

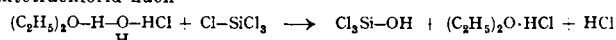
Den Ranque-Effekt zur Trennung von Gasgemischen schlagen K. Elsner und M. Hoch vor. Der Ranque-Effekt tritt auf, wenn man ein Gas unter Druck durch eine Düse in das beiderseits offene Wirbelrohr treten läßt und besteht in der Erscheinung, daß in der Mitte des Wirbels tiefe, am Rande hohe Temperaturen beobachtet werden; die Differenz ist beträchtlich und kann 70–100° betragen. Theoretisch ist der Ranque-Effekt noch ungeklärt, doch steht fest, daß für seine Entstehung der Joule-Thomson-Effekt ausschlaggebend ist. Durch geeignete Blendenanordnung am Ende des Rohres kann man Kalt- und Warmanteil getrennt auffangen. Bei einmaligem Durchsatz kann man so z. B. Luft mit 20,95 Vol% O₂ im Kaltgasanteil auf 21,5 und im Warmgasanteil auf 19,6 Vol% O₂ verändern. R. Hilsch¹⁾ untersuchte bereits bei seinen Arbeiten über das Wirbelrohr den Einfluß des Blendendurchmessers, des Gasdruckes beim Eintritt und des Mengenverhältnisses zwischen Kalt- und Warmluft auf die auftretenden Temperaturdifferenzen. (Z. Naturforsch. 6a, 25/31 [1951]). —W. (1236)

Als neue physikalische Konstante wird der Refrachor [F] vorgeschlagen. Sie entsteht durch Kombination des Paraehor mit dem Brechungsindex nach der Formel $[F] = -P \log(n_D^2 - 1)$. Der Refrachor einer Verbindung setzt sich aus zwei Konstanten zusammen, deren eine von den Atomen und deren andere von strukturellen Faktoren, wie Bindungsart, Ringgröße, usw. abhängt. Geringe strukturelle Verschiedenheiten bedingen deutliche Unterschiede im Refrachor, so daß sich die Konstante bei Konstitutionsproblemen als wertvoll erweisen dürfte. Für Acetessigester wurde auf Grund des [F]-Wertes ein Enol-Gehalt von 7,7% berechnet, der gut mit den chemisch ermittelten Werten von 7,3–7,4% übereinstimmt. Zwei verschiedene [F]-Werte ergeben sich für Halogenatome, die fest gebunden sind, wie in Halogenbenzolen, oder in reaktionsfähiger Form, wie in Alkylhalogeniden, vorliegen. Die [F]-Werte isomerer Gruppen und Verbindungen, in welchen die Bindungsart mehrwertiger Atome verschieden ist, zeigen große Unterschiede, z. B. beträgt der Refrachor für Nitro- und Nitrit-Gruppe 25,84 und 35,64. (S. S. Joshi und G. D. Tuli, J. Chem. Soc. [London] 1951, 837). —Ma. (1282)

Die Darstellung einfacher wasserfreier Americium(III)-Verbindungen nach dem beim Neptunium und Plutonium angewandten Verfahren beschreibt Sh. Fried. Americium (²⁴¹Am, Halbwertszeit 445 ± 22 Jahre, ein α-Strahler) bildet hauptsächlich Verbindungen im dreiwertigen Zustand, isomorph mit den entspr. Verbindungen der Seltenen Erden und der anderen Transurane. Im AmO₂ liegt es vierwertig, im Americium-Ion, AmO₂²⁺, sechswertig vor. AmO₂, ein schwarzes Pulver, erhält man durch thermische Zersetzung des Nitrates bei 1000°. Es reagiert bei 800–900° mit Tetrachlorkohlenstoff nach: $\text{AmO}_2 + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{AmCl}_3 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$. Das wasserfreie Trichlorid ist rosa-farbig. Das gleichfalls rosafarbene Tribromid erhält man bei der Reaktion von AmO₂ mit Aluminium und Brom bei 500° nach der Reaktionsfolge: $3 \text{AmO}_2 + 4 \text{AlBr}_3 \rightarrow 3 \text{AmBr}_3 + 2 \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2} \text{Br}_2$. Auf dem gleichen Wege erhält man das gelbe Trijodid, AmJ₃. Ein Sulfid Am₂S₃ entsteht beim Überleiten von Schwefelwasserstoff und Schwefel-Kohlenstoff über auf 1400° erhitztes AmO₂. Americiumhydroxyd fällt als fleischfarbenes Gel beim Behandeln von Lösungen der 3-wertigen Am-Salze mit Alkali aus. Mit H₂F₂ entsteht daraus in Gegenwart von Sauerstoff Americiumfluorid, AmF₃. Die Identität der Verbindungen wurde von W. H. Zachariasen durch die Isomorphie mit den entspr. Np- und Pu- bzw. La-Verbindungen erwiesen. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 416 [1951]). —J. (1261)

