

erklärt werden. Wahrscheinlich wird unter der Einwirkung der elektrostatischen Oberflächenkräfte der Füllstoffpartikel eine Vernetzung der Kautschukmoleküle durch C-C-Bindungen herbeigeführt.

G. FROMANDI, Leverkusen: *Anwendungstechnische Versuche zur Charakterisierung des aktiven Verhaltens von Füllstoffen im Kautschuk.*

In einer Untersuchungsreihe wurde der gesamte Komplex der Füllstoffaktivität vom anwendungstechnischen Standpunkt aus betrachtet. Dabei wurde insbes. das System Kautschuk/Füllstoff bei höheren Temperaturen und unter weitgehender Variation der Füllstoffdosierungen abgewandelt und das thermische, plastische, physikalisch-chemische („Bound Rubber“) und mechanisch-technologische Verhalten der Vormischungen, der fertigen Mischungen und der entspr. Vulkanisate geprüft. Als Ergebnis wird festgestellt, daß es bis jetzt ein einzelnes Kriterium für die Beurteilung der Aktivität eines Füllstoffs nicht gibt; es ist vielmehr erforderlich, für die Klassifizierung eines Füllstoffs das gesamte Eigenschaftsbild seiner Rohmischung und seiner Vulkanisate heranzuziehen.

H. D. KRUG, Hannover: *Neuere Untersuchungsmethoden für Kautschukfüllstoff-Gemische.*

Die Gelbindung, d. h. die Bildung von unlöslichen Füllstoff-Kautschuk-Komplexen wird in Abhängigkeit von der Füllstoffmenge, der Mischungsmethode und der Mischungstemperatur untersucht. Die Aktivität eines Füllstoffs kann durch zwei besondere Methoden bestimmt werden, 1) durch eine speziell ausgearbeitete Prüfung der Plastizität der Füllstoff-Kautschuk-Mischung mit dem Deformationsgerät (Defo-Härte), 2) durch die Messung des relativen dielektrischen Verlustwinkels. Die Anwendung dieser Methoden auf Füllstoffkautschuk-Mischungen gestattet es, aktive Füllstoffe in ein einheitliches Schema einzurichten.

H. FREDENHAGEN, Düsseldorf: *Die Aktivität heller Füllstoffe.*

Die Aktivität eines Füllstoffs ist schwer zu messen, weil das Ergebnis der Messung von der gewählten Maßgröße abhängt. Zur Bestimmung der Aktivität müssen Zahl und Festigkeit der Bindungen zwischen Kautschuk und Füllstoff bestimmt werden, was sich aber nur schwierig durchführen läßt. Aus den Klopft- und Sedimentvolumen von Füllstoffen und den Ergebnissen der gummitechnischen Prüfung von Kautschukmischungen mit gleichen Füllstoffvolumen ergibt sich ein behelfsmäßiger Vergleich, der zur Charakterisierung und Aktivitätsbestimmung der Füllstoffe dienen kann.

A. BOETTCHER, Kalscheuren: *Beziehungen zwischen Füllstoff-Aktivität und Vulkanisation.*

Die Bestimmung der Plastizität von Mischungen aus Naturkautschuk oder Neopren mit Füllstoffen, wie Calciumsilicat, kolloide Kieselsäure und Ruß ergab, daß mit den Füllstoffen, welche die Plastizität der Kautschuk-Füllstoff-Mischung stark erniedrigen, gleichzeitig auch eine erhöhte Dosierung an Schwefel und Beschleuniger notwendig ist, um optimale mechanische Prüfwerke der Vulkanisate zu erhalten. Diese Beziehung gilt für einige weiße Füllstoffe wie auch für gewisse Rüsse und kann durch die unterschiedliche Fähigkeit dieser Füllstoffe, den unlöslichen Bound Rubber zu bilden, erklärt werden.

