

lingt es, auch an sublichtmikroskopischen Teilchen eine Unterscheidung zu treffen. Wird z. B. auf kleinen Calciumcarbonat-Kristallen eine Kohlehülle hergestellt und anschließend das Präparat der kombinierten Einwirkung von Mangan-(II)-Ionen und Silber-Ionen ausgesetzt, so läßt sich infolge der verschiedenen Lösungsgeschwindigkeit von Calcit und Aragonit eine klare Markierung der beiden Substanzen erzielen. Es ist möglich, Teilchen unterhalb $0,1 \mu$ einzuordnen. Dieses Verfahren stellt ein nachahmenswertes Beispiel dar, wie fruchtbar die Übertragung mikrochemischer Methoden auf die elektronenmikroskopische Präparationstechnik sein kann.

Aus dem Fachgebiet „Biologie und Medizin“ seien hier nur einige wenige Vorträge zitiert, z. B. der von *Carla Ruska* (Düsseldorf) über die Wirkung von „Cocktails“. Es handelt sich dabei um Äthylalkohol oder andere Lipoidlösungsmittel enthaltende Gemische sowie rein wäßrige Lösungen von verschiedenem pH mit Zusätzen verschiedener Salze, die man

vor der Fixierung einige Minuten auf Gewebe-Präparate einwirken läßt. Mit Hilfe derartiger „Cocktails“ können Veränderungen im Strukturbild des Gewebes hervorgerufen werden, die jeweils ganz typisch für die Komponenten des angewendeten „Cocktails“ sind.

Zur Physikochemie der Desoxyribonucleinsäure sprach *W. Schreil* (Genf). Er stellte fest, daß die DNS des Bakteriennucleosids sich in einem physikalisch-chemischen Zustand befindet, der dem der reinen DNS ähnelt. Diese ist ein lyophiles Kolloid mit den Eigenschaften hochpolymerer mehrbasischer Säuren. *Elisabeth Mölbert* et al. (Freiburg/Brs.) berichteten über ihre Arbeiten zur spezifischen Enzymreaktion. Zellelemente werden markiert und Umgruppierungen von Zellbestandteilen (Fermente) sichtbar gemacht. Den künstlichen Auf- und Abbau von Glykogen haben *D. Eichner* und *H. Themann* (Münster) im Elektronenmikroskop beobachtet. Das Glykogen wurde dazu entweder mit Bleihydroxyd, Carmin oder Kaliumpermanganat kontrastiert. [VB 544]

RUNDSCHAU

Die Kinetik der Äthylen-Hydrierung an Nickel bei höheren Drucken untersuchten *G.-M. Schwab*, *W. Schmatz* und *H. Noller*. Die Messungen gestatten eine Entscheidung zwischen dem *Rideal-Eley*-Mechanismus (gasförmiger Wasserstoff reagiert mit adsorbiertem Äthylen) und dem *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus (beide Partner reagieren in einer gemischten Adsorptionsschicht). Bei dem letzteren Mechanismus sollte die Reaktionsgeschwindigkeit bei festgehaltenem Wasserstoff-Partialdruck und konstanter Temperatur für einen bestimmten Äthylen-Partialdruck ein Maximum durchlaufen. Dieses konnte bei Drucken bis 10 kp/cm^2 (zwischen 60 und 200°C) nicht gefunden werden. Auch die sonstigen Versuchsauswertungen sprechen für den *Rideal-Eley*-Mechanismus. / Z. physik. Chem. (Frankfurt a. M.) 29, 356 (1961). / - Ko. [Rd 4]

