatur während der Reaktion beträgt etwa 75 °C. (J. org. Chemistry 26, 923 [1961]). —Hg. (Rd 754)

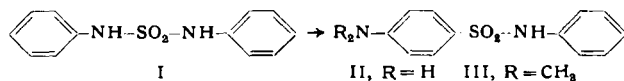
Die Pyranisierung von Amid, eine neue Reaktion, beschreiben A. J. Speziale, K. W. Ratts und G. J. Marco. 2,3-Dihydropyran bildet in Gegenwart katalytischer Mengen von HCl mit Amid 1:1-Addukte, die in Übereinstimmung mit den IR-Spektren als N-[Tetrahydropyranyl-(2)]-amide (I) aufgefaßt werden.



Säurehydrolyse der Addukte gibt Säureamid und 5-Hydroxyvaleraldehyd. Die Reaktion ist auf aromatische, aliphatische und Sulfonamide sowie auf Harnstoffe anwendbar. Beispiele: R = C₆H₅, 73 (% Ausbeute); 4-NO₂-C₆H₄, 53; 4-CH₃-C₆H₄, 21; CH₃, 37; C₂H₅, 36; (CH₃)₂CH, 57; ClCH₂, 63; (CH₃)₂N, 37. (139. Meeting, Amer. chem. Soc. 1961, 8-O). —Ma. (Rd 689)

Die Reduktion von Diazonium-Salzen in nicht-wässrigen Medien beschreibt J. B. Hendrickson. Als Salze werden die stabilen Diazonium-Fluorborate benutzt, die in gekühlter, methanolischer Lösung mit festem Natrium-bor-hydrid umgesetzt werden. Nach Aufgießen auf Eis und Salzsäure fallen die Reaktionsprodukte meist kristallin aus. Die Methode ermöglicht in guten Ausbeuten (48 bis 75 % für mehrere Beispiele) und mit Sicherheit den Ersatz von Diazonium-Gruppen durch Wasserstoff am aromatischen Ring. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1251 [1961]). —Se. (Rd 727)

Eine Umlagerung aromatischer Verbindungen studierten F. L. Scott et al.: Erhitzt man Anilin und Sulfamid (1:1) 6 h ohne Lösungsmittel auf 150 °C, so entsteht Sulfanilanilid (II). Mit einem Überschuß an Anilin bildet Sulfamid in 3 h bei 150 °C als Hauptprodukt (60 %) 1.3-Diphenylsulfamid (I) neben kleinen Mengen (1 bis 6 %) II. Erhitzt man I in Anilin in Gegenwart von Ammoniumsalzen, so lagert es sich in II um. Verwendet man N,N-Dimethylanilin statt Anilin, so entsteht aus I mit 26 % Ausbeute das

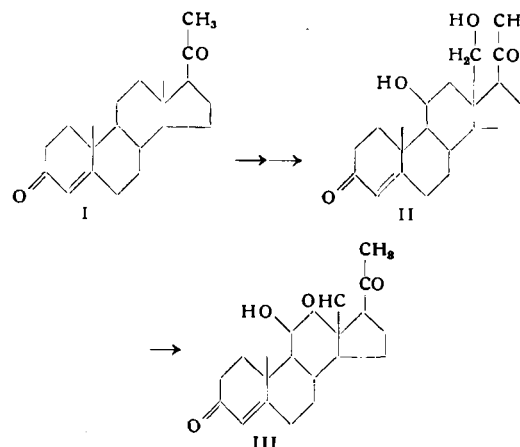


Dimethyl-Derivat III. Die Umlagerung I → II ist also ein intermolekularer Prozeß, bei dem sich intermediär vermutlich ein Sulfamylonium-Ion (RNHSO₂⁺) bildet. Die Übertragung von Sulfamyl-Resten gelingt auch bei Derivaten von I, die in den Ringen substituiert sind. Dagegen reagieren Derivate von I, die am N substituiert sind, nicht. Die Übertragung von Sulfamyl-Resten auf Phenoläther (Anisol) gelingt nicht. (J. org. Chemistry 26, 985 [1961]). —Hg. (Rd 755)

