

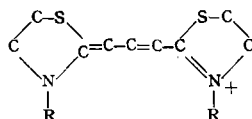
**Neuartige Radium-Beryllium-Neutronenquellen**, die gegenüber den bisher besten Präparaten z. Teil um über 20% stärker sind, konnte die United States Radium Corp., New York, herstellen. Jede Serie ist überdies verhältnismäßig gleichmäßig. Es sind Radium-Beryllium-Neutronenquellen mit Radiumgehalten von 1–1000 mg erhältlich, desgleichen Polonium- und  $^{210}\text{Po}$ -Beryllium-Neutronenquellen. Experimente mit radioaktiven Isotopen laufen noch. — Das Oak-Ridge National-Laboratorium stellt Neutronenquellen her indem 32 g Sb in einer dünnen-Al-Hülle der Strahlung eines Piles ausgesetzt werden, wobei  $^{122}\text{Sb}$  und  $^{124}\text{Sb}$  entsteht. Vor Gebrauch läßt man die Strahlung des  $^{122}\text{Sb}$  (Halbwertszeit 2,8 Tage) abklingen. Eine gesättigte Neutronenquelle dieser Art emittiert  $8 \cdot 10^6$  n/sec. — Bo. (646)

**Die Deutung der Absorption organischer Farbstoffe** gelingt H. Kuhn, indem er in die Bohrsche Frequenzbedingung  $\lambda = h \cdot c / \Delta E$  für  $\Delta E$  die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten freien Zustand  $N/2 + 1$  und dem höchsten besetzten  $N/2$  einsetzt. N ist die Zahl der  $\pi$ -Elektronen, die innerhalb der Farbstoffmolekel miteinander in Resonanz stehen. Es wird also das Bild des freien Elektronengases, wie es für Metalle üblich ist, auf die Farbstoffe übertragen. Für unsymmetrisch gebaute Verbindungen ergibt sich aus dieser Theorie für das erste Absorptionsmaximum:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\frac{V_0}{h \cdot c} \left[ 1 - \frac{1}{N} \right] + \frac{h}{8m \cdot c} \frac{N+1}{L^2}}$$

(h = Wirkungsquantum, c = Lichtgeschwindigkeit, m = Elektronenmasse, L = Länge der in Resonanz stehenden Kette,  $V_0$  = Amplitude der Potentialänderung). Ermittelt man diesen Wert für den Grundkörper einer Farbstoffklasse aus der Wellenlänge der ersten Absorption und den Molekeldaten N und L, so kann man für die Absorption der höheren Homologen  $\lambda_1$ -Daten errechnen, die befriedigend mit dem Experiment übereinstimmen. — Für die symmetrischen Farbstoffe ist  $V_0 = 0$ . Bei ihnen läßt sich sogar die Intensität der Absorptionsbanden voraussagen. Z. B. ergibt sich für den Polymethin-Farbstoff (I) nach Kuhn  $\lambda_1 = 4530 \text{ \AA}$  und experimentell 4450  $\text{\AA}$ . Für die Oszillatorenstärke findet man theoretisch 1,86, experimentell 1,2.

(I):



(Z. Elektrochem. 53, 165/78 [1949]). — W.

(690)

**Unbekannte kritische Drucke organischer Verbindungen** lassen sich nach L. Riedel befriedigend abschätzen. Es zeigt sich, daß  $p_k = 10^4 M/\varphi^2$  ist ( $M$  = Molekulargewicht,  $\varphi$  setzt sich additiv aus Atom- und Bindungswerten, die unten wiedergegeben sowie einem Grundwert  $A = 39$  zusammen). So findet man bei n-Hexan  $C_6H_{14}$  für  $\varphi$   $33 + 6 \times 23 = 171$ , während sich aus dem experimentell ermittelten kritischen Druck (29,9 atm.)  $\varphi$  als 170 ergibt. Isomere Paraffine können nach dem neuen Verfahren noch nicht unterschieden werden. Experimentell findet man für iso-Hexan ebenfalls 170. Zur Errechnung von  $\varphi$  bei Cyclohexan sind von dem oben abgeleiteten Wert (171)  $6 \times 4,3$  abzuziehen, so daß man 145,2 erhält. Bei Benzol sind weitere  $3 \times 6$  Einheiten für die vorkommenden Doppelbindungen zu subtrahieren.  $\varphi$  für Benzol beträgt also 127,2. Die experimentellen Daten der Substanzen sind 145,5 und 127,8. Auch für  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  u. a. einfache Verbindungen ist die Additivität relativ gut erfüllt.