Neue komplexe Fluoride, KCrOF₄, AgCrOF₄ und KMnF₅, wurden von A. G. Sharpe und A. A. Woolf hergestellt. Durch Einwirkung von Bromtrifluorid auf K- und Ag-Dichromat entstehen beim Erhitzen im Vakuum unter O₂-Entwicklung die hellvioletten Verbindungen K- und Ag-Tetrafluor-oxychromat mit 5-wertigem Chrom. Sie werden durch Wasser sofort unter Bildung von 3- und 6-wertigem Cr hydrolysiert. KMnO₄ reagiert bei Raumtemperatur im Vakuum heftig mit BrF₃ unter Bildung des rötlich gefärbten K-Pentafluormanganits, das 4-wertiges Mn enthält und durch Wasser zu MnO₂-Hydraten hydrolysiert wird. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 798). —Ma. (1281)

Die partielle Hydrolyse von Silicium-tetrachlorid durch Einrühren von gemessenen Wassermengen in ein auf –78° abgekühltes Äther-Silicium-tetrachlorid-Gemisch führten W. C. Schumb und A. J. Stevens aus. Zunächst entsteht aus Äther und Wasser mit abgespaltener Salzsäure ein Oxoniumsalz $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{HCl}$, das mit dem Siliciumtetrachlorid nach



weiterreagiert. Trichlorsilanol bildet dann mit Siliciumtetrachlorid oder bereits gebildeten Oxychloriden höhere Kondensationsprodukte, von denen isoliert wurden:

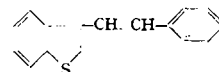
Verbindung	Kp/15 mm	Verbindung	Kp/15 mm
Si ₂ O Cl ₆	34,5°	Si ₅ O ₄ Cl ₁₂	140°
Si ₃ O ₂ Cl ₈	80,5°	Si ₆ O ₅ Cl ₁₄	166/67°
Si ₄ O ₃ Cl ₁₀	114,7°	Si ₇ O ₆ Cl ₁₆	187/88°

Cyclische Produkte wurden nicht gefunden. Die Ausbeute an Si₂OCl₆ steigt bei sinkendem Molverhältnis Äther : Wasser, vermutlich wegen der Bildung des doppelten Oxoniumsalzes $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 3178 [1950]). —J. (1249)

¹⁾ S. Z. Naturforsch. 1, 208 [1946].

Chlorfluor-silane erhält R. V. Lindsey jr. in guten Ausbeuten beim Durchleiten eines Gemisches von SiF₄ und SiCl₄ durch ein mit Ton-scherben gefülltes Quarz-Rohr bei 800°. Hauptprodukt ist Dichlor-difluorsilan (Kp. –33 – –31°). Dies reagiert rasch mit n-Propyl-magnesiumbromid. Es entsteht in der Hauptsache Dipropyl-difluor-silan (Kp 111/113°) neben Dipropyl-chlorfluor-silan (Kp 140/44°). Aus Dichlorfluor-silan und n-Butyl-alkohol erhält man Dibutoxy-difluor-silan (Kp_{13mm} 58/59°) und Tributoxy-fluor-silan (Kp_{13mm} 113/14°). Beim Umsetzen mit Mercaptanen, einer Reaktion, die diese Verbindungen leicht eingehen, entsteht die neuartige Klasse der Thiofluorsilane, z. B. mit Natrium-äthylmercaptan Bis-(äthylthio)-difluorsilan (Kp 163/64°) und Tris-(äthylthio)-fluorsilan (Kp₁₆ 114/15°). Die Thiofluorsilane werden leicht hydrolysiert; dabei wird Mercaptan zurückgebildet. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 371 [1951]). —J. (1262)

