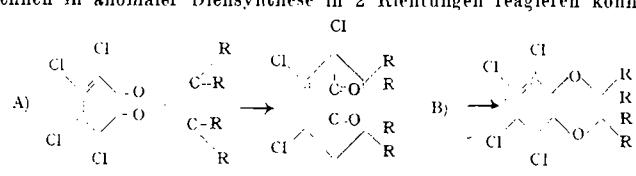


am 12. Oktober 1950

L. HORNER und H. MERZ, Frankfurt/M.: Neue Reaktionen mit o-Benzochinonen (vorgetr. von L. Horner).

Im Rahmen einer Untersuchung über die Inhibition der Polymerisation wurde beobachtet, daß tetrasubstituierte o-Chinone mit Olefinen in anomaler Diensynthese in 2 Richtungen reagieren können.

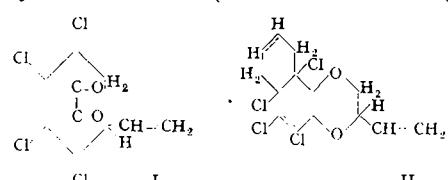


Alle Olefine mit Konjugation zu $C=O$, $C=N$, verhalten sich indifferent.

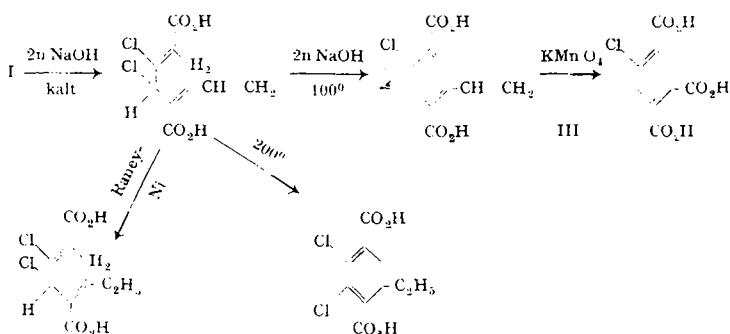
Die Struktur der Addukte nach A) wird durch folgende Reaktionen belegt: 1) Chinoxalin-Bildung. 2) Mit kalten Alkalien in analogieloser Reaktion: Hydrolytische Öffnung der Endodiketo-Brücke unter gleichzeitiger Abspaltung von 2 HCl zu einem Dihydroterephthalsäure-Derivat. 3) Mit heißem Alkali (-3 HCl) Chlorterephthalsäure-Derivat.

Konstitution der Addukte nach B): 1) Beständigkeit der Halogenatome gegen Alkali (aromat. Bindung). 2) Mit HJ: Tetrachlorbrenzkeehin. 3) Mit konz. $H_2SO_4-HNO_3$ (Spur) Aufspaltung des Benzo-dioxan-Ringes durch oxydative Umwandlung wahrscheinlich über gefärbte Oxoniumsalze in o-Chinone. (Identische Vorgänge wie bei der Kakothein-Reaktion des Bruecins).

Mit Butadien entstehen zu etwa 10% I und II:

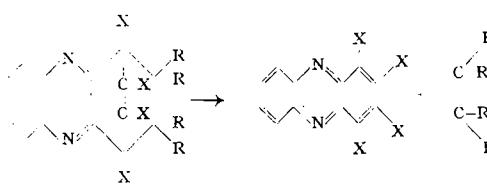


Mit I konnten folgende Umsetzungen durchgeführt werden:



III ist identisch mit synthetisch bereiteter 5-Chlor-trimellithsäure.

Einige der sich von den o-Diketonen ableitenden Chinoxaline erleiden einen Retrodienzerfall, der einseitig substituierte Phenazine zugänglich macht.



