

**Ein Verfahren zur Bestimmung von Uran und Thorium bzw. allgemein spaltbarer Nuclide beschreibt S. Amiel. Gemessen werden die nach der Spaltung der Nuclide ausgesandten verzögerten Neutronen. Die zerstörungsfreie Analyse ist von Zusammensetzung und Form des Untersuchungsgutes unabhängig. Störeffekte durch Verunreinigungen treten nicht auf. Vorbereitend wird die Substanzprobe in einem Reaktor bestrahlt; die Verwendung einfacher Neutronenquellen, wie radioaktive Präparate oder Beschleuniger, vermindert die Empfindlichkeit der Methode und auch die Genauigkeit. Als Material für den Probenbehälter dient Polyäthylen. Die Methode gestattet etwa 20 Analysen pro Stunde. / Atomwirtschaft 7, 218 (1962) / -Mc.**

[Rd 239]

**Di- und trertiäre Phosphine haben W. Hewertson und H. R. Watson durch Spaltung von Triphenylphosphin mit Na in flüssigem NH<sub>3</sub> und Behandeln mit entspr. Dihalogenalkanen erhalten. Man erhält z. B. mit 1,2-Dichloräthan das 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-äthan, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (82 %), Fp 143–144 °C, mit 2,2-Dichlorpropan das 2,2-Bis-(diphenylphosphino)-propan (I), Nadeln vom Fp 123–123,5 °C, das mit Br<sub>2</sub> in Chloroform durch nachfolgende Hydrolyse mit NaHCO<sub>3</sub> in das I-Dioxyd (95 %, Rauten, Fp 270–271 °C) übergeht. Bis-(diphenylphosphino)-methan ist analog in nur 10 %, in Gegenwart von NH<sub>4</sub>Br aber in 72 % Ausbeute darstellbar (farblose Nadeln, Fp 120,5–121,5 °C). Tritiert. Phosphine wie 1,1,1-Tris-(diphenylphosphinomethyl)-äthan werden über Diphenylphosphid (Na-Salz und H<sub>3</sub>CC(CH<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub>) dargestellt (farblose Kristalle, Fp 100–101 °C). Entsprechende Arsin- und Distibin-Verbindungen sind erhältlich. / J. chem. Soc. (London) 1962, 1490 / -De.**

[Rd 242]

**Freie Radikale in Naturharzen wurden von C. Lagercrantz et al. entdeckt. Bernstein, Colophonium und Kanadabalsam zeigen bei einer Feldstärke von 10 bis 15 Gauss eine scharfe Absorptionslinie, die einer Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) von 10<sup>14</sup> bis 10<sup>16</sup> ungepaarten Elektronen pro Gramm entspricht. Das ESR-Signal wird durch Erwärmung oder Lösen der Proben in Xylo gelöscht und durch Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe wieder erzeugt. Es wird angenommen, daß die Harzsäuren durch Sauerstoff-Aufnahme Peroxyde und Radikale bilden. Diese Annahme konnte durch Versuche gestützt werden. / Acta chem. Scand. 16, 505 (1962) / -Re.**

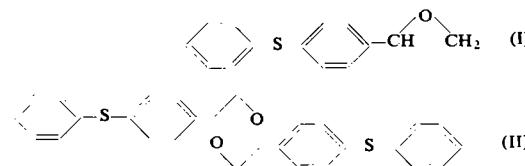
[Rd 238]

**Haemaccel®, ein neues kolloidales Plasmaersatzmittel wurde von R. Muschawec und W. Benoit pharmakologisch untersucht. Tierexperimentelle Befunde zeigen, daß Haemaccel (I), eine elektrolythaltige 3,5-proz. Lösung eines Polymerisates aus abgebauter Gelatine, als Plasmaersatzmittel gut verträglich ist und z. B. bei Ratten 70–80 % des kreisenden Blutplasmas ohne Schaden ersetzen kann. Es zeigt sich auch keine Störungen des Kreislaufes und der Nierenfunktion und nach histologischen Befunden tritt keine Speicherung oder sekundäre Gewebereaktion ein. Die Verweilzeit im Organismus (durch Hydroxyprolin-Bestimmung im Harn getestet; I enthält ca. 14,5 %) ist speziesabhängig; Halbwertszeit bei Ratten und Hunden im Serum 4 bis 5 h, nach 24 h nur noch 5 bis 10 %; bei Menschen sind nach 4 d 74 % I über die Nieren ausgeschieden. I erfüllt die für ein gutes Plasmaersatzmittel geltenden Forderungen der genügend langen Verweildauer, des Abbaus bzw. der Ausscheidung aus dem Organismus, des Fehlens von antigenen und pyrogenen Eigenschaften und serologischer Reaktionsbeeinflussungen, wie der Verträglichkeit mit Voll- bzw. Citratblut. / Arzneimittelforsch. 12, 380 (1962) / -De.**

