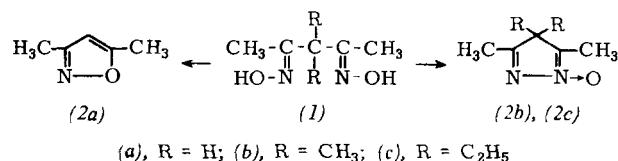


#### 4H-Pyrazol-N-oxyde aus 1,3-Dioximen

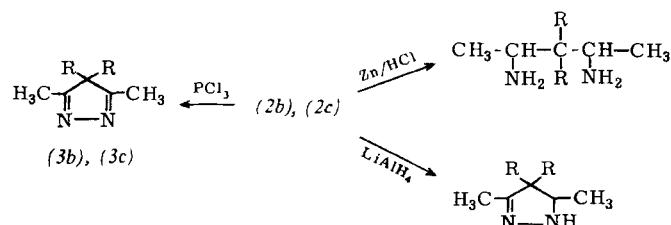
H. Gnichtel und H.-J. Schönherr, Berlin

Wir haben die Bildung von Heterocyclen aus den Dioximen von Acetylaceton (*1a*), 3,3-Dimethyl- (*1b*) und 3,3-Diäthylacetylacetone (*1c*) untersucht.

Mit Thionylchlorid in flüssigem SO<sub>2</sub> erhielten wir aus (*1a*) 3,5-Dimethylisoxazol (*2a*), aus (*1b*) und (*1c*) entstanden dagegen 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol-1-oxyd (*2b*) bzw. 3,5-Dimethyl-4,4-diäthylpyrazol-1-oxyd (*2c*). Als Nebenprodukt

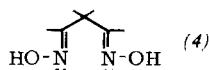


könnten wir bei der Umsetzung (*1b*) 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol (*3b*) sowie N-Acetylaminobuttersäure-N-methylamid isolieren. Das N-Oxyd (*2c*) bildet ein sehr hygrokopisches Hydrochlorid, dessen Hydroxyl-Bande bei 2100 cm<sup>-1</sup> liegt. Das hohe Dipolmoment (6,8 D) steht im Einklang mit der hypsochromen Verschiebung der UV-Absorption bei steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.



Das Vorliegen eines 4H-Pyrazol-N-oxyds wird ferner durch Deoxygenierung von (*2b*) oder (*2c*) mit PCl<sub>3</sub> zum Pyrazol (*3b*) bzw. (*3c*) bewiesen. Zum Unterschied von anderen cyclischen Nitronen führt die Reduktion von (*2b*) oder (*2c*) mit LiAlH<sub>4</sub> zum Pyrazolin.

Die Bildung von (*2b*) und (*2c*) läßt darauf schließen, daß die Dioxime (*1b*) und (*1c*) in der  $\alpha$ -Form (*4*) vorliegen.



#### Resorption und Stoffwechsel der cis-12-Octadecensäure bei Menschen und Ratten

G. Grimmer, Hamburg

Cis-12-Octadecensäure ist möglicherweise eine biosynthetische Vorstufe der 9,12-Octadecadiensäuren (z. B. Linolsäure). Nach Gabe von cis-12-Octadecensäuretriglycerid an eine Versuchsperson wurden im Abstand einiger Stunden Darmlymphe und Blut entnommen und daraus die Lipide isoliert. Nach Trennung in die Cholesterinester, Triglyceride, Phosphatide und freien Fettsäuren wurde die Fettsäurezusammensetzung in diesen Fraktionen gaschromatographisch bestimmt. Neben metabolisch unveränderter cis-12-Octadecensäure in allen Fraktionen stieg der Gehalt der Octadecadiensäuren in allen Fraktionen mit Ausnahme der Phosphatide in den ersten drei Stunden nach Gabe des cis-12-Octadecensäuretriglycerids an. Sechs Stunden nach Gabe des Triglycerids ist der Gehalt an Octadecadiensäuren unter den Ausgangswert abgefallen. Gibt man der Versuchsperson da-

gegen Linolsäure, so nimmt die Konzentration der Octadecadiensäuren auch nach 6 Stunden weiter zu.