An einer Reihe weiterer o-Chinone wird die Gültigkeit des Additionsprinzips A und B dargetan. (VB 233)

Rundschau

Die Darstellung von metallischem Neptunium, Americium und Curium aus den Fluoriden führten Forstner der Universität von Californien durch. Neptunium, Americium und Curium werden bei 1300° , 1100° bzw. 1245° erhalten; erstere schmilzt bei 640° ; die Dichten betragen 19,5, ca. 12 bzw. ca. 7, die Lösungswärmen der beiden ersten Metalle $-167,7$ und -160 kcal/Mol. (Chem. Engng. News 28, 3334 [1950]). —Ma. (1060)

Thioacetamid als Ersatz des Schwefelwasserstoffs in der quantitativen Analyse wird von H. Flaschka und H. Jacoblevich empfohlen. Es ist ein billiges Handelsprodukt und kann leicht gereinigt werden. Die Geruchsbelästigung ist gering und bei der Zersetzung des Thioacetamids entsteht der Schwefelwasserstoff unmittelbar in der Fällungsflüssigkeit, dadurch fallen die sich bildenden Sulfide in einer Form aus, die hinsichtlich der weiteren Verwendung (Filtern, Waschen, Trocknen) günstige Eigenschaften aufweist. Zudem ist es möglich, den zugesetzten Schwefelwasserstoff zu dosieren. Die ausgefällten Sulfide werden wie sonst üblich weiterbehandelt. (Analyt. Chim. Acta 4, 247, 351, 356 [1950]). —J. (1066)

Der Sauerstoff-Austausch zwischen Nitraten und Wasser ist, wie R. Klein und R. A. Friedel mitteilen, pH -abhängig. Während der Austausch zwischen ihnen im alkalischen und neutralen Gebiet nicht stattfindet, ist er mit 0,2 n Salpetersäure noch verschwindend klein, mit 40 proz. bei Zimmertemperatur praktisch vollständig, ebenso mit 1 n Schwefelsäure bei Siedetemperatur innerhalb von 24 h. Mit der, in saurer Lösung nur wenig hydrolysierten, Nitrocellulose wurde kein Austausch beobachtet. Dies legt die Annahme einer Reaktion zwischen dem NO_3^- -Ion und dem Hydroxonium-Ion H_3O^+ nahe. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 3810 [1950]). —J. (1082)

Einen biologischen Jod-Nachweis durch Jodformbildung mit Hilfe eines aus Waldboden isolierten *Proactinomyceten*-Stammes beschreibt T. A. Tausson. Der mit *Proactinomyces fructiferi* verwandte Mikroorganismus bildet in mineralischem, synthetischem Medium mit Cholesterin oder Paraffin als C-Quelle aus Jodiden Jodoform, das in großer Verdünnung am charakteristischen Geruch erkennbar ist. 0,00001% können derart noch nachgewiesen werden. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR 72, 153/55 [1950]). —Ma. (1085)

Ultraschallwellen kann man sichtbar machen durch Auslösen der Phosphoreszenz von Phosphoren, wie H. Schreiber und W. Degner fanden. Wenn man einen angeregten Phosphor der $ZnSCdS$ -Gruppe mit Phosphorogenzusätzen beschallt, so ist die Auslösung abhängig von der absorbierten US-Energie. Die Auswertung erfolgt durch photographische Aufnahmen mit lichtstarken Apparaten. Der Effekt ist intensitäts- und frequenzabhängig. (Naturwiss. 37, 358/59 [1950]). —W. (1052)

Explosionsartige Reaktion von Aluminium mit Chlorkohlenwasserstoffen. Erhitzen von Aluminiumpulver mit Methylchlorid, CCl_4 oder $COCl_2-CHCl_3$ -Gemisch (auf ca. 152°) kann zu Explosionen führen. Weniger hohe Temperaturen bewirken eine allmähliche Umsetzung unter Druckanstieg. (Chem. Age 63, 155/57 [1950]). —Ma. (1047)

Die Herstellung stabiler Nickel-Katalysatoren beschreibt M. Raney in Am. P. 2461396. Die für Hydrierungen durch Zersetzen von Nickel-Legierungen mit Alkalien gewonnenen Katalysatoren sind, wahrscheinlich infolge eines Gehalts an Ni-Hydriden, pyrophor und gehen bei Luftzutritt durch Entzündung in eine inaktive Form über. Erhitzt man unmittelbar nach der Herstellung die noch feuchten Kontakte in inerten Gasen (H_2, CO_2) auf ca. 200° , dann bilden sich unter Temperatursteigerung auf etwa 600° aktive Katalysatoren, die an der Luft aufbewahrt werden können. —Ma. (1046)

