

hydro-chinoxalin, dessen Natriumsalz beim Erhitzen in Wasser unter Herausbildung eines anellierten Pyrazol-Ringes zum 1-Phenyl-3-[1-threo-trihydroxypropyl]-flavazol kondensiert. Dagegen entstehen unter dem Einfluß von Hydroxylamin-hydrochlorid das 2-Hydroxy-3-[1-phenyl-5'-hydroxymethyl-pyrazolyl-(3')]-chinoxalin. In der Pteridin-Reihe wurde die Bildung entsprechender Pyrazolo-4',5':6,7-pteridine unter analogen Bedingungen nicht

beobachtet. Ihre Synthese gelingt durch Umsetzung von 1-Phenyl-4-[1-phenyl-5-oxo-pyrazoliden-(4)-amino]-pyrazolon-(5) mit 4,5-Diamino-uracilen. Dabei bilden sich im sauren Medium zunächst intensiv farbige Anile, die in ihrer Konstitution den Rubazonsäuren oder der Purpursäure entsprechen und in neutralen oder basischen Lösungsmitteln unter Farbaufhellung zu linear anellierten Pyrazolo-pteridinen weiter kondensieren. [VB 492]

Rundschau

Die Reindarstellung von Californium-Verbindungen durch B. B. Cunningham und J. C. Wallmann beschreibt G. T. Seaborg. Ausgehend von einem alten Berkeliun-249-Präparat wurde das durch den β^- -Zerfall des ^{249}Bk gebildete ^{249}Cf vom noch nicht zerfallenen Bk durch Ionenaustausch abgetrennt. Durch Verbrennen des Ionenaustauscherharzes bei 1300 °C im Luftstrom entsteht ein dunkles, höheres Oxyd des Californiums. Dieses wurde durch Behandeln mit HCl-Gas bei 450 °C in das Chlorid CfCl_3 übergeführt. Durch Dampfphasenhydrolyse in $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre bei 450 °C entsteht aus dem Chlorid CfOCl , das sich mit Wasserdampf bei 600 °C zu Cf_2O_3 umsetzen läßt. (G. T. Seaborg, Nucl. Sci. Engng. 9, 475 [1961]). —We.

Hochradioaktive Teilchen von den russischen Kernwaffenexplosionen im Herbst 1958 wurden von J. Sisejsky untersucht. Die Probenahme geschah mit Glasfaserfiltern am Boden oder mit Flugzeugen bis maximal 13 km Höhe. Von den Proben wurden Autoradiographien mit besonders für Elektronen empfindlichen Filmen hergestellt und die Schwärzungsdurchmesser bestimmt. Dann wurden die Teilchen auf Zelloidofilme mit Glasunterlage übertragen und mit einer gelförmigen Kernspuremulsion bedeckt. Durch Umkehrentwicklung entstehen klare kreisförmige Autoradiographien der Teilchen, in deren Zentrum die Teilchen im Mikroskop sichtbar sind. Die Teilchen waren farblos bis rötlich, durchscheinend und mehr oder weniger kugelförmig. Der Zusammenhang zwischen der β -Aktivität A in dpm und dem Teilchendurchmesser d in μ läßt sich 120 Tage nach der Explosion grob wiedergeben durch die Beziehung $A = 6,7 \cdot d^3$. Dabei weichen die Einzelwerte von dieser Beziehung in 86 % der Fälle um einen Faktor <3 ab, in den übrigen 14 % um mehr. (Science [Washington] 133, 735 [1961]). —Sn.

(Rd 769)

Uran- und Plutoniumoxyde werden durch Schwefeltetrafluorid fluoriert. Nach C. E. Johnson et al. entstehen aus UO_3 bzw. UO_2F_6 und SF_4 bei 300 °C in guter Ausbeute UF_6 und SOF_2 . U_3O_8 liefert mit SF_4 bei 400 °C ein Gemisch aus 2 UF_6 + UF_4 . UO_2 und PuO_3 ergeben bei 500 °C UF_4 bzw. PuF_4 . UF_6 wird bei 500 °C durch SF_4 zu UF_4 reduziert, daneben entsteht SF_6 . Mit PuF_6 tritt die entsprechende Reduktion zu PuF_4 bereits bei 30 °C ein. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1620 [1961]). —Ko.

