

Erst bei stärkeren Dosen blieb er auch dann bestehen; d. h. schwache Reize werden über intakte Reflexbögen geleitet, starke gelangen auch ohne Reflexbögen über myoneurale Bahnen zu den Erfolgsorganen. Wie jedes andere Gift wird auch das DDT im Körper „unwirksam“ gemacht. Zu diesem Zweck wird es in den Malpighischen Gefäßen angereichert, vielleicht sogar ausgeschieden und im Fettkörper gespeichert<sup>3)</sup>. Besonders an dieser Stelle werden unterletale Mengen blockiert. Das wurde an Kartoffelkäfern und Heimechen demonstriert. Die Tiere erholten sich bei untersehweligen Gaben und höheren Temperaturen vollkommen; nach Hungern und Verbrauch der Fettreserve trat jedoch Tremor und Tod ein. — Über die Auslösung der tödlichen Wirkung bestehen verschiedene Vorstellungen: 1) HCl-Abspaltung soll in den Zellen die tödliche Acidose bewirken. 2) Infolge Störung der Zellwandpermeabilität kommt es zu untrüglich hohem Wasserverlust. 3) Die übersteigerte Aktivität führt zur Intoxikation, da die Stoffwechselprodukte nicht schnell genug abtransportiert werden können. Die letzte These dürfte die meiste Wahrscheinlichkeit haben. Tatsächlich hat man einen 200proz. Anstieg des Acetylcholins im Blute nachweisen können, obwohl die Acetylcholinesterase durch DDT nicht gehemmt wird.

**ROEGNER-AUST, München:** Die Wirkung von Kontaktinsektiziden auf Fische.

Als Ergebnis wurde herausgestellt, daß Stäubemittel gegen Fische weniger gefährlich sind als Spritzmittel, denn Suspensionen setzen sich schneller ab als Emulsionen. Von den neuen Kontaktinsektiziden sind die Hexamittel gegen Fische am harmlosesten, die E-Mittel am gefährlichsten. Meist erholten sich die vergifteten Fische wieder, wenn sie in Frischwasser kamen. Zu den direkten Schäden an den Fischen kommen noch die indirekten, die darin bestehen, daß die Fischnährtiere (Daphnien) getötet werden. Auch die Kahlhautprotozoen sind empfindlich und werden geschädigt.

Weitere Vorträge wurden von *Krauss*, Wolfpoint, und *Kaeser*, Freiburg, über „Bienenzucht und Schädlingsbekämpfung“ gehalten, in denen scharf gegen die meist unsachgemäße Anwendung der neuen Kontaktinsektizide Stellung genommen wurde und von *Neugebauer*, Hannover, der über *Eidmanns* letzte Arbeiten sprach.

Am ersten Tag wurde die Gesellschaft neu gegründet. In gemeinsamer Abstimmung wurden gewählt: 1. Vorsitzender: Prof. *Zwölfer*, München, 2. Vors.: Prof. *Kemper*, Berlin, 3. Vors.: Prof. *Andersen*, Freising. Schriftführer: Dr. *Frickhinger*, München; in den Beirat wurden gewählt: Prof. *Blunck*, Bonn, Prof. *Martini*, Hamburg, und Dr. *Bölcher*, Erlangen. Den Ehrenvorsitz nahm Geh.-Rat Prof. *Escherich*, München, an. C. [VB 159]

## Universität Tübingen

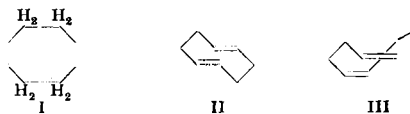
Chemisches Kolloquium am 1. 7. 1949

**K. ZIEGLER, Mülheim-Ruhr:** *Raumisomerie ungesättigter Kohlenstoffkettene* (nach Versuchen von *Ziegler* und *Wilms*).