J. KRUSE, Hamburg: *Über die Beeinflussung von Kautschuk und Füllstoff bei der Deformation eines Vulkanisates.*

Großteilige Füllstoffe sind die Ursache für die Bildung von Vakuolen beim Dehnen von Füllstoff-Kautschuk-Mischungen. Aus spannungsoptischen Untersuchungen an grob- und feinteiligen Füllstoffen ergibt sich, daß in Kautschukmischungen mit feinteiligen Füllstoffen die Spannungsfiguren nicht etwa geometrisch verkleinert erscheinen, sondern eine völlig andere Gestalt annehmen. Durch eine quantitative spannungsoptische Analyse kann die Kraft berechnet werden, die an der Oberfläche der Füllstoffe angreift. Ferner führt die Methode zum Ergebnis, daß der Vernetzungsgrad des Kautschuks durch feinteilige Füllstoffe erhöht wird. Es besteht eine Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Füllstoff. Bei der Deformation von füllstoff-haltigen Vulkanisaten sind die

Bindungen zwischen Füllstoffteilchen und Kautschuk nicht starr, sondern es tritt bei jeder Dehnung ein mehr oder weniger stark behindertes Abgleiten des Kautschuks an der Oberfläche des Füllstoffteilchens ein. Die Versteifung von Vulkanisaten wird sowohl durch die Einwirkung des Füllstoffs auf den Kautschuk als auch durch die Erhöhung des Vernetzungsgrades von füllstoff-haltigem Kautschuk erklärt.

R. ECKER, Leverkusen: *Beitrag zur Methodik der Strukturfestigkeitsprüfung.*

Die Bestimmung der Strukturfestigkeit ist u. a. abhängig von der Prüfgeschwindigkeit, der Temperatur und besonders von der Vorbeanspruchung der Probe. Zwischen der Neigung verschiedener Kautschuke beim Dehnen in einen kristallinen Zustand überzugehen und der Strukturfestigkeit besteht ein Zusammenhang. Bei den meisten Methoden zur Bestimmung der Strukturfestigkeit geht infolge der hohen Verformbarkeit des Vulkanisates die angelegte Kraft in eine Zugbeanspruchung über, so daß häufig nur die Zerreißfestigkeit des durch den Einschnitt verringerten Querschnittes bestimmt wird.

W. KERN, München: *Eine Methode zur Bestimmung des Reibungskoeffizienten und des Abriebs.*

Auf dem Prinzip der Seilreibung über Rollen beruhend, wurde eine Methode zur Bestimmung des Reibungskoeffizienten und des Abriebs entwickelt, die es gestattet, beide Maßgrößen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, des Druckes, der Temperatur und der Reibungsunterlage zu bestimmen.

R. ECKER, Leverkusen: *Studien zur Prüfung der Rutschfestigkeit von Gummiqualitäten.*

Auf der sog. Karussellmethode beruhend wurde ein Prüfgerät entwickelt, mit dessen Hilfe die wichtigsten Faktoren zur Bestimmung der Rutschfestigkeit unter verschiedenen Bedingungen dynamisch festgestellt werden können. Die Reibungskoeffizienten von Naturkautschuk sind bei Raumtemperatur und trockner Bahn größer als die von Buna S. Mit steigender Feuchtigkeit und Temperatur tritt jedoch ein Abfall ein, während mit Buna S keine Abhängigkeit von der Feuchtigkeit und ein Abfall erst bei 70° C festgestellt wurde. Verschnitte aus Naturkautschuk und Buna S geben im Verhältnis 1:1 bei Zimmertemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen bessere Werte als Naturkautschuk oder Buna S allein.

P. KAINRADL und **F. HÄNDLER**, Traiskirchen: *Eigenschaften von Kautschukvulkanisaten und Cordfäden bei schneller Verformung.*

Das Verhalten von Kautschukvulkanisaten und Cordfäden wird bei Schwingungsbeanspruchungen durch den dynamischen Elastizitätsmodul und die dynamische Zähigkeit der Proben bestimmt. Für die Messung dieser Eigenschaften wird eine Näherungslösung unter Berücksichtigung des Temperaturanstiegs der Proben bei der Verformung benutzt und die Meßergebnisse mit denen von anderen Autoren verglichen.