(Rd 785)

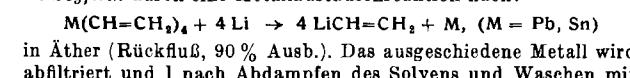
Über SO_3 -Addukte mit Verbindungen von Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe berichten M. Becke-Goehring und H. Thielemann. Triphenylphosphin ergibt mit SO_3 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{SO}_3$, Fp 191 °C (Zers.). Triphenylarsin bildet gleichfalls ein Addukt, das sich aber bei Zimmertemperatur rasch in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO} + \text{SO}_3$ zersetzt. Triphenylantimon wird sofort zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbO}$ oxydiert, das mit überschüssigem SO_3 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}-\text{O}-\text{SO}_3$ liefert. Überraschenderweise bildet Triphenylwismut ein sehr stabiles Addukt $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}-\text{SO}_3$, Fp 236 °C (Zers.). Hydrolyse gibt $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$ zurück. Triphenylamin wird durch SO_3 zur Triphenylamin-trisulfonsäure sulfoniert. Triphenylphosphinoxid und -sulfid reagieren zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{X}-\text{SO}_3$ ($\text{X} = \text{O}$ bzw. S), während das Selenid zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{O}-\text{SO}_3 + \text{Se}$ oxydiert wird. (Z. anorg. allg. Chem. 308, 33 [1961]). —Ko.

(Rd 788)

Die Darstellung von Ferrocenyl-Grignard-Verbindungen gelang H. Shechter und J. F. Helling aus Halogen-ferrocenen und Magnesium in Tetrahydrofuran bei Gegenwart von Methyljodid oder Äthylenbromid als Initiator. Die Reaktion wird unter Schutzgas (N_2) unterhalb 50 °C ausgeführt und verläuft in guter Ausbeute. Mit 1,1'-Dibrom-ferrocen entstand die Di-Grignard-Verbindung in 59 % Ausbeute. Bei höheren Temperaturen zerfallen die Ferrocen-Grignard-Verbindungen zu Ferrocen und Bisferrocenyl; das letztere entsteht bei Gegenwart von CoCl_2 in 80 % Ausbeute. (J. org. Chemistry 26, 1034 [1961]). —Ko.

(Rd 784)

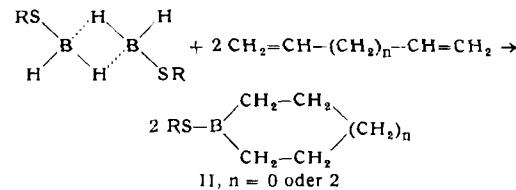
Reines Vinylolithium, $\text{CH}_2=\text{CHLi}$ (I), gewinnen E. C. Juenge und D. Seyerth durch eine Metall austauschreaktion nach:



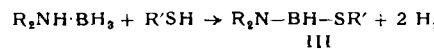
Ligroin rein erhalten. Frisch bereitet, ist I pyrophor, verändert sich jedoch nach kurzer Zeit auch unter Stickstoff. Es zersetzt sich ohne zu schmelzen und entwickelt mit Wasser Äthylen. Bei Lagerung tritt vermutlich langsame Polymerisation ein. (J. Org. Chemistry 26, 564 [1961]). —Se.

(Rd 736)

Di-, Tri- und Tetra-alkylthio-diborane erhielt B. M. Mikhailov aus Diboran und Thiolen in Äther. Beim Erhitzen mit überschüssigem Thiol entstehen daraus Trialkyl-thioborate, $\text{B}(\text{SR})_3$. Tri- und Tetra-alkylthio-diborane liefern bei Einwirkung von prim. Aminen Tri-N-alkyl-borazole (die ersten außerdem Alkylaminoborane). Durch Addition von Di-alkylthio-diboranen an olefinische Doppelbindungen (in Äther) erhält man Alkylthio-dialkylborane (I); daneben bilden sich durch Disproportionierung Bor-trialkyl und Tetra-alkylthio-diboran. Mit Dienen entstehen 1-Alkylthio-1-bora-cycloalkane (II):



Dialkylamin-borine ($\text{R}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$) und Dialkylaminoborine ($\text{R}_2\text{N}\cdot\text{BH}_2$) reagieren bei 100 °C mit Thiolen zu Dialkylaminothioborinen (III).