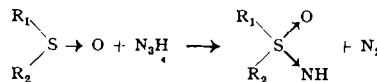
Thionaphthen Analoga des Stilbens, die großes biologisches Interesse besitzen, wurden von Ng. Ph. Buu Hoi und Ng. Hoan aus dem 3-Formylthionaphthen, welches aus Thionaphthen über das 3-Chloromethylthionaphthen herstellbar ist, gewonnen. Das 3-Formylthionaphthen wurde mit Benzylmagnesiumchlorid umgesetzt und der resultierende sek. Alkohol zum 3-Styrylthionaphthen, Kp/13 mm = 238–242° dehydratisiert:



Schwach gelbes, zähes Öl, das mit Schwefelsäure eine dunkelgrüne Färbung ergibt. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 251). —C. (1253)

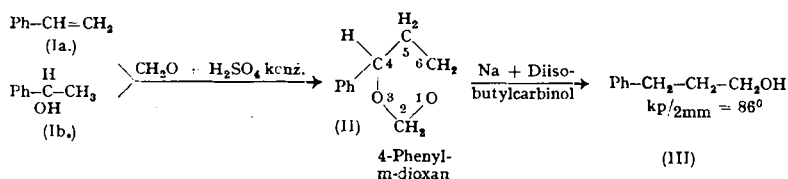
Langkettige p-Toluol-sulfonate als Alkylierungsmittel sind ebenso brauchbar wie die entspr. kurzkettigen Verbindungen, wie D. A. Shirley und W. H. Reedy mitteilen. Phenol, Nitrophenole, p-Chlorphenol, Kresol und die Naphthole wurden in 50–70proz. Ausbeute mit n-Octadeyl-p-toluolsulfonsäure alkyliert. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 458 [1951]). —J. (1269)

Sulfoximine, Verbindungen mit der Gruppierung -S(O)(NH)-, entstehen nach Untersuchungen von L. Reiners und Mitarbeitern bei der Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure mit Thioäthersulfoxiden in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator. Diese Reaktion verläuft ähnlich der Schmidtschen, nur, daß nach der Addition der NH-Gruppe keine Umlagerung eintritt. Die optimale Temperatur liegt zwischen 35 und 50°.



Die Sulfoximine ähneln in ihren physikalischen Eigenschaften den entspr. Sulfoxiden. Sie sind recht stabil und naturgemäß etwas basischer. Die Oxydation führt zu den Sulfonen. Dargestellt wurden Diamyl- (Fp 56/57°), Diphenyl- (Fp 97/98°), Methyl-p-toluy- (Fp 66/68°), Methyl-p-aminophenyl- (Fp 120/22°) und Methyl-p-nitrophenyl-sulfoximin (Fp 139/41°). Pharmakologisch sind diese alle unwirksam. Das einzige Sulfoximin, das krampfauslösende Eigenschaften besitzt, ist das des L-Methionin-sulfoxids, das aus agensiertem mit NCl₃ gebleichtem Mehl isoliert wurde¹⁾. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 459 [1951]). —J. (1272)

Aryl-aliphatische Alkohole sind in ausgezeichneter Ausbeute aus Arylalkenen zugänglich, fand M. G. J. Beets. Arylalkene (Ia) reagieren mit CH₂O in Gegenwart von Säure und ergeben die cyclischen Formaldehydacetale der 1,3-Diole (II), die als Derivate des m-Dioxans aufgefaßt werden²⁾ können. Dieselben werden nach Bouveault-Blanc zu Alkoholen hydriert (III). An Stelle der Arylalkene (Ia) können auch Arylcarbinole (Ib), die unter den Reaktionsbedingungen in die Aryl-alkene übergehen, als Ausgangsmaterial verwendet werden:



Die Ausbeute beträgt 89,3% d. Th. (Rec. trav. chim. 70, 20 [1951]). —C. (1252)

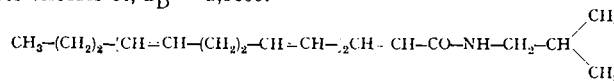
Wasser katalysiert die Alkylierungen mit Bortrifluorid. So fanden R. L. Burwell jr. und L. M. Elkin, daß Mischungen von BF₃ und s-Butyl-methyläther in Benzol erst nach Zugabe von ca. 1 Mol-% Wasser reagieren; dabei entsteht dann das s-Butyl-Benzol. Das BF₃ koordiniert

sich mit dem Äther zu Dieser Komplex ist für sich bei

¹⁾ Vgl. die Ztschr. 62, 296, 440 [1950].