Eine Peptid-Synthese über die Oxydation von Hydraziden haben Y. Wolman, P. A. Gallop und A. Patchornik ausgearbeitet. Beispiel: Carbobenzoxyglycin-hydrazid und Glycin-p-nitrobenzylesterhydrobromid werden mit zwei Mol N-Bromsuccinimid und drei Mol Triäthylamin bei 0 °C in Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach 2 min wird der Dipeptid-benzylester in 86 % Ausb. isoliert. Für andere Alanin-, Glutamin-, Lysin- und Phenylalanyl-peptide werden gleich gute Ausbeuten angegeben. Aus Pro-Gly-Gly-NHNH₂ läßt sich in Dimethylacetamid ein Polymer (Mol-Gew. 1400) erhalten. Racemisierung während der Synthese wird an einem Gly-Phe-Gly-Derivat zu rund 1,5 % beobachtet. Für Aminosäuren ohne oxydationsempfindliche Seitenketten ist die Methode einfach und schnell. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1263 [1961]). —Se. (Rd 725)

Verbindungen, welche den Disulfid-Austausch in Proteinen katalysieren, lassen sich nach L. A. Å. Shuiterman folgendermaßen nachweisen: Oxydiertes Glutathion (GSSG) wird mit Essigsäureanhydrid vollständig in sein Diacetyl-Derivat übergeführt. Der Lösung setzt man acetyl-freies GSSG zu und inkubiert das Gemisch mit der zu prüfenden Verbindung. Tritt Disulfid-Austausch auf, so bildet sich Monoacetyl-GSSG. Die drei Glutathion-Verbindungen (GSSG, Monoacetyl-GSSG und Diacetyl-GSSG) lassen sich leicht papier-elektrophoretisch bei pH = 1,7 trennen. SH-Verbindungen katalysieren den Disulfid-Austausch, ebenso Na₂SO₃ und KCN, doch ist KCN nur ein schwacher Katalysator. SH-blockierende Stoffe (p-Chlormereuri-benzoat, N-Äthylmaleinimid) sowie saures pH hemmen den Disulfid-Austausch. (Biochim. biophysica Acta 48, 429 [1961]). —Hg. (Rd 756)

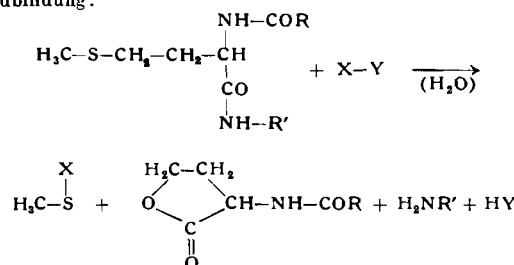
19-Hydroxy-corticosteron (II) fanden S. Ulick und K. Kusch nach der Inkubation von ¹⁴C-Progesteron (I) mit Frosch-Nebennieren (Gewebeschnitten). Damit gewinnt die Hypothese an Wahr-



scheinlichkeit, daß die Biosynthese der Aldehyd-Gruppe des Aldosterons (III) mit der Hydroxylierung der angularen Methylgruppe an C-13 beginnt. (J. Amer. chem. Soc. 82, 6421 [1960]). —Hg. (Rd 721)

Zur elektrophoretischen Charakterisierung von Proteinen entwickelten J. G. Pierce und C. A. Free ein Verfahren, das es gestattet, das ungefähre Molekulargewicht eines Proteins und seine Homogenität zu bestimmen sowie Assoziations- und Dissoziationsgleichgewichte zu untersuchen: Zellophanfolien werden mit ZnCl₂-Lösungen verschiedener Konzentration behandelt, wobei sich je nach ZnCl₂-Konzentration die Poren des Zellophans mehr oder minder stark vergrößern. Mehrere Membranen unterschiedlicher Porengröße bringt man in Stärkegel nebeneinander quer zur elektrophoretischen Wanderungsrichtung des zu untersuchenden Proteins und elektrophoretisiert. Man findet eine klare und direkte Beziehung zwischen dem ungefähren Molekulargewicht des Proteins und der ZnCl₂-Konzentration, die nötig ist, um eine gerade noch und eine maximal durchlässige Membran zu erhalten. (Biochim. biophysica Acta 48, 436 [1961]). —Hg. (Rd 753)

Methionyl-Peptidbindungen spalten spezifisch. B. Wilkop und Mitarbb. Die Peptide werden zunächst in Sulfonium-Verbindungen überführt, die anschließend in Homoserinlactone zerfallen. Diese intermolekulare Austauschreaktion verläuft unter Bruch einer C-Peptidbindung:



Mit Jodacetamid entstehen bei kurzem Erhitzen auf 95 °C die Spaltprodukte in 54 bis 85 % Ausbeute. Die Spaltung kann bei 20 °C auch praktisch vollkommen selektiv mit Bromcyan ausgeführt werden. Außer eingebautem Methionin reagiert nur noch Cystin. Spaltung der α-Kette menschlichen Hämoglobins mit zwei Methionin-Resten führt zu drei Fraktionen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1509, 1510 [1961]). —Se. (Rd 737)