Bor-trialkyl und Bortrialkyle disproportionieren beim Erhitzen zu Alkylthio-alkylboranen. (Chem. Soc. [London] Anniversary Meetings, Liverpool 1961, S. 20). —Ko.

(Rd 787)

Die spektrophotometrische Bestimmung von Submikro-Mengen Orthophosphat in natürlichem Wasser gelang K. Sugawara und S. Kanamori, indem sie das Phosphat in Phosphormolybdat überführten, dieses mit n-Butanol/Chloroform extrahierten und anschließend zerlegten. Durch spektrophotometrische Bestimmung des freigesetzten Molybdäns als Thiocyanat-Komplex konnten sie indirekt den Phosphatgehalt von Wasserproben bestimmen. Es sind Mengen von 0,02–1,00 µg Phosphor mit einer Fehlgrenze unterhalb 5 % bestimmbar. (Bull. chem. Soc. Japan 34, 258 [1961]). —De.

(Rd 728)

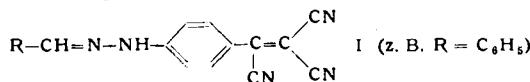
Methinphosphid, die erste Verbindung mit einer $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung, konnte T. E. Gier darstellen. Er leitete Phosphin bei einem Druck von 40 Torr durch einen zwischen Graphit-Elektroden brennenden Lichtbogen (50 bis 100 Å, 25 V). Das gasförmige Produkt wurde in einer Kältefalle (−196 °C) aufgefangen und gaschromatographisch getrennt (He als Trägergas, Oxalsäure-N,N-dimethylamid-Äthylester auf Kieselgel als stationäre Phase). Neben Spuren Phosphin und Äthen wurden HCP und Acetylen im Molverhältnis 1:4 eluiert. Methinphosphid ist ein farbloses, nur unterhalb seines Tripelpunktes (−124 ± 2 °C) beständiges Gas. Ab −130 °C polymerisiert es zu einer festen schwarzen Masse. Monomer und frisch hergestelltes Polymer entzünden sich auch bei tiefer Temperatur an der Luft. Die Formel $\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}$ wurde massenspektroskopisch (Molgewicht 44) und IR-spektroskopisch durch Vergleich mit dem HCN-Spektrum bewiesen. Außerdem bildet sich mit HCl bei −110 °C H_3CPCl_2 als einziges Produkt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1769 [1961]). —Hg.

(Rd 778)

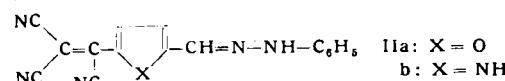
Bei einer kritischen Untersuchung der Mikro-Kjeldahl-Bestimmung fand P. R. W. Baker, daß von 21 Katalysatoren bzw. Katalysatorengemischen HgO am besten geeignet ist und daß ein hoher Kaliumsulfat-Zusatz zur Schwefelsäure günstig ist. Als leicht bzw. schwer zu zersetzende Mustersubstanz wurde Benzylthiouroniumchlorid bzw. Nicotinsäure verwendet. Folgende Arbeitsweise wird empfohlen: 5 mg Probe, 20 mg HgO , 2,25 g K_2SO_4 und 1,5 ml Schwefelsäure (konz.) werden im 30 ml Kjeldahl-Kolben zunächst

mäßig, bis zur fast völligen Auflösung des Salzes, dann 20 min stark erhitzt. (Die Erhitzungsintensität beeinflußt die Zersetzungsgeschwindigkeit stark, deshalb werden Anweisungen gegeben, wie die Eignung der Brenner zu prüfen ist). Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 10 ml Wasser, erwärmt vorsichtig bis alles gelöst ist, überführt die Lösung in die Destillationsapparatur und setzt 10 ml alkalische Thiosulfat-Lösung (40 g NaOH und 5 g Na₂S₂O₃ in 100 ml enthaltend) zu. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation läßt man 4 min je etwa 4–5 ml überdestillieren. Das Destillat wird in 5 ml 2-proz. wäßriger Borsäure-Lösung aufgefangen, der man 4 Tropfen Mischindikator (33 mg Methylrot und 17 mg Methylenblau in 100 ml Äthanol) zugefügt hat und mit 0,01 n Salzsäure titriert. (Talanta 8, 57 [1961]). —Bd. (Rd 731)