²⁾ H. J. Prins, Chem. Weekblad 14, 932 [1917]; 16, 1072, 1510 [1910].

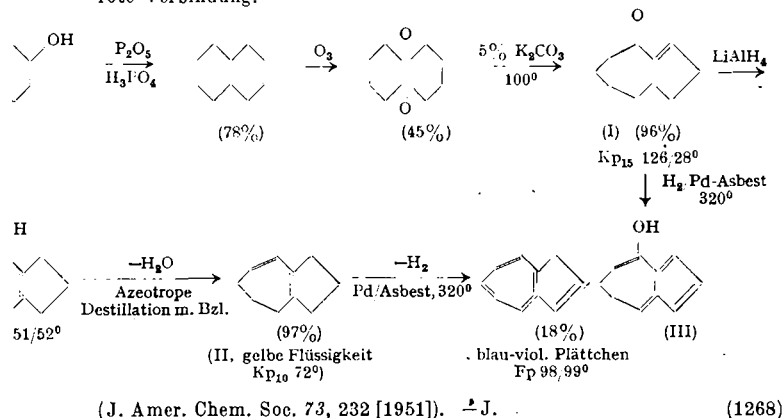
Öctadeca-pentaen-carbonsäure-N-isobutylamids. Scabrin ist ein hellgelbes viscoses Öl, $n_D^{25} = 1,5685$.



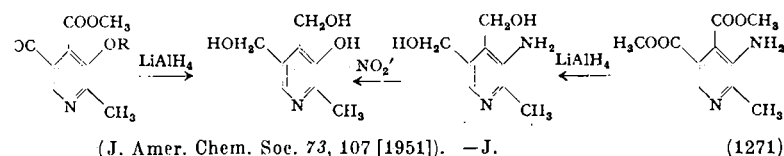
Die Gattung *Helopsis* enthält noch weitere insektizide flüssige und kristalline Stoffe, deren Struktur noch unvollkommen bekannt ist. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 100 [1951]). — J. (1270)

Über die Ein-Quanten-Reaktion und den Kreis-Prozeß der Energie bei der Photosynthese¹⁾ berichten D. Burk und O. Warburg. Die Lichtreaktion ist eine Einquanten-Reaktion. Die zur Photosynthese notwendige Energie beträgt 110000 cal. Damit diese Energie erhalten wird, ist mit der Lichtreaktion die energieliefernde Dunkelreaktion verbunden. Diese liefert etwa 70000 cal; die fehlenden 40000 cal werden durch das aufgenommene Licht zugeführt. Eine Besonderheit dieser wichtigen biologischen Reaktion ist, daß dieselbe Substanz, die bei der Lichtreaktion gewonnen wird, bei der Dunkelreaktion verbrannt wird, um die bei der Lichtreaktion fehlende Energie zu liefern. Der größere Teil des Lichtgewinnes wird also bei der Dunkelreaktion wieder verbraucht. Bleibender photosynthetischer Gewinn ist nur die Substanz aus der Differenz zwischen Lichtgewinn und Dunkelverbrauch. Aus thermodynamischen Gründen kann dieser Gewinn nur ca. $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{5}$ der im Licht gewonnenen Substanz sein, d. h. es sind 3 bis 5, im Durchschnitt 4 Quanten notwendig, um ein Mol Kohlensäure zu binden oder ein Mol Sauerstoff zu entwickeln. Die früheren Messungen gaben also die Bilanz des Kreisprozesses. (Z. Naturforsch., 6b, 12 [1951]). — J. (1255)

Eine verbesserte Azulen-Synthese mit 5,8% Gesamt-Ausbeute in sechs Stufen geben *A. G. Anderson* und *J. A. Nelson* an. Ausgangsmaterial ist Dekahydro-2-naphthol; dies wird nach dem angegebenen Formelschema weiter umgesetzt (Ausbeuten jeder Stufe in Klammern). Neu sind die Verbindungen 1,2,3,4,5,6-Hexahydro-azulen (II) und das 4-Oxyazulen (III), das als erstes einer neuen Verbindungsklasse gefunden wurde. Dies erhält man durch katalytische Dehydrierung von (I); es ist eine instabile rote Verbindung.