[Rd 223]

**Eine Reihe neuer, aromatisch substituierter und meist schwefelhaltiger Mono- und Diepoxyde, z. B. Di-(4-epoxyäthyl-phenyl)sulfid erhielten H. Hopff und R. Wandeler aus bislang ebenfalls unbekannten Chlorhydrinen. Die Verbindungen zeigen**

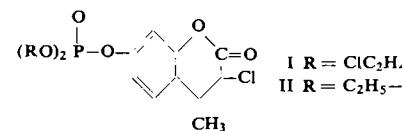
die für Epoxyde typischen unterschiedlichen Stabilitäten. Besonders instabile Produkte werden aus den sorgfältig gereinigten Chlorhydrinen direkt analysenrein gewonnen. (4-Epoxyäthyl-phenyl)-phenyl-sulfid (I) gab in halbkonz. Schwefelsäure beim Erwärmen auf 100 °C neben anderen Produkten ein Dimeres, dem die Dioxan-Struktur II zugeschrieben wird.



Durch Zusammenschmelzen von I mit Hexamethylenediamin bzw. Phthalsäureanhydrid wurden Polyaddukte erhalten, die aber infolge der hohen Schmelzpunkte und der großen Reaktionsgeschwindigkeit nicht homogen waren. / Helv. chim. Acta 45, 982 (1962) / -Bs.

[Rd 222]

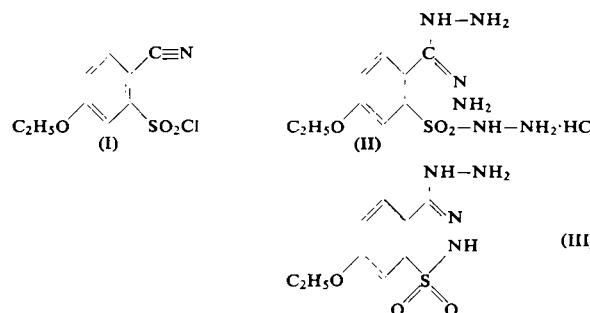
**Neue Substanzen mit anthelmintischen Eigenschaften wurden von N. C. Brown et al. beschrieben.**



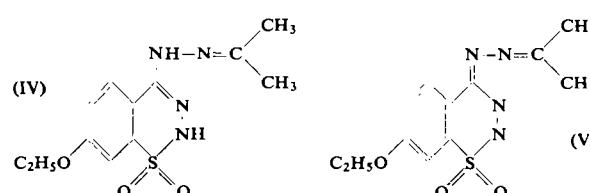
Schafe und Rinder werden durch orale Gaben (35–50 mg/kg) von I vom Wurmbefall befreit. I ist auch bei Hühnern und Carnivoren gegen Wurmbefall wirksam. Während bei II die LD<sub>50</sub> für Ratten bei Gaben von 12 mg/kg liegt, ist die LD<sub>50</sub> von I 900 mg/kg. Bei Schafen und Lämmern konnten weder nach fünffacher Überdosierung, noch durch Dauergaben von I Nebenwirkungen beobachtet werden. / Nature (London) 194, 379 (1962) / -Re.

[Rd 237]

**Eine Verbindung mit hoher hypotensiver und zugleich diuretischer Wirkung ist das 4-Hydrazino-7-äthoxy-benzo-1,2,3-thiadiazin-1,1-dioxyd (III), fanden Paul Schmidt, K. Eichenberger und M. Wilhelm. Die Verbindung ist aus 5-Äthoxy-o-cyano-benzolsulfonsäurechlorid (I) zugänglich, das mit einem Überschuß von Hydrazin in II überführt wird. II wird mit Salzsäure unter Abspaltung von Hydrazin zu III cyclisiert.**



III zeigt die gewohnten Reaktionen monosubstituierter Hydrazine. Die Umsetzung mit Aceton führt zur farblosen Isopropyliden-Verbindung IV, die bei der Behandlung mit der



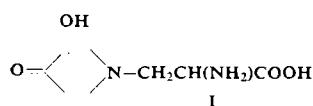
berechneten Menge H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in das stabile, gelbe Azin V übergeht. / Helv. chim. Acta 45, 996 (1962) / -Bs.

