

dehyd wird ein weiterer Teil irreversibel gebunden. (Formaldehydbestimmung nach Wasserdampfdestillation mit Chromotropsäure).

Für die Bindung des Formaldehyds im Urin sind folgende Reaktionen von Bedeutung: 1. Reaktionen zwischen Formaldehyd und Amino- bzw. Imino-Gruppen; 2. Reaktionen zwischen Formaldehyd und Sulfhydryl-Gruppen; 3. Reaktionen zwischen Formaldehyd und Phenolen.

Formaldehyd wird bei normalen Urin-pH-Werten vornehmlich an Harnstoff gebunden. Die Stabilität der Formaldehyd-Harnstoffbindung im Urin ist abhängig von der H-Ionenkonzentration sowie den Mengenverhältnissen der Reaktionspartner. Da die Harnstoff-Konzentration bei den einzelnen Spezies in weiten Grenzen schwankt, kommt es in einem pH-

Bereich von 5 bis 2 entweder zu einem Abfall oder einem Anstieg der Hydrolysekurven.

Aliphatische  $\alpha$ -Aminosäuren ohne Heteroatom, basische Aminosäuren, Ammoniak, Methyl- und Dimethylamin reagieren mit Formaldehyd zu leicht hydrolysierbaren Verbindungen. Die Bindungen des Formaldehyds an Sulfhydryl-Gruppen wie z. B. an die schwefel-haltigen Aminosäuren Cystein, Methionin usw. sind mit Mineralsäuren nur in stark saurem Milieu teilweise dissoziierbar. Eine zu starke Ansäuerung des Urins führt zur Bindung des Formaldehyds an Phenole. Die Farbreaktion zwischen Formaldehyd und 1,8-Dihydroxy-naphthalin-3,6-disulfosäure mit einem spezifischen Absorptionsmaximum bei 578  $\mu\text{m}$  verschwindet; gleichzeitig tritt ein breites Absorptionsmaximum bei 500  $\mu\text{m}$  auf. [VB 707]

## RUNDSCHEA

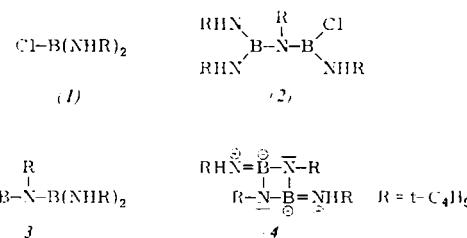
**Das geologische Alter eines abflußlosen Salzsees** auf der anatolischen Hochebene ermittelten E. Bagge und H. Willkomm aus der  $^{36}\text{Cl}$ -Konzentration.  $^{36}\text{Cl}$  ist ein  $\beta$ -Strahler mit einer Halbwertszeit von  $3 \cdot 10^5$  Jahren und entsteht, wenn Höhenstrahlungsneutronen von natürlichem Chlor eingefangen werden. Beim Zerschlagen von Ar-Kernen durch die Nucleonenkomponente der Ultrastrahlung bildet sich ebenfalls  $^{36}\text{Cl}$ , das mit den Niederschlägen zum Erdboden gelangt. Die Sättigungsaktivität an  $^{36}\text{Cl}$  in dem Salzsee beträgt  $(14,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$  Zerfälle/(g·min). Es wurde angenommen, daß die  $^{36}\text{Cl}$ -Produktion und die Wassermenge des Sees seit der Entstehung konstant blieben, die NaCl-Menge dagegen linear zunahm. Vor der Aktivitätsmessung wurde das Salz durch Austreiben des HCl mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Ausfällen mit NaOH von Kalium befreit. Die spez. Aktivität wurde durch zwei Photoelektronen-Vervielfältiger mit einem flüssigen Szintillator gemessen. Meersalz diente zur Ermittlung des Nulleffekts. Es ergab sich ein wahrscheinliches Alter des Sees von 0,9 bis  $1,4 \cdot 10^6$  und ein Mindestalter von 0,5 bis  $0,6 \cdot 10^6$  Jahren. / Naturwissenschaften 50, 299 (1963) / -Kr.