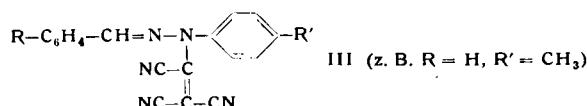
Die Tricyanvinyllierung von Phenylhydrazen gelingt mit Tetra-cyanäthylen, fanden J. R. Roland und B. C. McKusick. Normalerweise wird die p-Stellung der Phenyl-Gruppe tricyanvinyliert (I).



Auch aus N-Formyl-N'-(p-tricyanvinyl-phenyl)-hydrazin und Carbonyl-Verbindungen entstehen Substanzen vom Typ I. Dagegen werden die Phenylhydrazone von Furfurol und Pyrrol-2-aldehyd in 5-Stellung des heterocyclischen Rings tricyanvinyliert

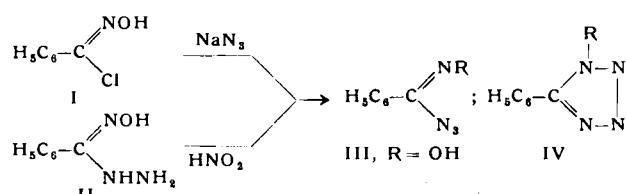


(II). Benzaldehyd-phenylhydrazone mit p-substituierter N-Phenyl-Gruppe werden am N'-Atom angegriffen (III). Sämtliche Verbindungen, besonders die vom Typ I und II, sind tief gefärbt und



geben mit Textilfasern (auch hydrophoben wie Polyäthylen-terephthalat und Polyacrylnitril) brillante Färbungen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1652 [1961]). —Ko. (Rd 786)

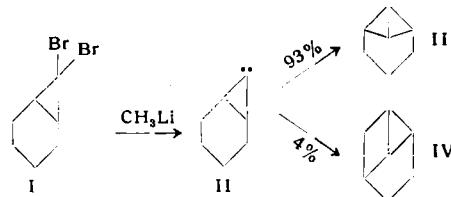
Die Existenz von Azidoxinen bewies F. Eloy. Setzt man Benzhydroximsäure-chlorid (I) mit NaN₃ oder Benzhydroximsäure-hydrazid (II) mit HNO₂ um, so entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung C₈H₆N₄OH, die bisher als N-Hydroxytetrazol (IV) angesehen wurde. Tatsächlich zeigt das IR-Spektrum des Produktes und seines Benzoates aber eine Bande bei 4,67 μ, die für eine Azid-Gruppe charakteristisch ist und bei Tetrazolen nicht auftritt,



es sei denn, diese enthielten außer dem Tetrazol-Ring noch eine Azid-Gruppe. Dem aus I und II entstehenden Produkt ist also die Struktur eines Azidoxims (III) zuzuschreiben. Azidoxime sind bemerkenswert stabil: sie lassen sich aus kochendem Alkohol umkristallisieren, und einige detonieren erst bei 200 °C. Ob eine Verbindung als Azidoxim (III) oder Tetrazol (IV) vorliegt, hängt von der Art des Restes R ab: mit R = H, C₆H₅ und CH₃ bilden sich Tetrazole, mit R = OH, OC₆H₅ und OCOC₆H₅ ist die Azidoxim-Form stabil und mit R = -N=CH-C₆H₅ lagert sich das Azidoxim beim Erhitzen in neutraler Lösung zum Tetrazol um. (J. org. Chemistry 26, 952 [1961]). —Hg. (Rd 752)