[Rd 221]

**Beziehungen zwischen der Herbstverfärbung der grünen Blätter und Art und Menge der dabei entstehenden gelben Farbstoffe** stellen W. Eichenberger und C. A. Grob an Hand einer Untersuchung der Carotinoide grüner, vergilbender und vergilbter Blätter auf. Mit chromatographischen und spektroskopischen Methoden wurde festgestellt, daß während der Vergilbung die Zahl der Carotinoide zu-, ihre Gesamtmenge dagegen abnimmt. Die neu auftretenden Verbindungen verhalten sich vermehrt epiphäisch, zeigen aber das gleiche chromophore System, wie die der grünen Blätter; eine Neubildung von Carotinoiden während der Vergilbung erscheint unwahrscheinlich. Bei den epiphäischen Verbindungen handelt es sich vermutlich um Phytoxanthine. Die Umwandlung der Sommercarotinoide ist als Folge einer Veränderung der Plasten und der damit verbundenen Änderung der Synthesefähigkeit aufzufassen. / *Helv. chim. Acta* 45, 974 (1962) / - Bs.

[Rd 220]

**Die Hemmung des Haarwachstums durch Mimosin** untersuchten R. G. Crounse, J. D. Maxwell und H. Blank. Seit langem ist bekannt, daß nach Genuß von *Leucaena glauca*-Samen und -Blättern bei Tieren und beim Menschen Haarverlust auftritt. Das giftige Prinzip dieser Pflanze ist eine Aminosäure, Leucenol, die mit Mimosin (I) aus *Mimosa pudica* identisch ist. Nach Verfüttern einer Diät mit 10 % Samen oder 1 % Mimosin trat bei Mäusen mit epilierten Hautstellen kein neues Haarwachstum ein, während die Kontrollen normales Wachstum des Felles zeigten. Nach längerer Verfütterung der Diät setzte ferner Haarausfall am Kopf der Tiere ein. Die I-Wirkung richtet sich nur gegen wachsendes Haar,



während im Ruhezustand befindliches, das allmählich abgestoßen wird, unbeeinflußt bleibt. I wirkt als Tyrosin-Analoge und kann Tyrosin-decarboxylase und Tyrosinase hem-

men. Möglicherweise wirkt es auf sich entwickelndes Haar durch Hemmung tyrosin-verwertender Enzyme oder durch Einbau in Proteine anstelle von Tyrosin. / *Nature (London)* 194, 694 (1962) / - Ma.

[Rd 262]

**Antikörper mit niedrigem Molekulargewicht** wurden aus dem Urin gesunder Versuchspersonen, die mit Poliovirus oder mit Tetanusserum geimpft wurden, von J. S. Remington et al. isoliert. Die durch Säulentrennung vorgereinigten Antikörper wurden durch Elektrophorese und Ultrazentrifugation charakterisiert und durch Sedimentierung in einer Zuckerslösung in zwei Fraktionen getrennt. Die Antigenwirkung der ersten Fraktion ist mit der Antigenwirkung der S<sub>7γ</sub>-Globuline vergleichbar, während die Reaktionen der zweiten Fraktion und der S<sub>7γ</sub>-Globuline identisch sind. Das Mol.-Gew. der Antikörper ist nur 1/13 des Mol.-Gew. der menschlichen S<sub>7γ2</sub>-Globuline. Bemerkenswert ist die Fähigkeit dieser niedermolekularen Antikörper, die entsprechenden Antigene auszufällen. Man kann vermuten, daß die relativ kleinen Moleküle zwei Haftstellen für die Antigene besitzen. / *Nature (London)* 194, 407 (1962) / - Re.