Die Synthese von Siliciumnitrid und dessen Polymorphie haben *H. Suzuki* und *T. Yamauchi* näher untersucht. Sie prüften, wie sich die Ausbeute der Reaktion $3 \text{ Si} + 2 \text{ N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ ändert, wenn man bei konstanter Temperatur (1300 bis 1400°C) und konstanter Reaktionszeit (3 bis 5 h) dem als Ausgangsmaterial verwendeten reinen Siliciumpulver kleine Zusätze einfacher anorganischer Verbindungen ($0,5$ bis 4 Gewichtsprozent) beimischt. Unter den geprüften Metallfluoriden waren CaF_2 , BaF_2 , NaF und KF ohne Einfluß; MnF_2 , CuF_2 , NiF_2 beschleunigten die Reaktion. Manche Fluoride beeinflussten außerdem die Stabilität der polymorphen Formen von Si_3N_4 verschieden; so bildete sich mit CuF_2 , MnF_2 , PbF_2 hauptsächlich $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, mit AlF_3 dagegen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Gelegentlich trat auch ein bisher unbekanntes drittes Nitrid auf, das mit γ bezeichnet werden soll. Ähnlich wurden auch Zusätze von Metallchloriden, -oxyden, -carbonaten, -sulfaten, -phosphaten, -sulfiden und von freien Metallen geprüft. Unter ihnen zeigten CuCl_2 , CuO , Cu_2O , Cu , Co_2O_3 , CoCl_2 , Cr_2O_3 , CrO_3 , MnCO_3 , Fe_2O_3 , FeSO_4 , NiO und Al günstige Wirkung. Es scheint, daß viele der zugesetzten Verbindungen vor oder bei der Nitridierung durch das Silicium zu den Metallen reduziert oder in Silicide verwandelt werden. Der Einbau dieser Metalle in das Gitter des entstehenden Siliciumnitrids verursacht Gitterdefekte und Reaktionsbeschleunigung. Die neuen Erfahrungen erlauben es, die α - und die β -Form von Si_3N_4 in wesentlich reinerem Zustand darzustellen, als dies bisher möglich war. / IUPAC-Sympos. High Temp. 1961 Montreal. / - Br. [Rd 1000]

Der Käfig-Effekt, demzufolge benachbarte Reaktionspartner innerhalb eines relativ schwer zu durchstoßenden Lösungsmittelkäfigs reagieren, wurde von *R. K. Lyon* und *D. H. Levy* direkt bewiesen. Gemische aus Azomethan und Hexadeutero-

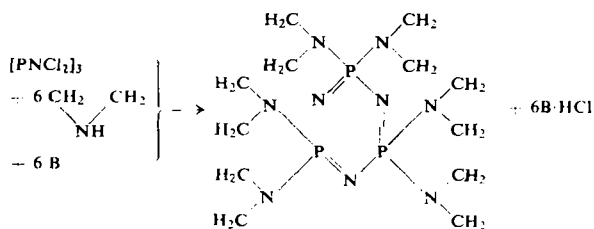
azomethan wurden photolysiert und die Reaktionsprodukte massenspektroskopisch bestimmt. Bei statistischer Reaktion der Methyl- und Trideuteromethyl-Radikale ist ein Produktverhältnis von

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{CD}_3]^2}{[\text{C}_2\text{H}_6][\text{C}_2\text{D}_6]} = 4$$

zu erwarten. Dieser Wert wurde bei der Gasphase-Photolyse auch recht genau gefunden ($Q = 4,1 \pm 0,8$). Dagegen entstand bei Photolyse in iso-Octan-Lösung praktisch kein CH_3CD_3 (weniger als $0,3\%$ des gesamten Äthans), sondern fast ausschließlich C_2H_6 und C_2D_6 . / J. Amer. chem. Soc. 83, 4290 (1961). / - Ko. [Rd 5]

Der infrarotspektroskopische Nachweis des Arsonium-Ions gelang *A. Heinemann*. Die reinen Hydride von Elementen der 5. Hauptgruppe wurden auf einer auf 110°K gekühlten NaCl -Platte kondensiert und die IR-Absorption von 1 bis 15μ gemessen. Dann wurden Gasgemische XH_3/YH , $1:1$, ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) kondensiert und zwischen 110°K und 230°K untersucht. Bei den Systemen PH_3/HCl , HBr , HJ und AsH_3/HBr , HJ verschwanden bei Temperatursteigerung die Banden der Ausgangsstoffe, und es traten neue starke Absorptionsbanden auf, die den Ionen PH_4^+ und AsH_4^+ zukamen. Es existieren demnach bei tiefen Temperaturen den Ammonium- und Phosphoniumverbindungen analoge Arsonium-Verbindungen. / Naturwissenschaften 48, 568 (1961). / - Ma. [Rd 975]

Hexakis-(1-aziridinyl)-phosphonitril sterilisiert Insekten [1]. Die Verbindung und ihre Homologe wurden erstmalig von *R. Rätz* und *Ch. Grundmann* synthetisiert. Hexakis-(1-aziridinyl)-phosphonitril wurde in großer Reinheit erhalten, wenn ein Mol trimeres Phosphonitrilchlorid mit einem Überschuß von Äthylen-imin in benzolischer Lösung in Gegenwart von tert. Basen umgesetzt wurde:



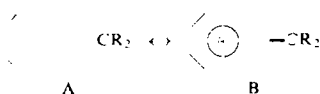
(B = tert. Base)

[1] Vgl. Nachr. Chem. u. Technik, 9, 357 (1962).