H. ROELIG, Leverkusen: *Über die Bestimmung der Wechselfestigkeit schubbeanspruchter Weichgummi-Elemente und ihre Beziehung zur Energieaufnahme und Formgebung.*

Mit Hilfe einer neuen Maschine kann an zylindrischen Weichgummi-Metall-Proben die Schubwechselfestigkeit bei konstanter Belastung bestimmt werden. Es besteht eine eindeutige Abhängigkeit der Wechselfestigkeit von der Gestalt der Gummiprobe. Bei einem Vergleich von Naturkautschuk und Buna S zeigt es sich, daß ein Einfluß der Härte vorhanden ist. Aus Wechselfestigkeit und Schubmodul kann die spez. Energieaufnahme errechnet werden, die wie die Wechselfestigkeit und die Dämpfung ein wichtiges Kriterium für das dynamische Verhalten von Weichgummi ist.

H. MOHR, Krefeld: *Stand der Entwicklung im Kalanderbau.*

Sch. [VB 319]

Rundschau

Die Länge der Perioden des Perioden-Systems der Elemente errechnet M. V. Tomkejeff. Wenn jede Periode mit einem Edelgas endet, läßt sich die Zahl (L) der Elemente in einer Periode aus der Nummer der Periode (n) nach der Formel

$$L = \frac{(2n + 3 + (-1)^n)^2}{8}$$

berechnen. Diese Formel gibt gleichzeitig eine Beziehung zwischen n, der Zahl der Elektronenschalen im Atom und L, der Zahl der Elemente in der Periode, in der das Atom steht. (Nature [London] 167, 654 [1951]). — J.

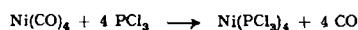
Kolloides Silber stellt G. Matsumura dar: 5 g fein pulverisiertes Magnesiumoxyd wird mit 5 ml 0.01 n Silbernitrat-Lösung durchgeknetet, die Masse getrocknet und dann im Graphit-Tiegel auf 1010° erhitzt. Bei dieser Temperatur wird Silbernitrat thermisch zu Silber zersetzt, das sich als feinste Silbertropfen im Magnesiumoxyd verteilt. Nach 30 min wird abgekühlt, das Reaktionsprodukt mit verdünnter Essigsäure behandelt und die Lösung filtriert. Es resultiert eine grau-rosa Lösung von Silber, das mit Spuren Magnesium verunreinigt ist. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 2375 [1951]). — J. (251)

Zur Bestimmung seltener und wertvoller Metalle (Scandium) ist 8-Oxy-Chinolin (Oxin) sehr geeignet, da die mit ihm gebildeten Niederschläge einen niedrigen Metallgehalt haben. Das Metall läßt sich leicht wiedergewinnen, wenn man das Oxinat in verd. Salzsäure löst und die organische Substanz mit Salpetersäure/Salzsäure zerstört. L. Pokras und P. M. Bernays empfehlen diese Methode zur Analyse von Scandium-Lösungen von 0.04 bis 0.6 M Sc-Gehalt. Der Niederschlag hat die Formel $\text{Sc}(\text{Oxin})_3 \cdot \text{Oxin}$ mit 7,24% Sc. Andere Metalle müssen vorher entfernt werden. (Analyt. Chemistry 23, 757 [1951]). — J. (183)

Zur Deutung der Solvatochromie führen R. Suhrmann und H. H. Perkampus das Verhalten des 1,2,4-Trimethyl-3-oxyphenazins in verschiedenen Lösungsmitteln an: die langwellige Bande bei 19000 cm^{-1} zeigt für den Extinktionskoeffizienten ϵ in Eisessig (dunkelrote Lösung) den 20-fachen Wert wie in Essigsäure-äthylester (hellgelb). Die Vermutung, daß der Effekt durch H-Brücken-Bindung vom O-Atom des Farbstoffs zu Lösungsmittelmolekülen gedeutet werden kann, wird durch Messung der Fluoreszenz bestätigt (Spektrale Lage ebenfalls bei 19000 cm^{-1}). Die Fluoreszenz ist umso schwächer, je größer ϵ , je stärker also die H-Brücken-Bildung, welche die Anregungsenergie der Farbstoff-

Molekülen schwächt. Dementsprechend steigt die Fluoreszenz bei Alkoholen mit zunehmender Kettenlänge und abnehmender Assoziation. Auch Mischassoziation macht sich stark bemerkbar, in H₂O/Methanol (1:24 Mole¹) ist die Fluoreszenz gegenüber der in reiner Methanol-Lösung um 40% verringert. (Naturwiss. 38, 382 [1951]). — W. (250)