Vitamin B₆ in 84% Ausbeute wurde von *R. E. Jones* und *E. C. Kornfeld* durch Reduktion von 2-Methyl-3-oxypyridin-4,5-dicarbonsäure-methylester, synthetisiert nach *Itiba* und *Emoto* (*Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* 38, 347 [1941]) und dessen O-Acetyl-Derivat mit Lithium-Aluminiumhydrid dargestellt. Bei der Reduktion des entspr. 3-Aminopyridin-dicarbonsäure-esters und nachfolgenden Oxydation der Amino-Gruppe mit salpetriger Säure wurden etwa 88% Ausbeute erzielt.



β -Amino-Isobuttersäure, (α -Methyl- β -alanin (I), eine neue natürliche Aminosäure, wurde im menschlichen Urin gefunden. Im Papierchromatogramm des Hydrolysats von Urin (Phenol/Kollidin-Lutidin) wandert sie mit dem Methionin-sulfoxyd („T-Fleck“). Die Substanz wurde nun von *H. R. Crumpler, C. E. Dent, H. Harris* und *R. G. Westall* in kristalliner linksdrehender Form isoliert, Fp 183/4°. Die Ausbeute betrug 300 mg aus 3 l Harn. Nach der Racemisierung mit 5n Alkali erwies sie sich identisch mit der von *Pollock* (*J. Amer. Chem. Soc.* 65, 1335 [1943]) synthetisierten β -Amino-isobuttersäure, Fp und Misch-Fp 177°. Wichtig ist der leichte Übergang der Säure unter Ammoniak-Abgabe in Methacrylsäure. Er eröffnet interessante Ausblicke für die Stellung der β -Amino-isobuttersäure in der Biosynthese. Die vermehrte Ausscheidung dieser Säure, die in geringen Mengen in jedem menschlichen Urin zu finden ist, scheint eine harmlose verhältnismäßig häufige Störung zu sein. Sie fand sich in 4,8% der untersuchten Personen, weder geschlechts- noch altersgebunden. (*Nature [London]* 167, 307 [1951]). — J. (1263)

Scabrin, das Insectizid aus den Wurzeln von *Heliopsis scabra* Dunal, wurde von M. Jacobson isoliert. Es ist das scharfsehmeckende Isobutylamid einer ungesättigten C_{18} -Säure, das für Fliegen giftiger ist als die Pyrethrine. Die Lage der Doppelbindungen konnte noch nicht festgelegt werden. Vermutlich handelt es sich um ein Gemisch der Isomeren des

Trigonellin, das Betain der N-Methyl-nicotinsäure, kann nach *R. G. Moores* und *D. M. Guringer* in Extrakten sehr genau durch Messung der U-V-Absorption nach Adsorption bestimmt werden. Trigonellin stellt etwa 5% der wasserlöslichen Bestandteile des gerösteten Kaffees und einen seiner Bitterstoffe dar. Beim Rösten gehen ca. 15% verloren. Als Adsorptionsmittel dient Superfiltrol (eine Mischung von Celit 545 und Filtrol im Verhältnis 2:1), eluiert wird mit verdünntem Ammoniak. Das Maximum der UV-Absorption liegt bei 264,5 m μ , ein Minimum bei 240 m μ . Reines Trigonellin absorbiert bei 325 m μ überhaupt nicht. Zur Bestimmung subtrahiert man deshalb die bei 264,5 und 325 m μ erhaltenen Extinktionen und berechnet auf die Extinktion einer 1proz. Lösung

$$E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 297. \quad (\text{Analyt. Chemistry } 23, 327/31 [1951]). \quad -J. \quad (1273)$$

264,5 m μ

Substituierte Malononitrile verlangsamen das Wachstum von Tumoren
bei der Maus, wie *E. M. Gal* und *D. M. Greenberg* mitteilen. *Hyden* und *Harlelius* (*Acta Psych. Neur. Suppl.* XLVIII [1948]) fanden, daß Malononitril eine spezifische beträchtliche Zunahme der Polynucleotide und des Eiweißes der Nervenzellen bei Tieren und Menschen verursacht. Wird das aktive Kohlenstoff-Atom des Malononitrils substituiert, führt dies zu weitergreifenden Wirkungen. Verbindungen der Grund-Struktur $\text{RCH}=\text{C}(\text{CN})_2$ verlangsamen das Wachstum der Tumorzellen bis zu 70%. Die wirksamsten Stoffe waren p-Nitrobenzal-malononitril mit 40–55% Wachstumshemmung und 5-Nitro-furanal-malononitril mit einer Wirkung von 70%. Die Verbindungen sind sehr giftig. Gaben von 200 bzw. 100 γ intraperitoneal täglich wurden jedoch von 25 gr-Mäusen vertragen. Verbindungen der Form $\text{RCH}(\text{CH}(\text{CN})_2)_2$ oder $\text{RN}=\text{N}-\text{CH}(\text{CN})_2$ waren wirkungslos. (*J. Amer. Chem. Soc.* 73, 502 [1951]). — J. (1260)