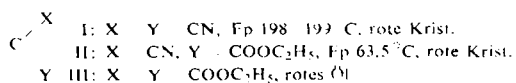
Die in Form von farblosen Kristallen aus der benzolischen Lösung nach Entfernung des Hydrochlorides kristallisierende Substanz schmilzt bei 147,5°C nach Umkristallisieren aus n-Heptan. Der Schmelzpunkt wurde reproduzierbar erhalten, wenn die Substanz auf dem Fisher-Johns Block mit einer Geschwindigkeit von 5°C pro Minute erhitzt wurde. Das tetramere Octakis-(1-aziridinyl)-phosphonitril schmilzt bei 262°C, jedoch muß die Schmelzpunktsplatte zur Vermeidung von Selbstpolymerisationen der Verbindung vorgewärmt werden. Die Aziridinylphosphonitrile sind außerordentlich reaktionsfähige, wasserlösliche Verbindungen, in denen die Aziridinyl-Ringe mit Reagenzien wie Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, schwefliger Säure, etc. geöffnet werden können. / R. Rätz u. Ch. Grundmann, US-Patent 2858306; R. Rätz „Contributions to the Chemistry of Cyclic Phosphonitrilic Compounds“, Gordon Research Conference on Inorganic Chemistry 1960, New Hampton, New Hampshire, USA. / R. [Rd 3]

Die Racematspaltung von (Cyclopentadienyl-mangantricarboxyl)-carbonsäuren gelang R. Riemschneider und W. Herrmann. Ein Gemisch der beiden stellungsisomeren (Acetylmethyl-cyclopentadienyl)-mangantricarboxyle wurde mit Jod in Pyridin zu den Carbonsäuren oxydiert und diese durch fraktionierte Kristallisation aus CCl₄ in die Stellungsisomeren I (Fp 180,5–181°C) und II (Fp 133–134,5°C) zerlegt. Beide Carbonsäuren wurden mittels (–)-Ephedrin in die optischen Antipoden gespalten. Die optisch aktiven Säuren konnten aus den (–)-Ephedrin-Salzen durch Behandeln mit H₂SO₄ gewonnen werden: (–)-I, Fp 166,5–167,5°C, [α]_D²⁰ = 66,7°; (–)-I, Fp 168–169,5°C, [α]_D²⁰ = 62,3°; (–)-II, Fp 158 bis 159°C, [α]_D²⁰ = –15,4°. / Liebigs Ann. Chem. 648, 68 (1961). / Ko. [Rd 27]

8.8-disubstituierte Heptafulvene mit elektronenanziehenden Substituenten, welche durch eine relativ größere Beteiligung der Resonanzformel B gegenüber dem unsubstituierten Heptafulven stabilisiert sind, synthetisierten T. Nozoe, T. Mukai, K. Osaka und N. Shishido. 8.8-Dicyan-heptafulven (I) wurde

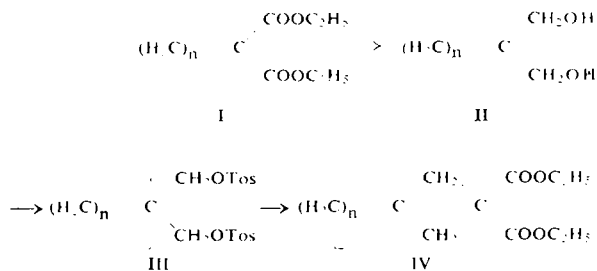


durch Dehydrierung von Tropylo-malonsäuredinitril (durch Kondensation von Malodinitril mit Tropylium-Ion erhalten) mit Brom (Ausb. 50%), N-Brom-succinimid (70%) oder Chloranil (17%) dargestellt. Auch durch Thermolyse von Ditropylo-malonsäure-dinitril bei 140 bis 150°C entsteht I. Ähnlich konnten 8-Cyan-8-carbäthoxy-heptafulven (II) und