[Rd 604]

Eine tetragonale Germanium-Modifikation hoher Dichte entsteht nach F. P. Bundy und J. S. Kasper, wenn man gewöhnliches (kubisches) Germanium bei Zimmertemperatur auf über 120 kbar zusammenpreßt und es anschließend wieder entspannt. Das so behandelte Germanium besteht aus grauen, polykristallinen Stücken von metallischem Aussehen. Die Dichte wurde nach einer Auftriebs-Methode zu 5,86 bis 5,90 ( $\pm 0,12$ ) g/cm<sup>3</sup> bestimmt (kubisches Ge: 5,32 g/cm<sup>3</sup>). Debye-Scherrer-Aufnahmen sprechen für die Raumgruppe  $P4_32_12$ -D48 oder  $P4_12_12$ -D44 mit  $a = 5,93 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,98 \text{ \AA}$ , röntg. Dichte 5,91 g/cm<sup>3</sup>, 12 Atome pro Elementarzelle. Die Ge-Ge-Abstände sind praktisch die gleichen wie in gewöhnlichem Ge (2,45  $\text{\AA}$ ). Die Bindungswinkel betragen zwischen 91 und 120°. Das dichte Germanium ist bei Zimmertemperatur offenbar metastabil und geht bei erhöhter Temperatur in die kubische Form über (bei 125 °C beträgt die Umwandlungs-Halbwertszeit etwa 8 h). Das Material besitzt Halbleitereigenschaften. Wahrscheinlich ist es nicht mit der bei hohen Drucken existierenden metallisch leitenden Modifikation identisch. / Science (Washington) 139, 340 (1963) / -Kr.

[Rd 549]

Einen Bor-Stickstoff-Vierring enthält das von M. F. Lappert und M. K. Majumdar dargestellte 1,3-Diaza-2,4-boretan-System. Bis-(tert.-butylamino)-chlorboran (1) wurde durch Einwirkung von Triäthylamin unter HCl-Abspaltung zum Dimeren (2) kondensiert und dieses durch tert.-Butylamin in die Verbindung (3) übergeführt, die beim Erhitzen unter Abspaltung von tert.-Butylamin den Vierring (4) ergab. Spektroskopische Untersuchungen sprechen dafür, daß die exocyclischen B-N-Bindungen in (4) einen erheblichen Doppel-



bindungscharakter aufweisen, während die Ringbindungen weitgehend Einfachbindungen sind. / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 88 / -Ko. [Rd 569]

Eine qualitative anorganische, papierchromatographische Totalanalyse für 20 Anionen wurde von Z. Tamura und M. Miyazaki ausgearbeitet. Sie erlaubt auch die Trennung und den Nachweis von 10  $\mu\text{g}$  eines Anions neben der 10-fachen Menge eines Anions mit naheliegendem  $R_F$ -Wert, z. B. SCN<sup>-</sup> und  $\text{ClO}_3^-$  oder  $\text{J}^-$  und  $\text{NO}_3^-$  mit Aceton/H<sub>2</sub>O (10:1, Vol.) als Entwickler. Andere Entwickler sind n-Butanol/Methanol/H<sub>2</sub>O (1:3:1, Vol.) und mit 2N HNO<sub>3</sub> gesättigter n-Butanol (für  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  und  $\text{PO}_4^{3-}$ ). / Japan Analyst (Bunseki-Kagaku) 2, 181 (1963) / -Sr. [Rd 584]

Die Synthese organischer Verbindungen durch elektrische Entladungen untersuchte J. Oró durch maximal 7 h Einwirken einer Wechselstrom-Entladung (25000 V, 1000 A) auf CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Wasser und konz. Ammoniak enthaltende Ansätze bei 28–30 °C, auch auf Ansätze mit <sup>14</sup>CH<sub>4</sub>-Zusatz. Das aus der flüssigen Phase isolierte Produkt wurde durch zweidimensionale Papierchromatographie, Ionenaustauscher-chromatographie, Autoradiographie und Spektrophotometrie analysiert. Es wurden Asparaginsäure, Asparagin, Glycin, Alanin und Isoleucin identifiziert; Hinweise auf das Vorliegen von Prolin, weiteren Aminosäuren, von Aminonitrilen und Polymeren von Aminosäuren sind vorhanden. Verbindungen mit  $\lambda_{\max}$  257  $\mu\text{m}$ ,  $\lambda_{\min}$  232  $\mu\text{m}$  wie 262/234  $\mu\text{m}$  und deren Shifts in saurem oder basischem Milieu deuten auf Purinkörper (Isocytosin, Adenin, andere Purine?) hin. In Elektrodennähe bildet sich eine dünne Schicht eines in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen, möglicherweise quer verbundenen polyäthylen-artigen Polymeren, das noch einige funktionelle Gruppen enthält. In mit dem Reaktionsgefäß verbundenen Kühlfallen ließ sich außer kondensierten Gasen eine lipidähnliche Substanz isolieren. / Nature (London) 197, 862 (1963) / -De. [Rd 559a]

Die Assoziation des flüssigen Wassers untersuchte W. Luck. Durch ein Näherungsverfahren wird der Anteil an freien OH-Gruppen aus der Temperaturabhängigkeit der Infrarotspektren bestimmt; zunächst kann der relative Anteil an freiem