Votr. isolierte aus den beim Erhitzen von Butadien erhaltenen Produkten ein Cyclooctadien-(1.5). Dieses Ringsystem bildet sich bei höheren Temperaturen leichter: bei 120° wurden 2,2%, bei 270° 11% des Kohlenwasserstoffs gefunden<sup>4)</sup>. Nähere Untersuchung ergab, daß dies Cyclooctadien-(1.5) verschieden von dem von *Willstätter* und *Veraguth* 1905 aus Pseudo-Pelletierin, einem Alkaloid aus der Granat-Apfelbaumrinde, durch Zersetzung seines quaternären Ammonium Salzes hergestellt, ist. *Willstätters* Angaben konnten aber an synthetischem Pseudo-

<sup>3)</sup> Vgl. diese Ztschr. 60, 138 [1948]. <sup>4)</sup> Vgl. diese Ztschr. 59, 177 [1947].

Pelletierin bestätigt werden: Sein Cyclooctadien-(1.5) stellt einen äußerst labilen Körper vom Fp -62° dar, der mit Phenylazid, dem Reagens auf Doppelbindungen in gespannten Ringsystemen sofort unter Bildung des kristallisierten Adduktes reagiert. Die Lage der Doppelbindungen wurde durch Ozonabbau von *Harries* in 1.5-Stellung bestimmt. Das *Ziegler'sche* Cyclooctadien besitzt nach dem Ozonabbau ebenfalls die Doppelbindungen in 1 und 5, reagiert aber auch bei wochenlangem Stehen nicht mit Phenylazid, schmilzt bei -70° und ist so stabil, wie ein Cyclo-Olefin dieser Konstitution sein sollte. Beide Produkte besitzen also die gleiche Struktur (I), sie können sich nur sterisch unterscheiden. Als einzige Möglichkeit kommt durch die Doppelbindungen cis-trans-Isomerie in Frage, wie sie auch am Cycloocten von *Ziegler* und *Wilms*<sup>5)</sup> gefunden wurde. Trans-Doppelbindungen sind wegen zu großer Spannungen bei Dreier- bis Siebener-Ringen nicht herstellbar, bei Acht-Ringen gerade unter Spannung möglich; bei weiteren Ringsystemen ist modellmäßig kein Unterschied zwischen cis- und trans-Form zu erwarten. Das labile Cyclooctadien-(1.5) ist die mäßig gespannte trans-trans-Form (II), das

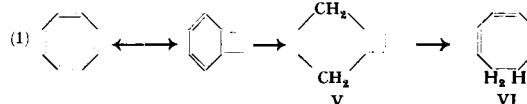


stabile die spannungsfreie cis-cis-Form (III). III konnte in folgender Weise in II umgewandelt werden:



Die direkte Umlagerung labil → stabil gelingt nicht, sie ist aber bei den zwei Cyclooctenen — mit Säure — möglich. Die Konfiguration (IV) (cis-trans) hätte stärkste Spannung; die Form ist also unmöglich.

Es wurde versucht, Cyclooctadien aus Cyclooctatetraen darzustellen. Dabei entsteht zunächst ein Dihydro-cyclooctatetraen (V), das sich in der Wärme in Cyclooctatrien (VI) umlagert.



Die weitere Hydrierung von V mit Pt/H<sub>2</sub> ergab in der Kälte den Bicyclus VII, in der Wärme das monocyclische Cyclooctan (VIII). Die bicyclische Form des Cyclooctatetraens ist also auch bei der partiellen Hydrierung die hochreaktionsfähige, und es ist zweifelhaft, ob es unmittelbare Reaktionen der echten Acht-Ring-Form überhaupt gibt; es besteht offenbar ein Gleichgewicht, aus dem nur die bicyclische Form reagiert. Daher tritt die Frage auf, ob das wirkliche Cyclooctatetraen nicht doch aromatisch-stabilen Charakter besitzt und *Reppes* (nicht sehr zahlreiche) Acht-Ring-Reaktionen nicht sekundär durch Rückumlagerung bicyclischer Reaktionsprodukte in monocyclische zu erklären sind. J. [VB 168]

<sup>5)</sup> Vgl. Naturwiss. 35, 157 [1948].