N-Nitroso-3-methylaminosulfolen, ein beständiges Zwischenprodukt zur Herstellung von Diazomethan, beschreiben V. Horváth und M. Procházka. Die Verbindung (I) wird durch Nitrosierung von 3-Methylaminosulfolan (II) mit HNO₂ erhalten. II ist aus Methylamin und Butadien-sulfon zugänglich. I, C₈H₁₀N₂O₂S, Fp 104–105 °C, ist bei Raumtemperatur, auch in direktem Sonnenlicht beständig. Zur CH₂N₂-Herstellung wird I in wäßrig-alkalischer Lösung bei 60 °C im N₂-Strom zersetzt; Ausbeute 70 %. Gegenüber N-Methyl-N-nitrosotoluol-p-sulfonamid hat I den Vorzug der Wasserlöslichkeit. (Chem. and Ind. 1961, 472). —Ma. (Rd 729)

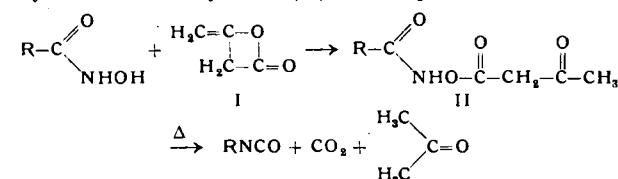
Sterisch stark gespannte Tricycloheptane entstehen nach W. R. Moore et al. aus 7,7-Dibrom-bicyclo[4.1.0]heptan (I), wenn man die Verbindung bei -80 bis 0 °C in Äther mit CH₃Li in ihr 7-Carben (II) überführt. Das Carben-C-Atom reagiert intramolekular mit C-2 unter Bildung von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (III, Ausbeute: 93 %) oder mit C-3 unter Bildung von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (IV, 4 % Ausbeute). III enthält das Ringsystem des Bicyclobutadiens. Bei der katalytischen Hydrierung (Pd/C) entstehen aus III vor allem Methylcyclohexan sowie in kleiner Menge



Cycloheptan und Norcaran. Kurze Einwirkung von Säure isomerisiert III zu Norcaren. IV wird durch H₂ über Pd/C mit 92 % Ausbeute zu Norbornan hydriert. III und IV lassen sich gaschromatographisch trennen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2019 [1961]). —Hg. (Rd 777)

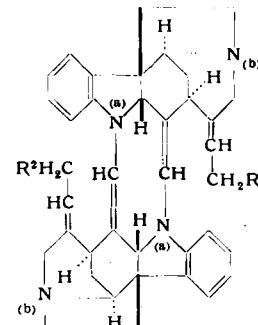
tert. Chloralkyl-acetylene, d. h. Verbindungen vom Typ I, konnten G. F. Hennion und A. P. Boisselle nach einem verbesserten Verfahren aus den tert. Alkoholen mit übersättigter, kalter, konz. HCl in Gegenwart von CaCl₂, CuCl und pulverisierter Kupferbronze darstellen. Man tropft 1 Mol des Acetylencarbinols unter Röhren (30 min) in eine eiskalte Lösung von 0,5 Mol CaCl₂, 0,4 Mol CuCl und 0,2 bis 0,5 g Kupferbronze in 5 Mol konz. HCl. Nach einständigem Röhren R-C≡C-CH₃ (0–5 °C) ist die Reaktion beendet, das Produkt scheidet sich als obere Schicht ab und wird salz- und säurefrei gewaschen. Die Chloride lassen sich über wasserfreiem K₂CO₃ im Vakuum destillieren. Die Temperatur sollte dabei 75 °C nicht überschreiten. In Gegenwart von Säure (Spuren genügen) explodieren die Verbindungen beim Erhitzen. Die Ausbeuten lagen in 10 Fällen zwischen 53 und 88 %. (J. org. Chemistry 26, 725 [1961]). —Hg. (Rd 758)

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Isocyanaten fanden T. Mukaiyama und H. Nohira in der Dehydratisierung von Hydroxamsäuren: Man tropft zu einer Lösung von ditemem Keten (I) in Essigsäureäthylester eine Suspension der Hydroxamsäure im gleichen Lösungsmittel (Raumtemperatur). Nach halbstündigem Röhren wird der Essigester entfernt und das zurückbleibende Hydroxamsäure-acetylacetat (II) aus Essigester umkristallisiert.