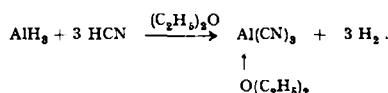
Tetrakis-chlorophosphin-nickel, [Ni(PCl₃)₄], ist dem Nickel-tetracarbonyl analog aufgebaut, da die dreiwertigen Phosphor-Verbindungen ein Elektronenpaar für die Bildung kovalenter Bindungen besitzen. J. W. Irwine jr. und G. Wilkinson stellen diese Verbindung durch Einleiten von Nickel-tetracarbonyl in Phosphortrichlorid dar. Dabei wird Kohlenoxyd nach der Gleichung:



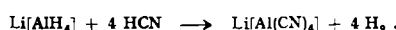
entbunden. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Phosphortrichlorids kristallisiert die Verbindung in blaßgelben Nadeln aus, die Thermochromie zeigen. Tetrakis-chlorophosphin-nickel kann aus Petroläther umkristallisiert werden. Es ist bis 120° beständig, zersetzt sich bei höherer Temperatur in Nickel(II)-chlorid und polymeres Phosphordichlorid (PCl₂)_x. Durch Alkali wird es rasch zersetzt. Die magnetische Suszeptibilität zeigt die vollständige Auffüllung der Nickel-d-Schale, die Abwesenheit von unpaaren Elektronen und damit das Vorliegen von nullwertigem Nickel, wie im Carbonyl. Durch Reaktion mit Phosphortribromid entsteht Tetrakis-bromophosphin-nickel, das bei der Reaktion von PBr₃ mit Ni(CO)₄ nicht erhalten werden konnte. Analog gebaute Verbindungen entstehen aus Nickel-tetra- und Eisen-penta-carbonyl mit den niederen Halogeniden von Antimon und Phosphor, während Nickelcarbonyl mit Arsen-trichlorid zwar unter Freisetzung von Kohlenoxyd reagiert, ohne daß jedoch die entstandenen Produkte gefaßt werden konnten. (Science [New York] 113, 742 [1951]). — J. (212)

Zur quantitativen Trennung kleiner Eisen(III)-Salz-Mengen vom Aluminium verwenden H. Teicher und L. Gordon Austauscher-Harze. Eisen wird als negativ geladener Rhodanid-Komplex durch stark basische Anionenaustauscher, z. B. Amberlite IRA 400 A (Cl-Form), entfernt. Man kann so 1–2 mg Eisen aus dem bis zu 80-fachen Überschuß Aluminium entfernen, so daß dessen gravimetrische Bestimmung durch Fällen als Al(OH)₃ nicht gestört wird. Auch die kolorimetrische Bestimmung von Al-Spuren wird dadurch ermöglicht. Zu der Lösung wird das gleiche Volumen 3,0 m Ammonrhodanid-Lösung zugefügt, der pH-Wert auf 1,0 eingestellt und die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 8–10 ml/min durch die Austauscher-Kolonne gegeben. Es wird 20 mal mit 10 ml-Portionen 0,3 m Ammonrhodanid-Lösung nachgewaschen und in den vereinigten Eluaten das Aluminium bestimmt. (Anal. Chemistry 23, 930 [1951]). — J. (225)

Aluminium-tricyanid bildet sich, wie G. Wittig und H. Bille fanden, bei der Einwirkung von Blausäure auf eine Lösung von Aluminium-hydrid in Äther nach

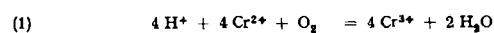


Es kristallisiert mit einem Mol Äther, der die Oktett-Lücke am Metall auffüllt. Feuchtigkeit und Sauerstoff zersetzen die Verbindung. Wird Blausäure mit Lithium-aluminumhydrid umgesetzt, entsteht unter Entbindung der theoretischen Menge Wasserstoff Lithium-aluminum-tetracyanid:

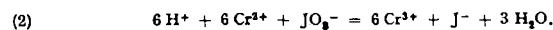


Das Komplexsalz ist farblos, amorph und in Äther unlöslich. Es zerstellt sich, auch bei Feuchtigkeits- und Sauerstoff-Ausschluß. In Wasser zerfällt es in Al(OH)₃, LiCN und HCN. (Z. Naturforschg. 6b, 226 [1951]). — J. (211)

Zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Wasser empfehlen H. W. Stone und R. L. Eichelberger die Titration mit eingestellten sauren Chrom(II)-salz-Lösungen, die mit Sauerstoff nach der Gleichung



reagieren. Der Verbrauch wird indirekt jodometrisch bestimmt nach:



Als Reagens wird eine etwa 0,008 molare Lösung von Chrom(III)-chlorid-hexahydrat in verdünnter Salzsäure verwendet, die in einem Reduktionsreduziert wird. Unter Kohlendioxyd-Atmosphäre wird überschüssige Chrom-Lösung mit der Probe gemischt, ein kleiner Überschuß eingestellter Jodat-Lösung (0,6 g Kaliumjodat in ca. 300 ml Sauerstoff-freiem Wasser) und ein Kristall Kaliumjodid zugegeben und in der Kälte nach Zusatz von Stärke zum Farbumschlag blau → grün titriert. Eine Titration dauert etwa 4 bis 5 min, eine Serie von 4 Bestimmungen, wie sie für genaue Wasser-Analysen erforderlich ist, kann in 20 min ausgeführt werden, also wesentlich rascher, als nach der üblichen Winklerschen Methode. Der Fehler überschreitet 0,2% nicht. Stören kann das Nitrit-Ion. In solchen Fällen müssen Parallel-Bestimmungen mit der ausgekochten sauerstoff-freien Probe ausgeführt werden. (Analyst. Chemistry 23, 868 [1951]). — J. (224)

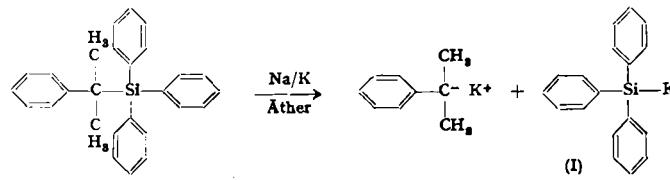
¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 379 [1951].

Als Adsorptions-Indikatoren bei der Argentometrie verwenden F. Sierra und J. Hernández Cañafante die merchinoiden Derivate, die bei der Oxydation von Benzidin, Tolidin oder o-Dianisidin mit Eisen(III)-Salz erhalten werden. Diese Indikatoren sind, im Gegensatz zum Phenosafranin, das meist zu dem Zweck benutzt wird, verhältnismäßig unempfindlich gegen höhere Konzentrationen Salpetersäure. Diese richtet sich nach der Menge des vorliegenden Halogens: in n/10 Lösungen sind bis zu 10% HNO₃ zulässig, bei n/200-Lösungen soll die Menge 1 ml n-Salpetersäure nicht übersteigen. Die Indikatoren werden als 1 proz. alkoholische Lösung, der 1% Eisessig zugesetzt werden, verwendet. Man gibt zu der Probe 5 Tropfen Indikator-Lösung und 0,5 ml 4 proz. Fe(III)-Salz-Lösung. Am Endpunkt wird die Probe ganz klar und der Niederschlag ballt sich völlig zusammen. Die Farbtöne sind aus der Tabelle ersichtlich:

Indikator	Lösung	Niederschlag
Fe(III)-benzidin	blau	rosa
Fe(III)-tolidin	gelb	grau-blau
Fe(III)-o-dianisidin	rot	blau

Die belegten Fehler liegen weit unter der zulässigen Grenze von ± 0,2%, auch bei den niedrigen Konzentrationen, wenn die genannten Säure-Mengen eingehalten werden. Mit diesen Indikatoren läßt sich eine sehr genaue Titration auch noch mit solchen Halogen-Gehalten ausführen, bei denen die anderen visuellen Methoden versagen. (An. Fis. Quim., 47B, 438 [1951]). — J. (176)