Infrarotdurchlässiges Glas wurde an der Northwestern Universität, USA., entwickelt. Es enthält Arsen und Schwefel, schmilzt unter 300° und weist eine rötliche Farbe auf. Es können Sorten, die nur bestimmte Bereiche des Infraroten bis zu extrem langen Wellenlängen passieren lassen, sowie solche, die das sichtbare Licht absorbieren, hergestellt werden. (Chem. Ind. 1950, 320). —Ma. (1048)

N-Trichlormethyl-thiotetraphthalimid (SR-406), ein farbloses, kristallines Fungizid der Standard Oil Dev. Co. mit dem Fp 172°, ist in Wasser unlöslich, doch in einigen organ. Lösungsmitteln löslich. Es wird besonders gegen den Schorf der Äpfel und den späten Kartoffel-Melata empfohlen. Die Giftigkeit gegenüber den behandelten Nutzpflanzen ist gering und gegenüber Warmblütern unbedeutend. —Bo. (1043)

3,3'-Dianilsol-bis-4,4'-(3,5-diphenyl)-tetrazolium-chlorid ist ein Reagenz zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Redox-Systemen, welches die Monomer-Polymer Inc. herausbringt. Bei der Reduktion bildet es ein dunkelblaues Diformazan. Es wird besonders für biochemische Untersuchungen empfohlen, da es für mikroskopische Arbeiten gut geeignet ist. (Chem. Engng. News 28, 3150 [1950]). —Bo. (1044)

Optische Aktivität nach Einführung von Deuterium an Stelle von Wasserstoff konnte E. R. Alexander bei der Reduktion von p-Toluolsulfosäure-l-methylester mit Lithium-aluminium-deuterid nachweisen. Das gebildete 3-Deutero-trans-p-menthan zeigte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} = 0,09 \pm 0,01^\circ$ und das Infrarotspektrum eine für die C-D-Bindung charakteristische Absorption. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 3796 [1950]). —Ma. (1050)

Der Nachweis freier Amino-Gruppen in Proteinen durch Einführung des Dinitrophenyl-Rests wurde von G. L. Mills verbessert. Da sich die bei der Säurehydrolyse entstehenden Dinitrophenylaminosäuren chromatographisch schlecht trennen lassen, wird der Dinitrophenyl-Rest durch Behandlung mit 2 n H_2SO_4 und einigen Tropfen H_2O_2 (100 Vol.-%) oder mit Baryt-Lösung bei 100° abgespalten und die freien Aminosäuren papierchromatographisch getrennt. In der Insulinmolekül könnten so Glycin und Phenylalanin als endständig ermittelt werden. (Nature 165, 403 [1950]). —Ma. (1051)

Der neue Süßstoff, Sacaryl, Na-Cyclohexylsulfonat, ist hitzestabil, 30–50 mal so süß wie Zucker und hinterläßt in höheren Konzentrationen, im Gegensatz zum Saccharin, keinen bitteren Nachgeschmack. (Chem. Ind. 1950, 190). —Ma. (1049)

Mangandioxyd zur Entfernung der Stickoxyde bei der C-H-Vermehrung wird von R. Belcher und G. Ingram vorgeschlagen. Mangandioxyd ist schon bei Zimmertemperatur als Außenabsorbens sehr wirksam. Reinstes Mangandioxyd wird mit 5 proz. Schwefelsäure ausgekocht, ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 150° granuliert. Es wird in den Stickstoffdioxyd-Absorber gefüllt, der aus einer kleinen Waschflasche besteht, die zwischen Wasser- und Kohlendioxyd-Absorptionsrohr eingeschaltet wird. Um zu verhindern, daß bei der gewöhnlichen Verbrennung die Stickoxyde bereits im Wasser-Absorber teilweise zurückgehalten werden, wird in den Schnabel des Verbrennungsrohres, wie bei der Stickstoff-Bestimmung üblich, ein Silberdraht eingelegt, damit sich dort kein Wasser kondensiert. Beim Schnell-Verfahren ist diese Vorsichtsmaßnahme nicht notwendig. Die Beleganalysen von Polynitro-Verbindungen sind ausgezeichnet. (Analyst. Chim. Acta 4, 401/10 [1950]). —J.