**OH** genau berechnet werden. (Bei 80°C ist er etwa doppelt so hoch wie bei 0°C.) Aus dem aus energetischen Überlegungen bestimmten Anteil an freiem OH in Wasser von 0°C (etwa 10%) kann ein Absolutmaßstab gewonnen werden, der mit den Infrarotspektren in Einklang zu stehen scheint. Die mit dieser Näherungsmethode gewonnenen Werte für die nicht assoziierten OH-Gruppen stehen in auffallend guter Übereinstimmung mit Abschätzungen von *Haggis, Hasted* und *Buchanan* aus DK-Messungen. Wasser soll entweder wie Lösungen zu verschiedenen kleineren Aggregaten assoziiert sein (*Eucken*), oder es soll als partiell aufgeschmolzenes Eisgitter vorliegen (*Bernal-Fowler*). Der ermittelte Anteil an freiem OH ist viel zu klein, um überwiegend kleinere Aggregate zu bestätigen. Derartige Aggregate müßten nach den IR-Befunden ungewöhnlich hohe Assoziationsgrade besitzen. Sie können als Größenabschätzung für die cybotaktischen Gruppen aufgefaßt werden. / Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 186 (1963) / -L. [Rd 560]

**Elektrodenlose Lichtquellen hoher Intensität** für die Raman-spektroskopie beschreiben *F. X. Powell, O. Fletcher* und *E. R. Lippincott*. Die Energie wird von einem 3-kW-Radiofrequenzoszillator geliefert, der bei etwa 5 MHz arbeitet. Unter diesen Anregungsbedingungen lassen sich Hg, Cd, Tl, He, K, Rb und Cs zur Emission von sehr intensiven Spektrallinien anregen; allgemein kann jeder Stoff mit einem Dampfdruck von etwa 10<sup>-3</sup> Torr in ein Plasma verwandelt werden. / Rev. scient. Instruments 34, 36 (1963) / -Hz. [Rd 593]

**Einen ionischen Mechanismus für die radiationschemische Polymerisation des Cyclopentadiens (1)** diskutiert *T. H. Bates*. (1), das auch mit Friedel-Crafts-Katalysatoren polymerisiert werden kann, ergab bei  $\gamma$ -Bestrahlung (<sup>60</sup>Co; -78,5°C) bereits nach 1,6% Umsatz an Monomerem (Dosis 8,5·10<sup>17</sup> eV g<sup>-1</sup>) ein Gel ( $C_5H_6)_x$ ; anschließend erhöhte sich die Polymerisationsgeschwindigkeit (G-Werte um 18000) linear mit der Dosis. Bei 0°C waren die Ausbeuten niedriger und schlecht reproduzierbar. Das Polymere besitzt ein ähnliches IR-Spektrum wie ein mit  $SnCl_4/CHCl_3$  als Katalysator bereitetes Präparat; sein NMR-Spektrum spricht (anders als bei letzterem) für eine 3,3-Verknüpfung der Cyclopenten-Ringe. Als initierendes Agens der Reaktion wird ein  $C_5H_7^+$ -Ion diskutiert, das durch Reaktion des im Primärakt unter Abtrennung eines Elektrons entstehenden Moleküions mit (1) gebildet werden kann. Das dabei dehydrierte (1) könnte anschließend durch Einfang eines Elektrons in das stabile Cyclopentadienyl-Ion übergehen. / Nature (London) 197, 1101 (1963) / -Ku. [Rd 590]

**Ein allgemeines Schema für die Kinetik der Polymerisationen vom Ziegler-Typ** wurde von *L. Reich* und *S. S. Stivala* aufgestellt. Ausgangspunkt für diese Betrachtungen war ein System, in welchem das Lösungsmittel mit Äthylen gesättigt war und das Henrysche Gesetz galt; ferner wurde bei hohen Röhrgeschwindigkeiten gearbeitet, um den Einfluß der Diffusion auszuschließen. Für neun Typen der Reaktion an der Oberfläche des Katalysators wurde die Gleichgewichtsbedingung aufgestellt. Das Schema gibt eine qualitative und quantitative Erklärung für die Abhängigkeit der Reaktion von den Reaktionsvariablen (Temperatur, Konzentration Katalysatorverhältnis). Ferner zeigen die Betrachtungen, daß die Annahme aktiver dualer Zentren in den Polymeren eine Erklärung für die stereospezifische Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen und für den Reaktionsmechanismus der Ziegler-Katalysatoren geben kann. / J. Polymer Sci. Part A, 1, 203 (1963) / -Ost. [Rd 554]