Ein Antigen-Polysaccharid aus Tuberculin isolierte *P. W. Kent*. Es enthält noch 8% Lipide, die mit Benzol aus alkalisch wäßriger Lösung entfernt werden können. Das entfettete Polysaccharid besitzt einen Drehwert von $[\alpha]_D = +183,5^\circ$ in Wasser und einen Precipitin-Titer von 1:200000, es enthält Stickstoff und zeigt den positiven Test für 2-Aminozucker. Die chromatographische Analyse des hydrolysierten Materials ergibt als Hauptprodukt Glukose und bestätigt die Anwesenheit von Glukosamin. Das Polysaccharid wurde methyliert, die Hydrolyse des methylierten Produktes ergab nahezu allein 3,4,6-Trimethylglukose und beweist hiermit, daß das Polysaccharid hauptsächlich aus Glukopyranose-Einheiten besteht, die in 1,2-Stellung gebunden sind. Das Molegewicht des Polysaccharids liegt in der Größenordnung von $4,9 \cdot 10^5$. (*J. Chem. Soc. [London] 1951, 364*). —C. (1251)

Bei der Bestimmung des Phosphors in Desoxypentose-Nukleinsäuren verwenden A. S. Jones, W. A. Lee und A. R. Peacocke zum Aufschluß der Verbindungen ein Gemisch bestehend aus konz. H_2SO_4 , CuSO_4 , KIHSO_4 und etwas gepulvertes Selen. Bei diesem Verfahren wird der Phosphor in 45 min vollständig freigemacht, während bei dem Verfahren von Allen (Biochemie. J. 34, 858 [1940]) mit 60proz. Perchlorsäure als Aufschlußmittel 7 Stunden erforderlich sind. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 623). —C. (1254)

Netropin, ein Antibiotikum aus den Kultur-Filtraten von *Streptomyces netropis* wurde von A. C. Finlay und Mitarbeitern isoliert. Es besitzt die Summenformel $C_{32}H_{48}N_{18}O_4$, gibt ein hygroskopisches Mono-chlorhydrat, Fp 168/72°, ein schwerlösliches Sulfat, Fp 224/25° und ein Pikrat. Die Struktur läßt sich aus den bisher bei der alkalischen Hydrolyse erhaltenen sauren Spaltprodukten nicht erschließen. Die Wirksamkeit ist für Bakterien der Coli-Aerogenes- und der Paratyphus-Gruppe mit 3–10 γ/ml angegeben. Die Toxizität ist oral äußerst gering, intravenös beträgt die DL_{50} 17 mg/kg Maus. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 341 [1951]). — J. (1267)

Di-tert.-Amylhydrochlorin, ein weißes Pulver mit dem spez. Gewicht 1,05 bei 25° C und einem Fp von 165° C, das leicht in Aceton, etwas schwerer in Äthylacetat löslich ist, wird in kleinen Mengen von der Monsanto Chemical Co (USA) hergestellt. Es reagiert sehr schwach sauer, das Na-Salz kann durch Reaktion mit metall. Na in flüss. NH_3 erhalten werden. Der Ring läßt sich chlorieren und bromieren. (Ind. Engng. Chem. 43, Febr. 1951, 30 A). —Bo. (1229)

Dichloroacetaldehyd wird neuerdings von der Westvaco Chemical Div., New York, hergestellt. Die farblose, mit Wasser, Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff völlig mischbare Verbindung polymerisiert leicht zu einer weißlichen Substanz. Ihr Kp beträgt 88°, Fp -50°, das spez. Gewicht 1.436. Der leichten und verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten halber wird Dichloroacetaldehyd für die verschiedensten Synthesen brauchbar sein. (Chem. Engng. News 29, 422 [1951]). —Bo. (1250)

1) Zu diesem Thema erscheint in Kürze ein ausführliches Autoreferat des Vortrages von O. Warburg anlässlich der Tagung der Dtsch. Bunsenges. 1951.