(1065)

Ein Verfahren zur Dehydrierung von Alkoholen zu den entspr. Olefinen unter Verwendung von Borsäure als Katalysator in ausgezeichneten Ausbeuten geben W. Brandenberg u. A. Galat an. Es ist sowohl auf primäre, wie auch auf sekundäre und tertiäre Alkohole anwendbar. Zunächst entstehen die Borsäureester, die bei höheren Temperaturen in das Olefin unter Regenerierung des Katalysators zerlegt werden:



Die Reaktionsmischung (Mol : Mol) wird langsam auf 350° erhitzt; Wasser und das Olefin destillieren ab. Bisher wurden in 85—95% Ausbeute die Olefine aus folgenden Alkoholen gewonnen: n-Hexanol, 2-Äthylhexanol, n-Heptanol, n-Octanol, Octanol-2 und Cyclohexanol. Die Ausbeute beim 1-Phenyl-äthylalkohol liegt wegen der Polymerisation des dabei entstehenden Styrols nur bei 50%. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 3275 [1950]). —J.

(1067)

Athylen-trithiocarbonat ($\text{C}_3\text{H}_4\text{S}_3$), eine glänzend gelb bis braune, kristalline Substanz, die rein geruchlos, technisch rein jedoch nach Spuren von Merkaptau und anderen Schwefelverbindungen riecht, wird von der Stauffer Chem. Comp. besonders als Flotationshilfsmittel empfohlen. Auf Grund des hohen Schwefelgehaltes (über 70%) mag die Verbindung auch für die Kautschukvulkanisation wichtig werden. (Mol. Gew. 136,3, Fp 34,5—35°, $K_{p,0,6 \text{ mm}}$ 117—118°). Die Verbindung ist löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Nitromethan, weniger löslich in Eisessig, CCl_4 , Alkohol und unlöslich in Wasser. —Bo.

(1069)

Die Synthese der Gentisinsäure (2,5-Dioxybenzoësäure) in einem Schritt in 72% Ausbeute, von 5-Bromsalicylsäure ausgehend, die sich praktisch quantitativ aus Salicylsäure darstellen läßt, geben J. Lowenthal und J. M. Pepper an. Der Austausch der Brom-Gruppe gegen Hydroxyl erfolgt im Autoklaven mit 8 proz. Natronlauge und Kupferpulver als Katalysator bei 140—150°. Die Hydrolysenlösung wird angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand umkristallisiert: Fp 190°. Gentisinsäure ist neuerdings wegen ihrer Antirheuma-Wirkung interessant geworden. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 3292 [1950]). —J.

(1068)

Radioaktives $^{51}\text{Chrom}$ ist zur Bestimmung des zirkulierenden Volumens roter Blutzellen geeigneter als Radio-Eisen, mit dem ein Spender mehrere Wochen vorbehandelt werden muß, oder ^{32}P , bei dem man zwar auch nur eine geringe Menge Eigenblut in vitro zu markieren braucht, das aber zu rasch mit dem Plasma austauscht. ^{51}Cr besitzt eine Halbwertszeit von 26,5 Tagen. Das Isotop wird als $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ in vitro binnen 2 h praktisch vollständig von den roten Blutkörperchen aufgenommen. Diese behalten die Aktivität ohne bemerkenswerten Verlust für mehrere Tage und tauschen mit dem Plasma nicht meßbar aus. Zur Bestimmung wird eine gemessene Menge des so markierten Blutes injiziert und nach genügend Zeit, um sich im Kreislauf zu mischen, werden 4 ml aus einer Vene entnommen, im Hämatokrit zentrifugiert und die Aktivität der zusammengepreßten roten Blutzellen mit dem Zählrohr gezählt. Die zirkulierende Blutmenge in ml wird berechnet nach der Formel:

$$\text{Erythrozytvolumen in ml} = \frac{\text{Gesamt-Aktivität, injiziert}}{\text{Aktivität/ml zentrifug. Erythrocyten in Probe}}$$

Der Fehler der Bestimmungen beträgt maximal 5%, ist aber meist niedriger. (Science 112, 179 [1950]). —J.