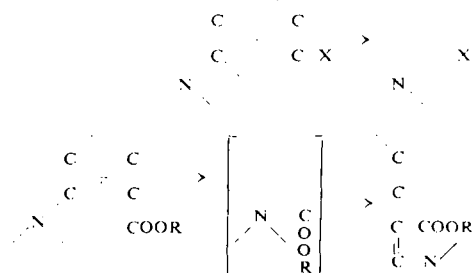
8.8-Dicarbäthoxy-heptafulven (III) durch Dehydrierung der Tropylo-malonsäure-Derivate mit Chloranil, II auch durch Thermolyse von Ditropylo-cyanessigester, synthetisiert werden. I und II sind gegen konz. HCl/C₂H₅OH stabil, gegen Alkali jedoch labil. I läßt sich mit Brom nicht bromieren und bildet mit Maleinsäureanhydrid kein Addukt, während II in 13% Ausb. ein Addukt (Fp 170–174°C) liefert. / Bull. chem. Soc. Japan 34, 1384 (1961). / Ko. [Rd 24]

Eine systematische Synthese mehrkerniger Spirane beschreiben E. Buchta und K. Geibel. Cycloalkan-1.1-dicarbonsäurediäthylester (I) werden mit LiAlH₄ zu den Bis-hydroxymethyl-Verbindungen (II) reduziert, in die Tosylate (III) übergeführt und diese mit Natriummalonester zu geminalen Spiran-dicarbonsäureestern (IV) kondensiert. Wiederholung dieser Reaktionsfolge mit IV führt zu Dispiran-dicarbon-

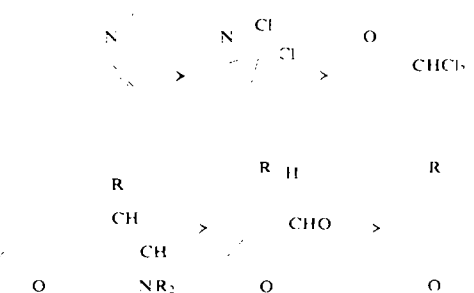


säureestern, und so weiter. Ausgehend von Cyclobutan-, Cyclopentan- und Cyclohexan-1.1-dicarbonsäureestern wurden Spirane mit bis zu vier Ringen aufgebaut. / Liebigs Ann. Chem. 648, 36 (1961). / Ko. [Rd 23]

Enamin-Reaktionen. Cycloadditionsreaktionen (K. C. Brannock): Eine Anzahl von Enaminen (I) reagiert mit elektrophilen Olefinen zu Cyclobutanen. Konjugierte Acetylenester reagieren mit I unter Bildung von Produkten, die durch Umlagerung intermediärer Cyclobutene entstehen.



Enamin-Alkylierungsreaktion (G. Stork): Dichlorcarben reagiert mit dem Morpholin-enamin des Cyclohexanons unter Einführung einer Cl₂HC-Gruppe. Enamine von Aldehyden geben mit α,β-ungesättigten Ketonen eine Michael-Addition, die eine allgemeinere Synthese von Cyclohexanon ermöglicht.

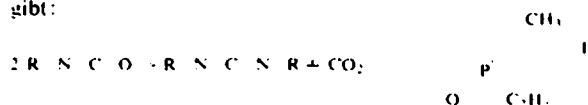


1-Arylierung (M. E. Kuehne): Enamine reagieren mit Arylhalogeniden zu Verbindungen, die durch C- oder N-Arylierung entstanden sind. Ferner findet α-Arylierung von Dehydrobenzol, Diaryljodoniumsalzen und Chinonimiden statt. / 140. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 45–46Q. / Ma. [Rd 982]

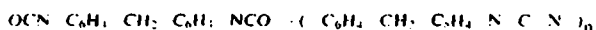
Carbene aus Sulfonium-Salzen erhielten V. Franzen, H.-J. Schmidt und Ch. Mertz bei der Umsetzung von Alkyl-diphenyl-sulfonium-tetrafluorboraten mit Tritylnatrium. Hierbei tritt teils Eliminierung von Diphenylsulfid unter Bildung von Alken und Triphenylmethan, teils Alkylierung von Alkyl-triphenylmethan (unter gleichzeitiger Bildung von Diphenylsulfid) ein. Die Eliminierung verläuft, wie Versuche mit 1.1-Dideuterobutyl-diphenyl-sulfoniumsalz zeigten, etwa zur Hälfte als α- und zur Hälfte als β-Eliminierung. Das intermediäre Auftreten von Carbenen wurde am Isobutyl-diphenyl-sulfonium-fluorborat bewiesen. Dessen Umsetzung mit Tritylnatrium ergab Isobutylen und Methyl-cyclopropan im Verhältnis ~3:1. Triphenylsulfonium-bromid reagiert mit Benzylolithium zunächst unter Austausch zu Benzyl-diphenyl-

sulfoniumbromid und weiter über das Schwefel-Ylid zu Phenylcarben, das durch seine Reaktion mit Diäthyläther nachgewiesen wurde; hierbei entstand α -Benzyl-diäthyläther. (Chem. Ber. 94, 2942 (1961). Ko. [Rd 10]