## Rundschau

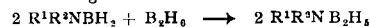
**Neue Einheiten der Radioaktivität** wurden der International Union of Chemistry and Physics von einem Komitee, dem *L. F. Curtiss*, *D. D. Evans*, *W. Johnson* und *G. T. Seaborg* angehören, vorgelegt. Sie beziehen sich auf die Anzahl Teilchen, die je Sekunde von einem radioaktiven Präparat oder Radio-Isotop ausgesandt werden, nicht mehr, wie früher auf eine bestimmte Radium- bzw. Radon-Menge. Es ist: 1 Curie = 3700 × 10<sup>10</sup> Emissionen/sec., 1 Rutherford = 10<sup>6</sup> Emissionen/sec. Zum quantitativen Vergleich von radioaktiven Gamma-Strahlern, für die keine Zerfalls-Geschwindigkeit festgelegt werden kann, wurde das „rhm“ eingeführt, 1 Röntgen/Stunde auf 1 Meter Abstand. (Science 110, 542 [1949]). —J. (764)

**Die jodometrische Bestimmung des Kupfers in sulfidischen Erzen** gelingt nur, wenn Cu, As, Sb und Fe in ihrer höchsten Wertigkeitsstufe vorliegen, letzteres mit Fluorid komplex gebunden, p<sub>H</sub> 4,8 aufrecht gehalten und Rhodanid erst kurz vor dem Endpunkt zugegeben wird. Außerdem beansprucht die Auflösung der Erze sehr erhebliche Zeit. *C. A. Goetz* und Mitarbeiter berichten über eine gleich genaue und rasche Methode: in heißer 70–72proz. Perchlorsäure lösen sich die Proben in weniger als 5 min und alle Metalle befinden sich dann, wegen der oxydierenden Wirkung des entstehenden Chlors in der höchsten Valenzstufe. Es wird mit Ammoniak neutralisiert. Ammonfluorid hinzugefügt und jodometriert. Der Fehler beträgt nur ± 0.01%. (Anal. Chemistry 21, 1520/21 [1949]). —J. (773)

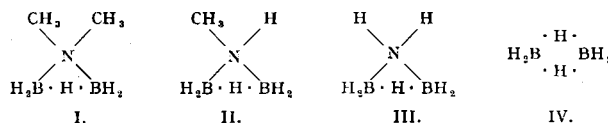
**Der positive Krater des Kohle-Lichtbogens** ist eine äußerst günstige Lichtquelle zur Infrarot-Spektroskopie, fanden *C. S. Rupert* und *J. Strong*. Die in allen Wellenbereichen große Helligkeit erlaubt stärkste Auflösung und kleine Stromschwankungen machen sich nur in der Form, nicht aber in der Temperatur des Kraters bemerkbar. Wenn das Krater-

Bild auf den Eintritts-Spalt scharf eingestellt wird, beträgt die Lichtausbeute konstant 2%. Wegen des störenden Streulichtes ist allerdings ein Doppel-Monochromator notwendig. Der Bogen brennt ohne Überwachung 15 bis 30 min völlig befriedigend. Diese Lichtquelle ist besonders wertvoll in der Infrarot-Mikroskopie und wenn man ein stark aufgelöstes oder schnell intermittierendes Spektrum braucht. (Anal. Chemistry 21, 1587 [1949]). —J. (768)

**Derivate der Aminoverbindung B<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N** wurden von *A. B. Burg* und *C. L. Randolph jr.* dargestellt durch Reaktion von B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> mit Alkylaminen. Zunächst entsteht dabei das bereits von *E. Wiberg*<sup>1)</sup> beschriebene Alkylaminoboran; dies reagiert in der Hitze mit Diboran weiter nach:



So wurden erhalten Dimethylamino-diboran (I), eine farblose Flüssigkeit, Fp. -54,4–-54,8° und Methylamino-diboran (II) Kp. 66,8° (ber.) Ihre Struktur läßt sich erklären als Derivate des Diborans (IV), in dem ein Brückenwasserstoff durch N ersetzt ist. Damit ist auch die Struktur des Aminodiborans (III) erwiesen. Durch Chlor läßt sich ein Wasserstoffatom ersetzen; dadurch entsteht das selbstentzündliche instabile (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Cl. Die Beständigkeit der Verbindungen steigt von (III) über (II) nach (I). Dies ist bei Raumtemperatur beständig.



(J. Amer. Chem. Soc. 71, 3451/55 [1949]). —J. (756)

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. 256, 285 [1948]; vgl. diese Ztschr. 61, 343 [1949].