[Rd 270]

**Die Bestimmung der Heilmittel-Protein-Bindung** ist nach T. L. Hardy und K. R. L. Mansford durch Gel-Filtration möglich. Es wurden Salicylsäure-Derivate und natürlich vorkommende wie halbsynthetische Penicilline in ihrem Bindungsverhalten an Proteinen untersucht, wozu die Verbindungen mit menschlichem Normalserum inkubiert und dann bei 10 °C über Sephadex® getrennt wurden. Proteinbindung liegt vor, wenn in den einzelnen Eluatfraktionen neben der Salicylsäurereaktion (Eisennitrat) bzw. neben Penicillinen noch ein Maximum bei 280 mμ zu finden ist. Fraktionierung des Protein-Penicillin-Komplexes stark gebundener Penicilline gelingt mit DEAE-Sephadex A 50 (pH = 6,6; 0,02 m Phosphatpuffer). Die Gelfiltration arbeitet schnell und empfindlich und ist der Dialysemethode überlegen. / *Biochemic J.* 83, 34P (1962) / - De.

[Rd 256]

## LITERATUR

**α-Aminoalkylierung, Darstellung und Eigenschaften der Kondensationsprodukte H-acider Stoffe mit Carbonylverbindungen und Aminen**, von H. Hellmann und G. Opitz. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1960. 1. Aufl., 336 S., 1 Abb., 112 Tab., geb. DM 36,-.

Dieses Buch schildert Darstellung und Eigenschaften von Mannich-Basen sowie analogen Kondensationsprodukten aus Aminen, Carbonylverbindungen und H-aciden Reaktionspartnern. Im 1. Teil (222 S.) werden nach einer Diskussion des Reaktionsmechanismus von Aminomethylierungsreaktionen, systematisch geordnet, OH-, SH-, SeH-, NH-, PH- und insbesondere CH-acide Verbindungstypen aufgezählt, die sich mit Carbonylverbindungen und Aminen aminoalkylieren lassen. Analoge Umsetzungen sind jeweils in Tabellen mit Ausbeute- und Literaturangaben zusammengefaßt, so daß sich der Leser schnell ein Bild über die präparativen Möglichkeiten verschiedener Reaktionstypen machen kann.

Im 2. Teil (76 S.) werden die Umsetzungen von Mannich-Basen und analogen Aminomethylierungsprodukten, insbesondere mit nucleophilen Partnern, geschildert. Die Autoren haben die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten in „Trans-aminoalkylierungen“ (Übertragung von Aminoalkylgruppen auf nucleophile Reaktionskomponenten), Amin-Eliminierung, Hydrogenolyse sowie die unter Aminabspaltung verlaufenden verschiedenen Typen von Kondensationsreaktionen gegliedert. Auch in diesem Teil des Buches ist die Besprechung der Reaktionsmechanismen in einem Kapitel zusammengefaßt, während das experimentelle Material in

knapper, aber gut verständlicher, übersichtlicher Form und ergänzt durch zahlreiche Tabellen dargestellt wird.

Die Autoren haben das nach präparativ-methodischen Gesichtspunkten geordnete, sehr umfangreiche Tatsachenmaterial noch durch Ratschläge für die Planung und Durchführung von Synthesen erweitert, was dieses Buch für den Synthetiker besonders wertvoll macht. Die Literatur ist bis Ende 1958 erfaßt, so daß man das Buch auch als Nachschlagewerk verwenden kann.

Bei der Fülle der berücksichtigten Literatur (1876 Literaturstellen) dürften Ungenauigkeiten wohl schwer vermeidbar sein (vgl. auch die Besprechung von E. L. Eliel, J. Amer. chem. Soc. 83, 4490 (1961)); so ist die auf S. 210/11 wiedergegebene Synthese des 8-Ketosparteins in dieser Zeitschrift 65, 161 (1953) widerlegt worden.

Dem Buch fehlen Sach- und Autorenverzeichnis. Während das Sachverzeichnis durch das sehr übersichtliche Inhaltsverzeichnis weitgehend überflüssig wird, kann das Literaturverzeichnis am Ende des Werkes ein Autorenregister nicht ersetzen. Eine Möglichkeit, dies zu korrigieren, bestünde darin, daß man bei allen Literaturstellen die Seitenzahl der Besprechung im Text anfügt.

Das sehr gut gedruckte (didaktisch angeordnete, übersichtliche Formeln) und ausgestattete Buch sollte jedem organischen Chemiker zugänglich sein. Es dürfte dem präparativ arbeitenden Synthetiker, der sich mit Aminen und deren Umwandlungsprodukten befaßt, unentbehrlich werden.

J. Thesing [NB 903]