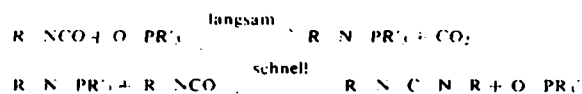
Carbodiimide entstehen nach T. W. Campbell praktisch quantitativ aus Isocyanaten, wenn man katalytische Mengen Phosphinooxyde, besonders Phospholinoxide (z. B. I), zugeibt:



Auch sehr reaktionsfähige Carbodiimide (z. B. p,p'-Dinitrodiphenyl-carbodiimid) lassen sich so gewinnen. Diisocyanate ergeben quantitativ hochmolekulare Polycarbodiimide, z. B.



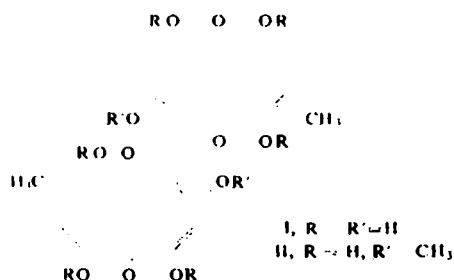
Die Polymeren, die nach IR-Untersuchungen nur Carbodiimid-Bindungen enthalten, bilden Filme und Fasern. Kinetische Studien zeigen, daß die Reaktion reversibel ist und in zwei Schritten verläuft:



Koll. des Organ.-Chem. Inst. Univers. Heidelberg. 28. Sept. 1961 Ko. [Rd 26]

Die von höheren Pflanzen zu ihrem Schutz abgegebenen flüchtigen Phytoncide (besser als Phytone zu bezeichnen), die neben protistociden, bactericiden und fungiciden Eigenschaften auch eine Wirkung als Wuchsstoff (Callus- und Sproßbildung) entfalten können, haben H. Schildknecht und G. Rauch untersucht. Es gelang, den aus *Robinia pseudacacia* isolierten Wirkstoff als reines Δ^2 -Hexenal zu identifizieren und ebenso die Phytoncid-Wirkung der Eiche, Erle, Lupine, der schwarzen Johannisbeere, der Heidel- und Preiselbeere sowie des Ligusters auf das Δ^2 -Hexenal zurückzuführen. Da die untersuchte Phytoncid-Wirkung in allen untersuchten Fällen auf dem Gehalt an Δ^2 -Hexenal beruht, hat sich die Ansicht, daß jede Blattpflanze ein spezifisches Phytoncid besitzt, nicht bestätigt. Δ^2 -Hexenal wird auch von der unverletzten Pflanze an die Atmosphäre abgegeben. (Z. Naturforsch. 16b, 422 (1961). Ho. [Rd 1])

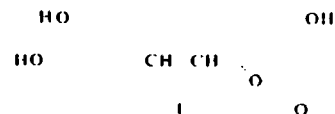
Die Konstitution von Fusaroskyrin, einem Farbstoff des die „purple speck“-Krankheit der Sojabohne hervorrufenden Erregers (*Fusarium* sp.), wurde von Shin-ichiro Fujise, Shinzaburo Hishida, Man-nen Shibata und Sumu Matsueda aufgeklärt. Daraus dem Mycel extrahierte dunkelrote Farbstoff, $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$, Fp 300°C, gibt ein Hexaacetat, Fp 264–266°C, durch HJ-Behandlung Verbindung I, $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_4$ $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_8$, Fp 300°C, die in ein gelbes OktAACetat, Fp 295–297°C, überführbar ist. Bei der Reduktion von Fusaroskyrin mit



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in alkalischer Lösung wird Erythroglauclin (1.4.5-Trihydroxy-7-methoxy-2-methylantrachinon) gebildet. In Übereinstimmung mit den spektralen Befunden kommt dem

Farbstoff die Konstitution 4.4'.5.5'.8.8'-Hexahydro-2.2'-dimethoxy-7.7'-1.1'-dianthrachinon (II) zu. (Chem. and Ind. 1961, 1754. Ma. [Rd 974])