Die Ausbeuten betragen 78 bis 88 %. Bei der Pyrolyse (350–400 °C im Vakuum) zersetzen sich die Zwischenverbindungen II zu Aceton, CO₂ und Isocyanat (Ausbeute an letzterem: 36–71 %). (J. org. Chemistry 26, 782 [1961]). —Hg. (Rd 759)

Für die Struktur der Curare-Alkaloloide vom Toxiferin-Typus haben P. Karrer und Mitarbb. durch Ozonolysen und durch Analyse der Kernresonanzspektren folgende Formeln gesichert:



C-Dihydrotoxiferin: R¹=R²=H;
C-Toxiferin-I: R¹=R²=OH; } -N⁺CH₃
C-Alkaloid H: R¹=H; R²=OH; } (b)
bis-nor-C-Toxiferin: R¹=R²=OH

(Helv. chim. Acta 44, 620 [1961]). —H. (Rd 739)

Für die Gas-Chromatographie von Sterolen fanden W. J. A. Van den Heuvel, E. O. A. Haahli und E. C. Horning in einem fluorierten Alkylsilicon (QF 1 der Dow Corning Corp., USA) (I) eine wirkungsvolle flüssige Phase. I wirkt stark polar gegenüber CH₂-Ketten und bewirkt größere Retentionszeiten für sauerstoff-haltige Gruppen in der Folge Äther < Hydroxyle < Ester < Ketone. I wird in rd. 1 % der Füllmasse angewandt und erlaubt die Trennung von Cholestanol und Cholestenol. Bei 202 °C Säulentemperatur wurden damit u. a. 5α-Pregnan-3β,20β-diol, 5α-Pregnan-3β, 20α-diol, 5α-Pregnan-3β-ol-20-on, 5α-Pregnan-20β-ol-3-on und 5α-Pregnan-3,20-dion voneinander getrennt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1513 [1961]). —Se.

(Rd 738)

Die Reaktion von Säurehydraziden mit Sulfaminsäure beim Erhitzen der wässrigen Lösungen auf dem Wasserbad führt nicht zu den erwarteten Hydrazid-N-sulfosäuren, sondern, wie Y. Takata, T. Matsuda und K. Yokota fanden, zu N,N'-Diacetylhydraziden, neben Hydrazinsulfat und NH₃. Die Ausbeuten von N,N'-Dibenzoyl- und N,N'-Diisonicotinoyl-hydrazin aus den entspr. Säurehydraziden sind nur gering, während Fettsäurehydrazide mit sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden können. Es wurden folgende neue Verbindungen dargestellt: N,N'-Dioctanoyl- (Fp 154,5 °C), -Didecanoyl- (Fp 152 °C), -Didodecanoyl- (Fp 150 °C), -Ditridecanoyl- (Fp 148 °C) und -Ditetradecanoyl-hydrazin (Fp 147 °C). (J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] 82, 376 [1961]). —De.

(Rd 789)

N,N'-Dinitro-N,N'-dimethyl-harnstoff, einen kräftigen Sprengstoff, haben K. Shino und S. Oinuma durch Nitrierung von N,N'-Dimethylharnstoff mit 99,3-proz. Salpetersäure und Essigsäure-anhydrid bei 5 °C dargestellt. Nach dem Eingießen in Eiswasser konnte das Produkt mit Äther extrahiert werden. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb eine schwach gelbe Flüssigkeit (82 % Ausbeute). Gereinigter Dinitro-dimethylharnstoff ist bei Raumtemperatur eine farblose, spezifisch schwere Flüssigkeit. Bei der Hydrolyse entstehen Methylnitramin und CO₂. Ein Gemisch aus Dinitro-dimethylharnstoff und Nitrocellulose dient als plasti-scher Sprengstoff. (Rep. Governm. chem. Ind. Res. Inst., Tokyo 56, Nr. 2, S. 30 [1961]). —Hg.