Grundwert A	33	C=C-Bindung	- 6
H-Atom	0	C=O-Bindung	-12
C-Atom	23	C=N-Bindung	0
F-Atom	23	O-H-Bindung	-11
Cl-Atom	32	N-H-Bindung	- 2
Br-Atom	54	Ringatom	-4,3
O-Atom	18		
N-Atom	14		
S-Atom	27		

(Z. Elektrochem. 53, 222/8. [1948]). — W.

(703)

**Absorptionsspektroskopie im Mikrowellenbereich** von 0,2 bis 2  $\text{cm}^{-1}$  eröffnet einen neuen Weg der Analyse und der Konstitutionsforschung. Darüber berichtet B. P. Dailey. In dem Wellenbereich haben 5-11,6 nicht miteinander interferierende Linien Platz, so daß ca. 1000 verschiedene Verbindungen quantitativ in einer Probe von weniger als 1  $\mu$  untersucht werden können, ohne die Probe zu verbrauchen. Im Mikrowellenbereich liegen die Frequenzen der Molekelrotation; die Methode berücksichtigt also keine speziellen Gruppen, wie die Infrarot-Spektroskopie, so daß sich die beiden Methoden weniger überschneiden, als einander ergänzen. Begrenzt ist die Methode dadurch, daß nur gasförmige Stoffe untersucht werden können; allerdings genügen bereits  $10^{-4}$  Mol, so daß Substanzen bis zu einem Dampfdruck von  $10^{-4}$  mm der Untersuchung noch zugänglich sind. Aber auch das Fehlen von Dipolmomenten und chemische Reak-

tionsfähigkeit lassen die Untersuchung nicht zu. Es wurden zahlreiche Spektren aufgenommen; die komplizierteste Molekel ist bisher Pyridin. Für zu kleine und zu große Molekeln sind die heute vorhandenen Apparate unbrauchbar, ebenso für Gase bei Drucken über 1 mm. Die Frequenzmessung ist aber mit einfacheren Substanzen so genau, daß die Verbindungen meist an einer Linie erkannt werden können. Sehr bemerkenswert ist, daß mit Isotopen markierte Molekeln ein charakteristisches unterschiedliches Spektrum geben, so daß mit äußerst geringen Substanzmengen tracer-Untersuchungen mit Hilfe der neuen Analysenmethode durchgeführt werden können. (Anal. Chemistry 21, 540/44 [1949]). — J. (641)

**Eine schnelle und einfache Bestimmung kleiner Calcium-Mengen** veröffentlicht R. Klement. Die zu analysierende Lösung mit ca. 1 mg Ca wird mit überschüssiger Pikrolonsäure-Lösung oder mit einer 0,05 m Lithium-Pikrolonat-Lösung gefällt, der Niederschlag von Calciumpikrolonat abgesaugt, in alkoholischer HCl gelöst und die Pikrolonsäure mit einer gemessenen Menge Methylblau-Lösung als schwerlösliches Methylblausalz gefällt. Dies wird abzentrifugiert und die überstehende Lösung kolorimetrisch gegen eine Vergleichslösung, die auf analoge Weise mit bekannten Mengen Ca-Pikrolonat hergestellt wurde, verglichen. Die Methylblau-Fällung kann auch umgangen und die Lösung gleich photometriert werden (2 cm-Küvette, Filter S 43). Das erste Verfahren erfordert je Analyse 30–45 min zuzüglich einer Wartezeit von 3–4 h zur vollständigen Abscheidung des Ca-Pikrolonats. Die Fehlergrenze beträgt  $\pm 5\%$ . Das zweite Verfahren arbeitet noch etwas schneller. (Z. analyt. Chem. 128, 431 [1949]). — J. (658)

**Ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Thalliums** für forensische Untersuchungen, auch in Gegenwart von Eisen, arbeiteten G. Rienäcker und G. Knaul aus. Anwesenheit von Eisen ergibt einen Mehrverbrauch an Bromat, vermutlich durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs in Gegenwart von  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . Durch Zusatz von Phosphat kann dieser Fehler vermieden werden. Bei größeren Mengen TI kann mit Methylorange als Indikator titriert werden; bei Mikromengen empfiehlt sich die potentiometrische Indizierung des Endpunktes, wenn man mit möglichst geringen Flüssigkeitsmengen arbeitet. Die Grenzen der Methode sind gegeben durch die Größe der Differenzen der Redoxpotentiale und die Verdünnung der zu titrierenden Probe. Eine Unsymmetrie der Potentialkurve ergibt sich durch die bei Mikrotitrationen besonders ins Gewicht fallende Konzentrationsänderung, besonders vor und nach dem Äquivalenzpunkt. Organische Materialien werden mit Salpeter-Schwefelsäure oxydiert und das  $Tl^{3+}$  mit  $H_2SO_4$  oder  $H_2O_2$  in der Siedehitze zu  $Tl^{+}$  reduziert. Thallium ist so bis zu Mengen von 5  $\gamma$  bestimmbar. (Z. analyt. Chem. 128, 459/67 [1949]). — J. (692)

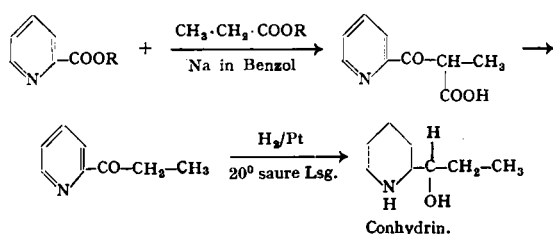
**Rutheniumsalz ist als Katalysator bei der manganometrischen Bestimmung der tellurigen Säure brauchbar**, wie R. Lang fand. Hierbei zeigt das  $RuO_4$  einen spezifischen Unterschied gegenüber dem ihm sonst in den katalytischen Eigenschaften sehr ähnlichen  $OsO_4$ . Die Wirkung beruht auf dem Wechsel von der III- zur VIII-wertigen Stufe. Angewandt wird ein Rutheniumsulfat, das durch Verschmelzen von  $RuCl_3$  mit  $KHSO_4$  erhalten wird. Die Titration erfolgt wie üblich in stark schwefelsaurer chlorid-freier Lösung. Die Methode läßt sich auch zur manganometrischen Bestimmung von seleniger- neben telluriger Säure anwenden. Besser geeignet ist jedoch die vorherige Oxydation des  $Te^{IV}$  mit  $Ce(IV)$ -sulfat und Chromat als Katalysator zu Tellursäure, wobei selenige Säure unverändert bleibt. Diese kann dann mit Zinn(II)-chlorid nachgewiesen werden, hierbei stören weder Tellursäure noch arsenige- oder Arsensäure. (Z. analyt. Chem. 128, 484, 164 [1949]). — J. (693)

**Komplexe Metallalkyle der Formel  $LiMe(CH_3)_4$**  ( $Me = Al, B$ ) bzw.  $Li_2Me(CH_3)_4$  ( $Me = Zn$ ) wurden von D. T. Hues durch Addition von Aluminiumtrimethyl, Zinkdimethyl bzw. Bortrimethyl an Lithiummethyl in Äther erhalten. Die Verbindungen enthalten negative Methyllionen. (J. Org. Chemistry 13, 711/13 [1948]). — J. (629)

**Die Bildung von Vinylchlorid aus Acetylen und Salzsäure an Metallsalzkontakten** untersuchten F. Patat und P. Weidlich. Als Trägermaterial dienten Ton oder Aktivkohle. Untersucht wurden  $PtCl_4$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $BaCl_2$  und  $HgCl_2$ . Letzteres ist 100 bis 1000 mal besser wirksam als die übrigen Salze; das beruht nicht auf Herabsetzung der Aktivierungsenergie, sondern auf der sehr großen Aktionskonstanten (a) der Gleichung  $k = a \cdot e^{-E/RT}$ , die 10000 mal günstiger liegt bei der Sublimat-Katalyse gegenüber anderen Salzen. Beim Arbeiten mit Aktivkohle als Träger muß man mit dem Auftreten der verschiedenen möglichen Oxydationsstufen aller Salze rechnen. (Helv. Chim. Acta 32, 783/94 [1949]). — J. (623)