Hispidin, ein Pyron-Derivat aus *Polyporus hispidus* (Bull.) Fr. konnte von R. L. Edwards, D. G. Lewis und D. V. Wilson isoliert und aufgeklärt werden. Hispidin (I), $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$, optisch inaktive gelbe Kristalle, Fp 259°C (Zers.), läßt sich leicht in den Trimethyläther (Fp 164°C) und in Tri-O-acetyl-hispidin, goldgelbe Nadeln (Fp 142–143°C) überführen. Es konnte als 4-Hydroxy-6-styryl-2-pyron identifiziert werden. Seine Synthese gelang durch Überführung von Protocatechualdehyd in 3.4-Di(methoxymethoxy)-benzaldehyd (Nadeln, Fp 60°C) der mit 6-Methyl-4-methoxymethoxy-2-pyron und Magnesiummethylat unter Rückfluß 6-[3.4-Di(methoxymethoxy)-styryl]-4-methoxymethoxy-2-pyron (gelbe Kuben, Fp 59 bis



60°C (aus Petroläther)) liefert und bei Hydrolyse mit 2 n H_2SO_4 in I übergeht. (J. chem. Soc. (London) 1961, 4995, 5003. De. [Rd 14])

Die Unterscheidung zwischen natürlichem und synthetischem Coffein ist nach O. J. Weinkauff, R. W. Rudue und R. E. Keller durch IR-Analyse und mittels der Radiokohlenstoff-Datierungsmethode möglich. Bei der IR-Analyse der Rückstände aus einer alkalischen Extraktion des Coffeins ergeben sich Absorptionsbanden, die für Begleitstoffe des Coffeins charakteristisch sind und die neben einer Unterscheidung zwischen natürlichem und synthetischem Coffein eine weitere Differenzierung innerhalb dieser Kategorien erlauben. Sind die IR-Spektren nicht charakteristisch, so muß die radiometrische Methode ergänzend hinzutreten. Bei natürlichem Coffein, das durch Extraktion von Kaffee oder Tee oder durch Methylierung von aus Kakaobohnen extrahiertem Theobronin gewonnen wurde, ist der ^{14}C -Gehalt wesentlich höher als bei handelsüblichem, synthetischem Coffein aus Harnstoff oder 1.3-Dimethylharnstoff. (J. Agric. Food Chem. 9, 397 (1961). Ho. [Rd 983])

Erste Beziehungen zwischen Nucleotid- und Aminosäure-Sequenz bei der Proteinbiosynthese fanden M. W. Nirenberg und J. H. Matthaei. Sie verwendeten ein zellfreies Enzymsystem [1] aus *Escherichia coli*, das de novo Eiweiß synthetisiert, wenn man es mit Aminosäuren, Ribosomen, einem ATP-regenerierenden System und Ribonucleinsäure (RNS) versetzt. Letztere muß in einer Menge zugegeben werden, die auf eine stöchiometrische und nicht auf eine katalytische Beteiligung an der Proteinsynthese deutet. Verwendet man statt RNS ein synthetisches Polynucleotid, so sollten sich Aufschlüsse über den Zusammenhang zwischen der Nucleotid-Sequenz und der Aufeinanderfolge der Aminosäuren im Protein ergeben. So hatte der Zusatz synthetischer Polyuridylsäure den spezifischen Einbau von ^{14}C -l-Phenylalanin in eine Substanz zur Folge, die alle Eigenschaften von synthetischem Poly-l-phenylalanin aufweist. Das Mengenverhältnis Polyuridylsäure:Poly-l-phenylalanin ist etwa 1:1. Analog bildete sich aus l-Prolin in Gegenwart von Polycytidylsäure eine mit Trichloressigsäure fällbare Substanz, vermutlich Poly-l-prolin. Man darf annehmen, daß Dreiergruppen wie U-U-U (U = Uridylsäure) oder C-C-C (C = Cytidylsäure) die Grundchiffre für eine Molekel l-Phenylalanin bzw. l-Prolin sind. Copolymere aus anderen Nucleotiden haben bereits den allgemeinen Schlüssel für weitere acht Aminosäuren ergeben. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 47, 1558 (1961). Wp./Hg. [Rd 2])

[1] M. W. Nirenberg u. J. H. Matthaei, Proc. nat. Acad. Sci. USA 47, 1580 (1961).