**Durch photosensibilisierte Dimerisierung des Isoprens (1)** erhielten *G. S. Hammond* und *R. S. H. Liu* sowie unabhängig davon *D. J. Trecker, R. L. Brandon* und *J. P. Henry* Cyclohexan-, -hexan- und -octan-Derivate. Belichtung von (1) (Hg-Lampe, Pyrexgefäß,  $N_2$ ) in Gegenwart von 2,2 Mol-% Benzil ergab 19,9% trans-1,2-Divinyl-1,2-dimethylcyclohexan (2), 17,9% 1-Vinyl-1-methyl-2-isopropenyl-cyclohexan (3),

37,7% 1,4-Dimethyl-4-vinylcyclohex-1-en (4), 13,5% 1- und 2-Methyl-4-isopropenylcyclohex-1-en ((5) bzw. (6)) sowie 12% 2,5- und 1,5-Dimethyl-cycloocta-1,5-dien ((7) bzw. (8)). Die erstgenannten Autoren erhielten in Gegenwart von Carbonylverbindungen als Sensibilisatoren (2), (3), (4), (5), (7), (8) und 1,2-Diisopropenyl-cyclobutan (9); da bei Veränderung einiger Reaktionsparameter die Ausbeuten an (4) und (5) fielen, die an (2), (3), (7), (8) und (9) aber stiegen, sind diese beiden Substanzgruppen offenbar verschiedener Herkunft. Die Bildung von (7) und (8) kann allerdings auch von einer Umlagerung der Cyclohexane -cis-(2) und -(3) während der gaschromatographischen Trennung herrühren; andernfalls handelte es sich hierbei um das erste Beispiel einer Cyclooctadienbildung durch photosensibilisierte 1,4-1,4-Cyclodimerisation. Aus der Ausbeuteveränderung bei Verwendung verschiedener Sensibilisatoren kann auf die Stereochemie der reagierenden angeregten Spezies von (1) geschlossen werden. Sensibilisatoren mit hoher Triplettennergie (Benzophenon) führen zu hohen Cyclohexan- und Cyclooctadien-Ausbeuten (trans-Triplett von (1)), solche mit niedriger Energie ergeben bevorzugt cis-(1)-Triplets, die mit (1) zu Cyclohexen-Derivaten reagieren. Auch 2,3-Dimethylbutadien und 1,3-Pentadien konnten photosensibilisiert dimerisiert werden. Die unsensibilisierte Photo-Isomerisierung des Isoprens führt nach *K. J. Crowley* zum 1-Methylcyclohexen, die des 2,3-Dimethylbutadiens zum 1,2-Dimethylcyclohexen / J. Amer. chem. Soc. 85, 477 (1963); Chem. and Ind. 1963, 652; Proc. chem. Soc. (London) 1962, 334 / -Ku. [Rd 589]

**Mit Zusammenhängen zwischen chemischer Struktur und antistatischen Eigenschaften von Polymeren** befaßt sich *V. E. Shashoua*. Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Aufbaues und Abklängens positiver und negativer Ladungen zeigten, daß Polymere mit funktionellen Gruppen (COONa,  $SO_3Na$ , Imidazol u.a.) gute antistatische Eigenschaften besitzen. In der Seitenkette sind die Gruppen wirksamer als in der Hauptkette. Einige wasserlösliche Polymere wirken praktisch kaum antistatisch, was nicht für eine direkte Beziehung zwischen antistatischen Eigenschaften und hydrophilem Charakter spricht. Verunreinigungen besitzen einen ausgeprägten Einfluß auf Ladungsabfall und -selektivität. Die bevorzugte Ladungspolarität einer Substanz wird durch ihre Ladungsselektivität  $\sigma = \tau_+ - \tau_- / \tau_{RMS}$  ausgedrückt, wobei  $\tau_+$  und  $\tau_-$  die Halbwertszeit des Ladungsabfalls für positive bzw. negative Ladung,  $\tau_{RMS}$  die Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Halbwertszeit des Ladungsabfalls ist. / J. Polymer Sci. Part A, 1, 169 (1963) / -Gä. [Rd 552]