(Rd 757)

Einen Chlorophyll-Komplex, der möglicherweise das seit langem gesuchte Bindeglied zwischen Licht und chemischen Reaktionen bei der pflanzlichen Photosynthese bildet, konnte B. Kok aus Chloroplasten anreichern. Entfernt man aus Chloroplasten alles wasser- und hexan-lösliche Material sowie 85 % des Chlorophylls, so bleibt ein particuläres Präparat übrig, dessen Absorption bei 698 mμ abnimmt, wenn man es belichtet oder mit Eisen(III)-cyanid oxydiert. Die durch Belichtung hervorgerufene Änderung des Spektrums ist im Dunkeln reversibel, die Oxydation mit Eisen(III)-cyanid lässt sich mit Eisen(II)-cyanid rückgängig machen. An Hand der Änderung des Spektrums ließ sich mit Fe(III)-cyanid/Fe(II)-cyanid-Gemischen das Redox-Potential des Komplexes bei pH = 7 zu E'₀ = + 0,43 V bestimmen. Trägt man dabei das Verhältnis reduzierter : oxydierter Komplex gegen das Verhältnis Fe(II)-cyanid : Fe(III)-cyanid auf, so zeigt die Neigung der

Kurve (45 °), daß es sich bei der Redox-Reaktion des Komplexes um einen Elektronen-Übergang handeln muß. Außerdem läßt sich zeigen, daß bei der Belichtung des Komplexes die gleiche Oxydation stattfindet wie bei der Umsetzung mit Fe(III)-cyanid. (Biochim. biophysica Acta 48, 527 [1961]). —Hg. (Rd 760)

Kristallisiertes Luciferin aus dem Leuchtfisch Parapriacanthus Beryciformes konnten F. H. Johnson, N. Sugiyana, O. Shimonura, Y. Saiga und Y. Haneda durch Extraktion mit Methanol bei -20 °C und Chromatographieren der butanolischen Lösung des fettfreien Rückstandes an Aluminiumoxyd in einer Ausbeute von 20 mg aus 4000 Tieren isolieren. Das Luciferin stimmt im Schmelzpunkt, Absorptionsspektrum, spezifischer Leuchtkraft, der positiven Sakaguchi-Reaktion und in den Papierchromatogrammen mit und ohne Hydrolyse mit dem Luciferin aus der kleinen, zu den Muschelkrebsen gehörenden Crustacee Cypirdina überein. (Proc. nat. Acad. Sci. US 47, 486 [1961]). —De.

(Rd 791)

Resilin, ein gummiartiges Protein, fanden K. Bailey und T. Weis-Fogh in der Cuticula von Insekten. Meist bildet es 2 bis 5 μ dicke Schichten, die durch Chitin-Lamellen (0,2 μ dick) voneinander getrennt sind. Das Protein löst sich nicht in Wasser, läßt sich aus der Schichtstruktur aber mit heißer, verd. Säure extrahieren. Lipide, Polysaccharide, Sulfate oder Phosphate ließen sich in ihm nicht nachweisen. 1/3 der Aminosäuren ist Glycin; Tryptophan und schwefelhaltige Aminosäuren fehlen fast ganz. 16 % der Aminosäuren sind Dicarbonsäuren (zweite Carboxylgruppe meistens amidiert), 14 % sind Hydroxyaminosäuren. Resilin bleibt gummiartig und mechanisch intakt, selbst wenn man es mit starken Koagulantien behandelt oder auf 140 °C erhitzt. Offenbar werden alle Proteinketten durch kovalente Bindungen fest in einem dreidimensionalen Netzwerk zusammengehalten. Die Natur der vernetzenden Gruppen ist unbekannt. Es kann sich weder um Disulfid- noch um Phosphat-Brücken handeln. Resilin tritt offenbar in der Cuticula aller beflügelten Insekten auf und ermöglicht rasche und gleichmäßige Bewegungen. Es bildet im Gegensatz zum Elastin, dem elastischen Protein aus Säugetier-Bindegewebe, keine Fasern und wird durch proteolytische Enzyme glatt gespalten. (Biochim. biophysica Acta 48, 452 [1961]). —Hg.