Durch oxidative Spaltung konnte die Hauptmenge (85 %) der Octadecadiensäuren, die nach Gabe von cis-12-Octadecensäure in der Triglyceridfraktion auftreten, als Linolsäure identifiziert werden.

Nach der Fütterung von [<sup>14</sup>C]-cis-12-Octadecensäuretriglycerid an Ratten findet man in den Cholesterinestern, Triglyceriden und freien Fettsäuren ungefähr die gleiche spezifische Aktivität, in den Phosphatiden dagegen nur ein Viertel dieses Wertes. Dabei ist die spezifische Aktivität der Dienäuren nur wenig geringer als die der Monoenoäuren (unveränderte cis-12-Octadecensäure). Es erwies sich aber, daß die Dienäuren aus gleichen Teilen unmarkierter Linolsäure (aus dem Depotfett) und stark markierter 12,15-Octadecadiensäure bestanden. Cis-12-Octadecensäure ist bei der Ratte also keine Vorstufe der Linolsäure. Entgegen bisherigen Vorstellungen wird die zweite Doppelbindung in einer Position eingeführt, die näher zum Methyl- als zum Carboxylen Ende der Säure liegt.

#### Vergleich von berechneten und gemessenen Linienintensitäten bei der Röntgenfluoreszenzanalyse

K. H. Grothe und G. Krause, Hannover

Bei der Berechnung der Intensitäten von Röntgenfluoreszenzlinien, wird im allgemeinen vorausgesetzt, daß die anregende Strahlung monochromatisch ist. Diese Vereinfachung steht im Gegensatz zu den tatsächlichen Verhältnissen. Für genauere Berechnungen wurde daher die Intensitätsverteilung des Bremspektrums einer Wolframröhre einschließlich der charakteristischen Linien bestimmt.

Das Spektrum wurde in 600 gleiche, praktisch monochromatische Abschnitte unterteilt und mit jedem dieser Abschnitte die Intensität der K-Linien des Kobalts und Nickels unter Berücksichtigung aller Korrekturfaktoren berechnet. Die Summe aller Teilintensitäten ergab die gesamte Fluoreszenzintensität. Die Berechnungen wurden für Kobalt-Nickel-Mischungen (Co:Ni = 0,01:1 bis 60:1) durchgeführt.

Obwohl die intensiven Wolframlinien im anregenden Spektrum nur wenig kurzwelliger als die Kobalt- und Nickelkante liegen, werden die Fluoreszenzlinien zu 50 % durch das Bremspektrum angeregt. Selbst Bereiche des Bremspektrums mit sehr viel kürzeren Wellenlängen als den Co- und Ni-Kanten entsprechen, tragen noch merklich zur Anregung bei.

Die Sekundäranregung der Kobaltlinie durch die Ni-Kβ-Linie konnte ermittelt werden, indem Meßergebnisse mit Werten verglichen wurden, bei deren Berechnung die Sekundäranregung nicht berücksichtigt worden war. Sie beträgt etwa 8 % für ein Kobalt-Nickel-Verhältnis von 1:1 und etwa 20 % für hohe Nickelkonzentrationen. Diese Methode ist allgemein zur Bestimmung der Sekundäranregung anwendbar.

#### Neue Phasen nahe der Zusammensetzung NbO<sub>2,5</sub>

R. Gruehn, D. Bergner und H. Schäfer, Münster

Mit M = (Nb<sup>IV</sup>, Nb<sup>V</sup>) sowie (Nb<sup>V</sup>, W<sup>VI</sup>) sind im Bereich von MO<sub>2,4</sub> bis MO<sub>2,6</sub> zehn selbständige Phasen zu beobachten; die zahlreichen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Modifikationen sind in dieser Zahl nicht enthalten.

Das System Nb/O wurde mit einer Anordnung untersucht, die zugleich das heterogene Gleichgewicht mißt. Bei 1300 °C wurde Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder NbO<sub>2</sub> in definierten H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>-Mischungen erhitzt (Methode A). Hierbei sind alle im folgenden genannten Nb<sub>2</sub>O<sub>x</sub>-Phasen erhältlich.

Die schmale Phase NbO<sub>2,482</sub> sowie das Homogenitätsgebiet NbO<sub>2,479–2,467</sub> sind außer nach Methode A auch durch che-