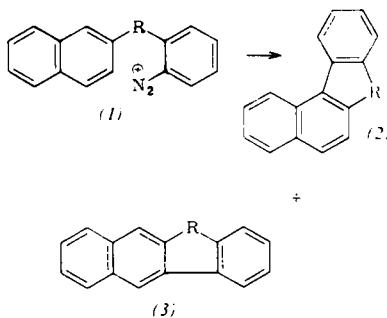
**Orientierte Verwachung von Polyäthylen mit Polyoxymethylen** beobachtete *J. Willems* als ersten Fall einer Aufwachung von zwei hochmolekularen Stoffen. Bei bisher gefundenen Aufwachungen mit hochmolekularen Stoffen als Gastpartner handelt es sich bei den Wirtspartnern ausschließlich um Kristalle von niedermolekularen Stoffen. Bringt man auf die Oberfläche eines durch Verpressen von Polyoxymethylen-Granulat erhaltenen, auf 120°C erhitzen Scheibchens eine heiße, etwa 0,2-proz. Lösung von Polyäthylen (Marlex M = 105000) in p-Xylol, so kristallisiert dieses in nadelförmigen oder fibrillären, häufig gekrümmten Gebilden aus, deren Längssachsen parallel angeordnet sind, und zwar senkrecht zu der Richtung, in der sich die Längssachsen aufkristallisierender Pentachlorphenolkristalle orientieren würden. Aufwachungen auf einseitig gestreckten Polyoxymethylen-Folien ergaben eine Orientierung der Längsachse von Pentachlorphenolkristallnadeln parallel zur Streckrichtung und damit zur Richtung der Polyoxymethylen-Molekelachse und eine Orientierung der Polyäthylenkristallite mit deren Längsachse senkrecht dazu. / Naturwissenschaften 50, 92 (1963) / -Ho. [Rd 565]

**Isotaktisches cis-1,4-Poly(1,3-pentadien) (1)** beschreiben *G. Natta, L. Porri, G. Stoppa, G. Allegra* und *F. Ciampelli*. Auf Grund der Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in jeder Monomereneinheit von cis-1,4-Polymeren des

1,3-Pentadien ist es theoretisch möglich, daß stereoisomere Strukturen dieses Makromoleküls existieren. Bisher war nur das syndiotaktische cis-1,4-Polypentadien bekannt. Durch Polymerisation des 99-proz. trans-Isomeren von 1,3-Pentadien mit Aluminiumtriäthyl und Titan-tetra-n-butoxyd (Verhältnis Al:Ti = 3:10) in wasserfreiem Benzol erhielten nun die Autoren ein Polymerengemisch, aus dem durch wiederholtes Lösen in Benzol und Ausfällen mit Methyläthylketon das isotaktische (1) abgetrennt werden konnte. Die Röntgenanalyse des hochkristallinen Materials bestätigte die isotaktische Anordnung mit einer zweifachen Schraubenachse. Im Polarisationsmikroskop wurde der Schmelzpunkt zu etwa 44°C bestimmt; in Toluol bei 30°C ergab sich die Grenzviskosität  $\eta$  zu 7 dl/g. Die cis-Struktur konnte durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden, und aus der Intensität der Absorptionsbanden wurde ein Gehalt von 85–90% an cis-Polymerem in der isolierten Substanz errechnet. Bei den IR-Spektren der beiden stereoisomeren, kristallinen Polymeren verschob sich die Bande der cis-Doppelbindung von 13,2  $\mu$  beim syndiotaktischen zu 13,4  $\mu$  beim isotaktischen Poly-1,3-pentadien, während beide geschmolzenen oder gelösten Isomeren bei 13,3  $\mu$  absorbierten. / J. Polymer Sci., Part B, 1, 67 (1963) / –Do. [Rd 576]

**Die Synthese von Perfluorpropionsäure** durch elektrochemische Fluorierung von 2,2,3,3-Tetrafluorpropan-1-ol (1) beschreiben S. Nagase, H. Baba und R. Kojima. Die Säure wurde bei der Elektrolyse von (1) in wasserfreiem HF unter  $N_2$  bei 5–6°C und einer Anodenstromdichte von 1,1 bis 2,7 A/dm<sup>2</sup> in Ausbeuten bis zu 52 Mol-% erhalten. Die Ausbeute stieg mit der Zelltemperatur und der Anodenstromdichte an. Nebenbei entstand, vor allem bei höherer Temperatur, etwas Trifluoressigsäure. Wahrscheinlich greift Fluor das C-Atom 1 des Fluoralkohols an, dann folgt Dehydrofluorierung mit anschließender Fluorierung der Fluorcarbonsäurefluoride zu Perfluorcarbonsäurefluorid. Die elektrochemische Fluorierung von 2,2,3,3-Tetrafluorpropionsäure gab nur Spuren der perfluorierten Verbindung. / Bull. chem. Soc. Japan 36, 29 (1963) / –Ma. [Rd 564]

**Aus intramolekularen Arylierungen in der Naphthalinreihe** schließen R. Huisgen und W. D. Zehler, daß Ringschlüssereaktionen vom Typ der Pschorrschen Phenanthrensynthese ionisch oder radikalisch ablaufen können. Mit (1), R = CO, ist die angulare Cyclisierung zu (2) vor der linearen zu (3)