(Rd 761)

Über eine neue Reaktion zwischen Nucleotiden und Proteinen berichten E. L. Hansen und Mitarbeiter. Die wachstumsbeschleunigende Wirkung eines Zusatzes von Nucleotiden zu einer Nährösung für Nematoden wurde um den Faktor 50 erhöht, wenn diese Mischung vorher eingefroren wurde. Bei Erwärmung auf 4 °C geht die Aktivierung wieder verloren. Der Vorgang ist reversibel. Die Verschiebung der Peaks im UV-Spektrum sowie die Veränderung der optischen Drehung der Nährösung deuten auf eine chemische Reaktion hin. Diese könnte in einer Verschiebung der Wasserstoff-Brücken-Bindungen mit anschließender Konfigurationsänderung bestehen. Eine andere Möglichkeit wäre die Reaktion der Nucleotide mit der Proteinhelix in ihrer nicht mehr gefalteten Form. Als dritte Möglichkeit wird die Abspaltung eines kleineren Moleküls von dem Nucleotid-Proteinkomplex diskutiert. (Experientia 17, 32 [1961]). —Re.

(Rd 771)

Literatur

Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, herausgeg. von A. D. Mitchell und L. C. Cross. Special Publication No. 11. Wiss. Herausgeber: L. E. Sutton. The Chemical Society, London 1958. 1. Aufl., 385 S., geb. £ 2.2.0.

Die fortschreitende physikalische Untermauerung der Chemie und die damit zusammenhängenden großen Fortschritte in der Theorie der chemischen Bindung erlauben es heute dem Chemiker, aus Atomabständen und Bindungswinkeln wichtige Schlüsse zu ziehen. Aber es ist mühsam und zeitraubend, aus der Literatur solche Daten herauszusuchen, weil ja Ergebnisse von Strukturstimmungen im allgemeinen nur unter den zugehörigen Substanznamen referiert sind. Auch wurden, besonders in älteren Arbeiten, die Fehlergrenzen der Resultate oft unterschätzt oder nicht angegeben. Nur eine systematische und kritische Sichtung und Wertung alles bisher veröffentlichten Materials konnte helfen. Diese wichtige Aufgabe ist hier in Angriff genommen worden. Der Ausdruck „interatomic distances“ muß allerdings etwas eingeschränkt werden, da im allgemeinen nur Bindungslängen gegeben werden. Nur hier und da, z. B. bei einigen Komplexen und Addukten, wie Dioxan-Br₂, sind Abstände zwischen nicht oder nur sehr schwach gebundenen Atomen enthalten. Auch findet man verhältnismäßig wenige Angaben über Wasserstoffbrücken, da sich das Werk im wesentlichen auf intramolekulare Daten beschränkt. Aus dem-

selben Grunde wurden die Strukturen von Mineralen, Salzen und Legierungen nicht oder nur vereinzelt berücksichtigt.

Systematisch verwertet wurden Ergebnisse der Spektroskopie (einschließlich magnetischer Kernresonanz), der Elektronenbeugung, der Neutronenbeugung und der Röntgenographie, die bis 31. Dezember 1955 veröffentlicht waren. Ein Ergänzungsband ist geplant.

Sehr zweckmäßig und übersichtlich sind Einteilung, Anordnung und Darstellung der Daten und Zitate. Vorangestellt wird eine kurze Tabelle mit den am genauesten (mindestens auf 0,02 Å) bekannten Bindungslängen, die durch exakte statistische Auswertung des gesamten referierten Materials herausgearbeitet wurden. Die Tabelle ist in zwei Teile unterteilt, von denen der erste nur Bindungen ohne Kohlenstoffatome, der zweite nur solche mit Kohlenstoffatomen enthält. Darauf folgt die Haupttabelle, in die Einzelheiten der Struktur von Molekülen und Ionen aufgenommen sind. Dabei sind auch weniger exakte Forschungsergebnisse berücksichtigt. (Fehler in den Bindungslängen bis zu ± 0,1 Å.) Auch diese Tabelle ist in einen rein anorganischen Teil und einen Teil mit kohlenstoffhaltigen Molekülen und Ionen aufgespalten. Die anorganischen Moleküle und Ionen sind bezüglich ihrer Zentralatome nach dem Periodensystem geordnet, die kohlenstoff-haltigen nach der Zahl der Kohlenstoffatome. Wo es nötig ist, wird ihre Struktur durch klare