(1084)

Antimycin A ist ein kristallines Antibioticum und Fungizid, das aus Kulturen eines nicht identifizierten *Streptomyces*-Stammes isoliert wurde. Es ist ein optisch aktives Stickstoff-haltiges Phenol mit der Summenformel $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_9\text{N}_2$. C. Leben und G. W. Keitt¹⁾ fanden, daß es gegen phytopathogene Pilze, wie *Nigrospora*, in Verdünnungen bis 1:800000000 wirkt. G. S. Kido und E. Spyhaliski²⁾ zeigten, daß es ein ebenso wirksames Insektizid und Mitizid ist, das weniger als Kontakt-, als als Fraß-Gift wirkt. Gegen Larven der Kleidermotte (*Tineola*) und des schwarzen Teppichkäfers (*Attagenus*) ist es 100—200 mal wirksamer als Natrium-aluminium-silico-fluorid, für Getreideschädlinge (z. B. *B. epilachna*) ist es 20 mal giftiger als Methoxychlor (1,1,1-Trichlor-2,2-bis(p-methoxy-phenyl)-äthan). Merkwürdigerweise ist es unwirksam gegen Küchenschaben. Fliegen, Mehlkäfer und andere Insekten sind sehr empfindlich gegen Antimycin A, aber auch Milben tötet es und ist in der Kontrolle der Roten Spinne 3 bis 4 mal wirksamer als DMC ((Di-p-chlorophenyl)-methylcarbinol). —J.

(1083)

¹⁾ Phytopathology 38, 899 [1948].

²⁾ Science 112, 172 [1950].

Literatur

Fortschritte der chemischen Forschung, herausg. von F. G. Fischer, H. W. Kohlschütter u. Kl. Schäfer. Springer, Heidelberg-Berlin-Göttingen 1949. 1. Band, Heft 1/2. 416 S., 92 Abb., DM 36.—.

Der vorliegende Teil stellt einen vielversprechenden Anfang dar. Die ungeheure Ausweitung der chemischen Literatur fordert von Zeit zu Zeit Zusammenfassungen des Wesentlichen. Diesem Bedürfnis kommt das vorliegende Werk weitgehend nach, indem jeweils mit dem Sachgebiet vertraute Forscher über die Ergebnisse der letzten 10 Jahre bzw. über besonders fruchtbare Methoden und Erkenntnisse berichten. Die Literatur ist bis Anfang 1949 erfaßt. Durch Heranziehen der verschiedensten chemischen Gebiete soll offenbar einer zu weitgehenden Spezialisierung entgegengetreten werden. Eine stichwortartige Inhaltsangabe der einzelnen Arbeiten soll zur Orientierung dieser empfehlenswerten Sammlung dienen.

Über die Chemie der Silicone. Von H. W. Kohlschütter. (60 S.). Darstellungsmethoden und Eigenschaften der „alten“ und „neuen“ Silicone. Grundlegende Reaktionsschemen. Technische Anwendungen sind nur erwähnt. Unterschied zwischen Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen.

Probleme der Wärmeleitung in Gasen bei niedrigem Druck und der Energieübertragung an festen Oberflächen. Von Kl. Schäfer. (58 S.). Verhältnisse bei der Adsorption von Gasen an festen Oberflächen. Meß- und Rechenmethoden für den thermischen Akkomodationskoeffizienten, je nach Gasart auf die Schwingungsfreiheitsgrade aufgeteilt.