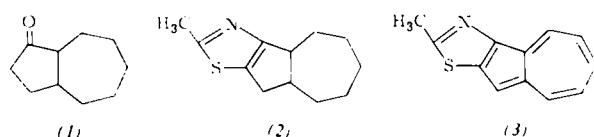


bei elektrophiler Arylierung um den Faktor 2,4, bei radikalischer Substitution um 9,5 bevorzugt. Beim ionischen Ablauf ist das Verhältnis (2):(3) von der Brücke R abhängig: O 2,5; CO 2,4; N-CH<sub>3</sub> 1,3; CH<sub>2</sub> 1,0. Dieser Mangel an Selektivität ist nicht mit einer normalen elektrophilen Naphthalin-Substitution vereinbar. Die Autoren schlagen ein hydrid-verbrücktes Kation als Zwischenstufe vor. / Chem. Ber. 96, 736, 747 (1963) / –Z. [Rd 563]

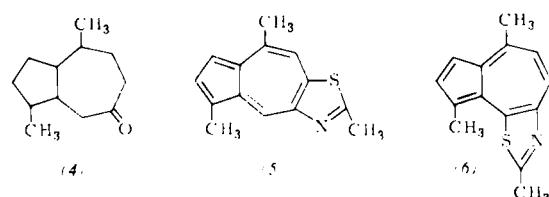
**Cyanat zur Bestimmung terminaler Aminogruppen in Proteinen** verwendeten G. R. Stark und D. G. Smyth. Sie ließen auf Peptide oder Proteine bei pH = 8 überschüssiges KNCO einwirken und überführten das Addukt mit konz. HCl in das Hydantoin der NH<sub>2</sub>-terminalen Aminosäure. 1std. Erhitzen (100°C, geschlossenes Rohr), Chromatographie (Dowex 50-X2) und Eluieren mit Wasser lieferte (frakto-

niert) Hydantoine, die zu den entspr. Aminosäuren hydrolysiert wurden. Zahlreiche synthetische Proteine, Cytochrom c, Glucagon, Insulin, Ribonuclease, TMV-Protein, Transaldolase, Chymotrypsin u.a. wurden untersucht. Die neue Methode hat gegenüber der Thiohydantoin- und DNFB-Methode den Vorteil stabilerer Reaktionsprodukte, Vermeidung von Fehlschlüssen bei acetylierten terminalen NH<sub>2</sub>-Gruppen und hoher Ausbeuten an Hydantoinen und Aminosäuren. / J. biol. Chemistry 238, 214 (1963) / –De. [Rd 558]

**Thiazoloazulene** stellen G. Fischer und E.-J. Poppe dar. Aus Bicyclo-[5.3.0]decan-8-on (1) erhielten sie die Oktahydroverbindung (2) durch Bromieren und folgendes Erhitzen des Bromketons mit Thioacetamid. Durch Dehydrierung von (2) mit S in Decalin entstand 2'-Methyl-thiazolo-[4'·5':1,2]-azulen (3), blauschwarze Säulen vom Fp = 139°C.

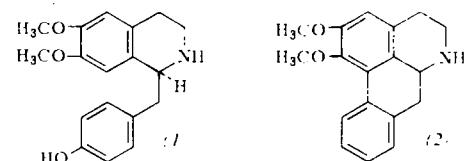


Das sichtbare Spektrum ( $\lambda_{\text{max}} = 608 \text{ nm}$ ) ähnelt sehr dem des 1,2-Benzazulens. Die Thiazoloazulene sind weit schwächer basisch als die Thiazole. – Aus (–)-2,8-Dimethyl-bicyclo-[5.3.0]decan-5-on (4) wurden analog die Isomeren (5) und (6) erhalten, deren Strukturen wegen der Ähnlichkeit der



Spektren mit denen von 5,6- bzw. 4,5-Benzazulen sehr wahrscheinlich sind; (5), blauviolette Nadeln, Fp 85,5–86°C; (6), violettblaue Nadeln, Fp 146–148°C. (5) und (6) wurden bereits von Treibs und Hiebsch [1] dargestellt. / Z. Chem. 3, 26 (1963) / –Kr. [Rd 562]

**Die Alkalioide des amerikanischen Lotus, *Nelumbo lutea* (Willd.) Pers. (Nymphaeaceae)** untersuchten S. M. Kupchan, B. Dasgupta, E. Fujita und M. L. King. Neben den aus asiatischem Lotus, *N. nucifera* Gaertn., bekannten Alkaloiden Nuciferin und (±)-Armenepavrin wurden zwei neue, (–)-N-Normarmepavin (1), Fp = 152–153°C,  $[\alpha]_D^{25} -23^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>), und (–)-N-Nornuciferin (2), Fp = 128–129°C,  $[\alpha]_D^{25} -145^\circ$  (Äthanol), aus Blättern und Stengeln mit 0,055 bzw. 0,013%