**Die Spaltung des rac. Conhydrins** — bisher vergeblich versucht — gelang F. Galinovsky und H. Mulley mit 6,6'-Dinitro-2,2'-diphenylsäure oder 1,1'-Dinaphthyl-2,2'-dioxy-3,3'-dicarbonsäure. Die Trennung der Isomeren ist nach dem ersten Verfahren einfacher. So wurde das höher schmelzende Racemat (Fp 100°) in methylalkoholischer Lösung in die Isomeren gespalten, von denen die d-Form ( $\alpha_D^{25} = +9,60^\circ$ ) identisch war mit dem natürlichen Conhydrin aus Schierling. Aus der d- und l-Form wurde wieder das oben genannte Racemat erhalten. Damit ist die unten angegebene Synthese des Conhydrins vollendet, bei der noch

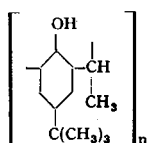
das Auftreten eines zweiten, niedriger schmelzenden Racemats bemerkenswert ist.



(Mh. Chemie 79, 426/29 [1948]). — J.

(689)

Die Pyrolyse von Koresin untersuchten J. W. Le Maistre und R. B. Seymour. Koresin, ein als Klebrikmacher für Synthesekautschuk verwendetes synthetisches Harz, wird durch Kondensation von 4-t-Butylphenol mit Acetylen gewonnen. Die Pyrolyse ergab als Hauptprodukt 4-t-Butylphenol. Koresin reagiert mit annähernd einem Mol Brom je Struktureinheit des Harzes. Das eingeführte Brom ist labil gegenüber Erwärmung und Alkali. Die Acetylierung von Koresin läßt erkennen, daß annähernd eine freie Hydroxyl-Gruppe je Struktureinheit vorhanden ist. Es wird für Koresin die Konstitutionsformel:



aufgestellt. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 1776 [1948]). — Ha.

(683)

Eine neue Ketonsynthese wird von R. E. Bowman beschrieben. Die Acylmalonsäure-benzylester werden mit katalytisch erregtem Wasserstoff hydrierend gespalten und die freien Dicarbonsäuren durch Erhitzen auf 50–70° decarboxyliert. Die Synthese ist sehr weiter Anwendung fähig. Es wurden u. a. folgende Ketone dargestellt: Heptadecan-8-on, Octadecan-10, 19-dion, Heptadecan-9-on-1-carbonsäure. Etwas abweichend wurde aus 1,1,2-Äthan-tricarbonsäurebenzylester und Undecylchlorid Tridecan-3-on-1-carbonsäure hergestellt. (Nature [London] 162, 111 [1948]). — J.

(632)

Pyridin-perbromid-Bromhydrat („Tribrom“) bringt die S. and T. Biochemical Supply als festes Bromierungsmittel in den Handel. Die Reaktionen damit verlaufen sehr milde ohne weitere Katalysatoren. Die Verbindung schmilzt bei 132° und ist löslich in Pyridin, Eisessig und verd. Alkali. Sie wird auch von Geigy hergestellt. (Chem. Engng. News 27, 940 [1949]). — J.

(639)

Zur Darstellung von Lepidin im Laboratorium ist nach Untersuchungen von R. L. Hamrick und B. H. Thewlis die Reduktion des Methylcarbostyryls mit Jod, Phosphor und HCl in siedendem Xylol besonders gut geeignet. Die Ausbeuten sind mit ca. 50 % befriedigend. (J. Chem. Soc. 1948, 1457/58). — J.

(596)

„Oktogen“, Cyclotetramethylen-tetranitramin, stellten Heilmuth Fischer und Mitarbb. durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniumnitrat und konz. Salpetersäure sowie Essigsäureanhydrid auf essigsäure Lösung von Hexamethylentetramin in etwa 40 % Ausbeute her (Fp 250–260°). Da das Oktogen keine sprengstofftechnischen Vorteile gegenüber Hexogen zeigte, wurden die Versuche nicht fortgeführt. (Chem. Ber. 82, 192 [1949]). — Bo.