The size and shape of protein molecules. Von J. T. Edsall. (56 S.). Ausgewogene Übersicht über Anwendbarkeit und Grenzen der Methoden. Ergebnisse aus Viscosität, Sedimentations- und Diffusionskonstante, besonders aber aus Röntgenstrahlmessungen am Protein-Kristall, aus Relaxationszeit, Strömungsdoppelbrechung sowie aus elektrischen Verfahren.

Synthesen in der Carotinoidchemie. Von H. H. Inhoffen und F. Bohlmann. (38 S.). Übersichtliche Darstellung der Synthesen aller Zwischenglieder zum Aufbau der Carotinoide bis zum Vitamin A. Neuer Nomenklaturvorschlag, der auch die niedrigen Bausteine zu den Carotinoiden rechnet.

Die Trennung und Bestimmung der natürlichen Aminosäuren. Von Th. Wieland. (81 S.). Prägnante Beschreibung der Methoden und ihrer Grenzen zum Aufschluß von Proteinen, Nachweis, Bestimmung und Trennung der Aminosäuren. Carboxylgruppenbestimmung. Austauscher-, Verteilungs- und Papierchromatographie.

Counter-current distribution and some of its applications. Von L. C. Craig. (43 S.). Theoretische und praktische Grundlagen des Verfahrens. Gegenstromverteilung als neues Reinheitskriterium. Aufteilung des „einheitlichen“ Gramicidins in mehrere Komponenten. Einfaches Gerät aus Glaselementen als Fortentwicklung der Metallapparatur.

Über den Radikalzustand ungesättigter Verbindungen. Von E. Müller. (91 S.). Methoden zum Nachweis des Radikalcharakters. Eingehende Beschreibung der Biradikale und Biradikaloide. Quantenmechanische Betrachtung aller ungesättigten Verbindungen. Dadurch Unterscheidung der verschiedenen „radikalartigen“ Stoffe. Anwendung auf Autoxydation, Polymerisation und Lichtreaktion.

S. Hünig

[NB 316]

Systematik und qualitative Untersuchung capillaraktiver Substanzen, von Dr. B. Wurzschnitt. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg und J. F. Bergmann, München, 1950. 80 S., 1 Abb., DM 12,60.

Der reiche Inhalt der Broschüre ist gleich wichtig für den Analytiker wie für den Theoretiker und Synthetiker, der auf dem Gebiete der Textilhilfsmittel bzw. Waschmittel arbeitet. Für den Analytiker bringt sie 27 zum größten Teil neue Prüfmethoden. Nach einem wohlüberlegten System ermöglichen sie die qualitative Einordnung der zu prüfenden Substanz in eine oder — bei Gemischen — in mehrere der bekannten Klassen von capillaraktiven Stoffen. Vielleicht noch wichtiger für die Theorie der Textilhilfsmittel und der Waschmittel ist der von Wurzschnitt erbrachte Nachweis, daß Äthylenoxyd-Addukte leicht in Polyoxonium-Verbindungen übergehen und dementsprechend nicht mehr als nichtionogene, sondern als kationaktive Stoffe zu betrachten und einzustufen sind. Diese in mancher Beziehung doch überraschende Beobachtung konnte inzwischen vom Referenten gemeinsam mit H. Lange durch elektrophoretische Messungen bestätigt werden. Dabei zeigte sich allerdings, daß die Veränderungen, welche durch Äthylenoxyd-Anlagerungsprodukte in den Ladungsverhältnissen hervorgerufen werden, relativ gering sind. Die Frage, ob eine derartige Einordnung auch waschtechnisch gerechtfertigt ist, bleibt damit zunächst noch offen. Wohl aber wird wahrscheinlich, daß Polyalkylenoxyd-Addukte in einer grundsätzlich anderen Weise waschen als die üblichen anion-aktiven Mittel. Näheres darüber ist noch nicht bekannt.

Das Studium der Broschüre ist für jeden, der sich mit der Materie näher befassen will und muß, unerlässlich. Eine etwas straffere Fassung des Textes und übersichtlichere Formeln hätten es erleichtern können.

W. Kling

[NB 311]