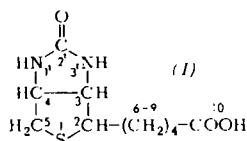


Ausbeute isoliert. (1) geht bei Methylierung mit Formalin-HCOOH in (+)-Armenepavin über. Analog liefert die N-Methylierung von (2) Nuciferin. Die Totalsynthese von (+)-(2) führten inzwischen J. A. Weisbach und B. Douglas, J. org. Chemistry 27, 3738 (1962), durch. / Tetrahedron 19, 227 (1963) / –Ma. [Rd 571]

**Die Biosynthese des Biotins** konnte von A. Lezius, E. Ringemann und F. Lynen durch Züchtung von Achromobacter IV S auf isovaleriansäure-haltigem Nährmedium, dem <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> und 3-<sup>14</sup>C-Cystein zugesetzt waren, und Abbau des gebildeten Biotins (1) geklärt werden. <sup>14</sup>C-Inkorporation findet, von <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> ausgehend, an der Stelle des Harnstoff-Carbonyls

[1] W. Treibs u. J. Hiebsch, unveröffentlicht.

(C-2') und der Carboxylgruppe (C-10) von (1), und von 3-<sup>14</sup>C-Cystein ausgehend in C-5 des (1)-Moleküls statt. Es wird angenommen, daß (1) aus Cystein, Pimelyl-CoA und Carbamylphosphat synthetisiert wird. Pimelyl-CoA entsteht (analog der Fettsäure-Synthese) aus 3 Mol Malonyl-CoA. /



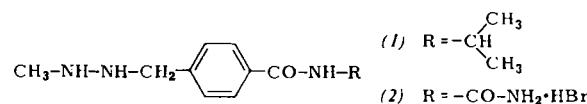
Biochem. Z. 336, 510 (1963) / -De.

[Rd 566]

Den Zusammenhang zwischen der Konzentration der freien Aminosäuren im Gewebe und der Tumorgenese untersuchten F. Anders und Mitarbeiter. Bei entspr. Anfälligkeit des Pflanzen- oder Tiergewebes kann durch Erhöhung der Konzentration der freien Aminosäuren im Gewebe die Tumorbildung außerordentlich gesteigert werden. Besonders wirksam sind Glutaminsäure und Asparaginsäure, die vermutlich an der Biosynthese der Nucleotide beteiligt sind. Durch Aminosäure-Injektion in das Gewebe wird die RNS-Produktion stimuliert, der RNS-Gehalt steigt auf etwa das 10fache des Normalen. Dementsprechend steigert sich die Proteinbiosynthese. Ein auf diese Beobachtungen aufgebauter Mechanismus der Tumorgenese wird diskutiert. / Experientia (Basel) 19, 219 (1963) / -Re. [Rd 605]

Methylhydrazin-Derivate, eine neue Klasse tumorhemmender Substanzen, wurden von P. Zeller, H. Gutmann, B. Hegedüs, A. Kaiser, A. Langemann und Marcel Müller synthetisiert. W. Bollag und E. Grunberg testeten ihre Wirkung am Ehrlich-Carcinom (solider wie ascitischer Form), Crocker Sarkom

S. 180, Walker-Carcinomsarkom 256 und Uterus-Epitheliom T 8. Die neuen Cytostatica wurden z. B. durch Reaktion von Methylhydrazin mit Chlorameisensäure-benzylester zu 1-Methyl-1,2-bis(benzoyloxycarbonyl)-hydrazin, dessen Überführung in das Na-Salz mit NaH/DMF, Alkylierung mit p-Brommethylbenzoësäure-methylester, Hydrolyse des Esters, Chlorierung zum Säurechlorid und dessen Reaktion mit Isopropylamin oder Harnstoff zu (1) oder (2) gewonnen. (1)



und (2) sind besonders stark cytostatisch wirksam. / Experientia 19, 129, 130 (1963) / -De. [Rd 559]

Cycloheptatrien-Homologe einiger physiologisch aktiver Verbindungen wurden von K. Conrow und D. N. Naik synthetisiert. Die drei Tropyl- $\alpha$ -aminoäuren Tropylglycin (weiße Nadeln,  $F_p = 228-229,5^\circ\text{C}$  (aus Wasser)), Tropylalanin (1) (weiße Nadeln,  $F_p = 236-238,5^\circ\text{C}$  (aus Wasser/Aceton)) und  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -tropylbuttersäure (Mikro-Nadeln,  $F_p = 292,5$  bis  $294,5^\circ\text{C}$ ) wurden aus entspr. substituierten Acetamido- (bzw. Phthalimido-)malonsäureestern mit Tropylumperchlorat über Tropylacetamido-malonsäureester, Überführung in N-Acetyl-tropylaminosäure und Entacetylierung erhalten; (1) ist aus  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -tropylpropionitril (Kristalle vom  $F_p$  184,5 bis 186,5°C) über das N-Benzoyl-Derivat erhältlich. Tropyl-äthylamino-Derivate wie  $\beta$ -Tropyl-äthylamin, -isopropylamin (aus Tropylaceton über das Oxim und dessen Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>, farbl. Öl,  $K_{p0,1} = 52-53^\circ\text{C}$ ; Hydrochlorid  $F_p = 219,5-220,5^\circ\text{C}$ ) und dessen N-Methyl-Derivat (wollige Nadeln,  $F_p = 137,5-138,5^\circ\text{C}$ ) zeigen analeptische Wirkung. / J. med. pharmac. Chem. 6, 69 (1963) / -De. [Rd 555]