(644)

Über aromatische Polyfluoride und einige Chlor-Derivate berichteten G. C. Finger und F. H. Reed. Die aromatischen Fluoride sind leicht entzündlich (Flammpunkt des 1,2,4,5-Tetrafluor-benzols = 4°). Die höheren aromatischen Polyfluoride sind ungewöhnlich schwer zu chlorieren. Es bilden sich durch Anlagerung von Chlor eher gesättigte Ringsysteme, als daß Wasserstoff substituiert würde. Auch die Nitrierung ist erschwert. Unter unerwarteter Fluor-Abspaltung bildete sich bei der Nitrierung von 1,2,4,5-Tetrafluor-benzol eine kleine Menge Difluor-p-benzoquinon. Aus Benzotrifluorid wurden eine Reihe Polychlorfluor-Derivate durch Umsatz der Diazotate entsprechender Nitramine mit Halogen synthetisiert, z. B. 2,6-Dichlor-3,5-difluor-benzo-trifluorid und 2,3,6-Trichlor-5-fluor-benzo-trifluorid. (Tagung d. Amer. Chem. Soc. 1948). — Lu.

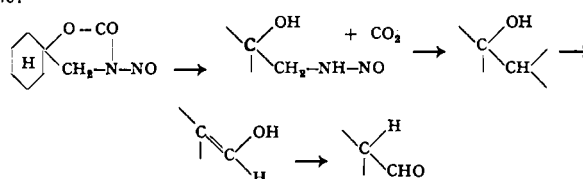
(707)

Trialkyl-n-alkyl-aminosilane tauschen ihre Alkylamino-Gruppe gegen andere Alkylamino-Reste aus. Wie E. Lawsson zeigte, besonders dann, wenn das entstehende Alkylamin leichter flüchtig und aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen ist. So wurden hergestellt aus Triäthyl-N-äthyl-aminosilan die entsprechenden N-n-Hexyl-, N-Butyl und N-iso-Propylbenzyl-Verbindungen. Der Austausch mit Anilin ist nicht gelungen. (Svensk. kem. Tidskr. 61, 59/61 [1949]). — J.

(701)

Eine neuartige Umlagerung fand M. S. Newman bei Untersuchungen über Ringerweiterungen cyclischer Ketone. 3-Nitroso-1-oxo-3-aza-spiro-(4,5)-decan-2-on, das durch Einwirken von HNO<sub>3</sub> auf 1-Oxy-cyclohexyl-essigsäurehydrazid entsteht, spaltet in alkoholischer Kalilauge Stickstoff

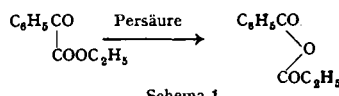
ab und geht in Hexahydrobenzaldehyd über, wahrscheinlich in folgender Weise:



(J. Amer. Chem. Soc. 71, 378/79 [1949]). — J.

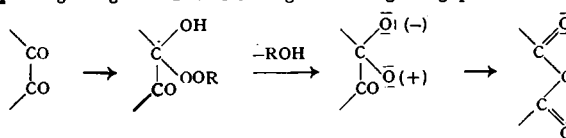
(679)

Persäuren oxydieren α-Diketone und o-Chinone zu Dicarbonsäureanhydriden, besonders ist dies bei der Perphthalsäure in ätherischer Lösung der Fall. P. Karrer und F. Haas fanden, daß α-Ketocarbonsäureester unter analogen Bedingungen einer gleichen Oxydation unterliegen (Schema 1), indem das die Carbonyl- und Carboxyl-Gruppe verbindende Elektronenpaar für die Bindung des eintretenden Sauerstoffs zur Verfügung gestellt wird:



Schema 1

Die Ausbeuten sind relativ gering; unverändertes Ausgangsmaterial kann allerdings wiedergewonnen werden. Die Reaktion verläuft unter H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Anlagerung und Polarisierung des Anlagerungsproduktes:



nach dem auch andere derartige Reaktionen, z. B. die Lacton-Bildung, aufgefaßt werden können, und die von Criegee untersuchte Umlagerung der Acyl-Derivate von Alkylhydroperoxyden in Oxyde (1948) sowie die oxydativen Abbaureaktionen in biologischen Systemen. (Helv. Chim. Acta 32, 950/57 [1949]). — J.

(685)

γ-Hexachloreyclohexan-Bestimmung gelingt nach N. R. Trenner und Mitarb. mit γ-Hexadeuteroecyclohexan-hexachlorid als „tracer“-Molekül durch infrarot-spektrometrische Messung des Isotopen-Verdünnungsgrades im isolierten Gammexan. Die Bestimmung erfolgt nach der Gleichung:

$$f_{\gamma D} = \frac{W_{\gamma D} (1 - f_{\gamma D})}{W_s \cdot f_{\gamma D}} \quad \begin{array}{l} f_{\gamma D} = \text{Anteil } \gamma\text{-Isomeres in der Probe} \\ W_{\gamma D} = \text{mg zuges. isotopes } \gamma\text{-Isomeres} \\ W_s = \text{mg Substanz zuges. Deutero-Gammexan} \\ f_{\gamma D} = \text{Anteil Deutero-Isomeres im isolierten Gammexan.} \end{array}$$

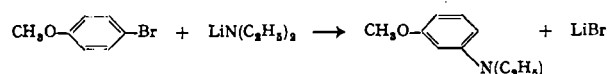
Das Hexadeuteroecyclohexan-hexachlorid wird aus Hexachloreyclohexan durch katalytischen Austausch des Protiums (1H) gegen Deuterium in D<sub>2</sub>O unter Verwendung eines Nickel-Katalysators bei 200–300° dargestellt. Zur Gewinnung des γ-Isomeren werden die Rohöle mit Aceton und iso-Octan extrahiert und der Rückstand aus Äthylenglykol-Wasser-Gemischen 9:1 umkristallisiert. Das erhaltene Kristallisat ist nahezu reines γ-Isomeres vom Fp 108–112°. Die Methode läßt sich, obwohl von geringerem technischen Interesse auch auf das α-, β- und γ-Isomere ausdehnen. Gleichzeitig werden die Infrarotabsorptionsspektren der α-, β- und γ-Hexadeuteroecyclohexan-hexachloride in dem Gebiet von 2,5 bis 15 μm mitgeteilt. — Verunreinigungen besitzen keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmungen. (Anal. Chemistry 21, 285/90 [1949]). — J.

(669)

Pimelinsäure läßt sich nach H. J. Pistor und H. Plöninger aus der leicht zugänglichen Hexahydroisocyclopentadiensäure durch 10-stündiges Erhitzen mit Alkalien auf 310° darstellen. Die Ausbeute ist sehr gut. Bei niedriger Temperatur, ca. 250°, erhält man das Zwischenprodukt Cyclohexen-(2)-carbonsäure, die auch aus Butadien und Acrylnitril über Cyclohexen-(3)-carbonsäure durch Verschieben der Doppelbindung mit Alkali erhalten werden kann. Dieser Verschiebungsreaktion sind alle solche Dienaddukte mit Δ<sup>3,4</sup>-Doppelbindung zugänglich, deren 1,2-Stellung Wasserstoff enthalten, nicht dagegen Methyl-cyclohexan-(3)-carbonsäureester. Aus den Δ<sup>1,2</sup>-Cyclohexencarbonsäuren können dann durch Behandlung mit Alkali unter Ringöffnung Polycarbonsäuren dargestellt werden. (Liebigs Ann. Chem. 562, 239/45 [1949]). — J.

(700)

Über eine Meta-Umlagerung berichten H. Gilman und R. Kyle: wie o-Halogenanisol lagert sich auch p-Bromanisol unter Einwirkung von Lithium-dialkylamid in Äther oder Natriumamid in flüssigem Ammoniak zu m-Amino- bzw. m-Dialkylamino-äther um nach:



(J. Amer. Chem. Soc. 70, 3945/46 [1949]). — J.

(699)

Amidecarbonyl-Gruppen in Proteinen (Rinder-serumalbumin) wiesen I. M. Klotz und Patricia Griswold durch die charakteristische Absorption der -CO-NH-Gruppierung im 6 μ-Gebiet nach. Sie geben damit eine Stütze für die Peptid-Struktur des Eiweißes. (Science [New York] 109, 309/310 [1949]). — J.

(687)