## LITERATUR

**Präparative Methoden der Polymeren-Chemie**, von W. R. Sorenson und T. W. Campbell, übersetzt von Th. M. Lyssy. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1962. XII, 323 S., 48 Abb., Ganzln. DM 39.-.

Wie die Autoren im Vorwort bemerken, wurde das Buch in der Absicht geschrieben, eine Sammlung von brauchbaren Vorschriften zur Herstellung und Charakterisierung von makromolekularen Verbindungen zu schaffen. Das ist in so hervorragender Weise gelungen, daß das Buch mit Recht den Titel eines „makromolekularen Gattermanns“ führen kann. Es enthält 275 detaillierte und mit großer Sachkenntnis zusammengestellte Arbeitsvorschriften, die durch allgemeine und theoretische Ausführungen ergänzt und verbunden werden.

Dem präparativen Teil des Buches ist ein Kapitel über Verarbeitung und Charakterisierung von Polymeren vorangestellt. Darin werden in aller Kürze und mit vielen, den Text veranschaulichenden Abbildungen die Methoden zur Verformung von Kunststoffen (Pressen, Spritzgießen, Extrudieren, Spinnverfahren) dargestellt und die wichtigsten, den präparativ arbeitenden Chemiker unmittelbar interessierenden Methoden zur Bestimmung der Eigenschaften (Molekulargewicht, Erweichungspunkt, Löslichkeit) besprochen. Der Abschnitt über die Bestimmung der Viscositätszahl bedarf bei einer Neuauflage einer sorgfältigen Überarbeitung. Die präparativen Vorschriften – in der Hauptsache Synthesen, aber auch einige Reaktionen von Polymeren und Rezepturen zur Darstellung von Monomeren – sind in 5 Kapitel eingeteilt: Polykondensation und Polyaddition, Polymere aus ungesättigten Monomeren, Ringöffnungspolymerisationen, vernetzte Harze und nicht-klassische Polymersyn-

thesen. In diesem Kapitel sind solche Synthesen beschrieben, die sich in das konventionelle Einteilungsschema nicht einordnen wollen.

Wie die Verfasser selbst betonen, ist dieses Einteilungsschema willkürlich. Andere Einteilungsprinzipien finden sich am Schluß des Buches, wo die Nummern der Präparate A nach Initiatorsystemen, B nach der Verfahrenstechnik und C nach den funktionellen Gruppen der Monomeren geordnet sind. Den Abschluß bildet ein sorgfältig angelegtes alphabetisches Register. Diese vierfache Form der Registrierung gestattet eine rasche und mühelose Orientierung.

Im Sorenson-Campbell sind alle bekannten Verbindungsklassen und Reaktionstypen der makromolekularen Chemie durch sorgfältig beschriebene Beispiele vertreten. Wenn man eine Reaktion nicht findet – wie z. B. die Poly-Rekombination –, so vermutlich deshalb, weil die Reproduzierbarkeit zu wünschen übrig läßt oder eine Darstellung mit Laboratoriumsmitteln nicht gut möglich ist, wie z. B. bei Hochdruck-polyäthylen. Zweifellos werden bei späteren Auflagen einige der angegebenen Vorschriften durch bessere ersetzt werden, wie z. B. die Perlipolymerisation von Styrol oder die Darstellung von Schaumpolystyrol. Nicht nur die Synthesen von allen technisch bedeutsamen Kunststoffen, Kautschuk und Faserrohstoffen sind beschrieben, sondern auch eine Vielzahl von Polymeren, die bisher keine technische Bedeutung erlangt haben. Es finden sich Präparate aller Schwierigkeitsgrade, von den einfachsten Reagenzglasversuchen bis zu solchen, die an das experimentelle Geschick und die Sauberkeit des Arbeitens höchste Anforderungen stellen. Auf Gefährlichkeit von Chemikalien wird hingewiesen. Die empfohlenen Apparaturen sind so einfach wie nur möglich, für die