Triphenyl-silyl-kalium (I) wurde von R. A. Benkeser und R. G. Serson durch Spaltung von Phenyl-isopropyl-triphenyl-silan (Fp. 120°) mit einer Natrium-Kalium-Legierung 1:5 in Äther dargestellt. Das Ausgangsmaterial erhält man durch Umsetzen von Phenyl-isopropylkalium mit Triphenyl-chlorsilan; als Nebenprodukt entsteht dabei α-p-bis-(Triphenyl-silyl)-cumen. Triphenylsilyl-kalium kuppelt mit Trimethyl-chlorsilan zu Triphenyl-trimethyl-silan, Fp 101/03°, mit Triäthyl-chlorsilan zu Triphenyl-triäthyl-silan, Fp 93°, und mit Chlorbenzol zu Tetraphenyl-silan, Fp 228/30°. Mit Chlorwasserstoff entsteht Triphenylsilan, Fp 40°. Weiter kann Triphenylsilyl-kalium mit Kohlendioxyd zu einer unbeständigen Verbindung carboxyliert werden, vermutlich Triphenylsilan-carbonsäure, die leicht Kohlenoxyd abspaltet und Triphenylsilanol bildet, Fp 149/50°.



(J. Amer. Chem. Soc. 73, 1427 [1951]). — J. (196)

Ultraschall-Geschwindigkeits-Messungen zur Untersuchung von Hochpolymeren heranzuziehen, haben G. Natta und M. Baccaredda vorgeschlagen. Fast allgemein wird die Ultraschallgeschwindigkeit in Hochpolymeren im geschmolzenen oder gelösten Zustand mit wachsendem Molekulargewicht erhöht, was man zur Kontrolle des Polymerisationszustandes benutzen kann. Man kann die Geschwindigkeit nach der Formel

$$u_{\text{ber.}} = \left(\frac{\sum n \cdot R \cdot \rho}{\sum n \cdot m} \right)^3 \quad \begin{array}{l} n = \text{Zahl der Radikale} \\ R = \text{Radikalbeitrag zur Geschwindigkeit} \\ g = \text{Dichte des Polymeren} \\ m = \text{Molgewicht des (radikalalen) Grundbausteins.} \end{array}$$

berechnen. Während dieser berechnete mit dem gemessenen Wert der US-Geschwindigkeit bei Hochpolymeren mit unverzweigten Grundmolekülen (z. B. bei Nylon oder Polyäthylenoxyd) übereinstimmt, zeigen sich bei einer großen Zahl hochpolymerer Stoffe mit verzweigter Struktur beachtliche Unterschiede, die sich im sog. „Formfaktor“ $f = \frac{u_{\text{exp.}}}{u_{\text{ber.}}}$ erkennen lassen. f kann als Charakteristikum gelten; Formfaktoren einiger Hochpolymeren:

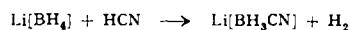
	f	f	
Polyäthylen ICI	1,02	Butylgummi	0,65
Polyäthylenoxyd	1,03	Polystyrol	0,82
Nylon 6,6	1,00	Polyisobutylen B 6	0,79
Naturgummi	0,90	Polyvinylisobutyläther	0,78
Naturgummi gereinigt	0,85	Polymethylakrylat	0,89
Buna 32	0,82	Polymethylmetakrylat	0,63

(Kolloid-Z. 120, 190/198 [1951]). — W. (1233)

Eine einfache Darstellungsmethode für Lithium-borhydrid, LiBH₄, geben G. Wittig und P. Hornberger an. Bei der Einwirkung von Lithiumhydrid auf Borfluorid-ätherat entsteht Diboran, das im gleichen Gang mit weiterem Lithiumhydrid das komplexe Salz ergibt: 4 LiH + BF₃ = Li[BH₄] + 3 LiF. Damit das flüchtige Diboran nicht entweicht, wird im Autoklaven gearbeitet: Borfluorid-ätherat wird in absolutem Äther mit überschüssigem Lithiumhydrid im Autoklaven mehrere Stunden auf 120–130° erhitzt. Man erhält das Li[BH₄] nach dem Umkristallisieren aus Äther in 90% Ausbeute. Es enthält 1 Mol Kristall-äther, von dem es im Vakuum bei 33° befreit werden kann, Fp 278/290°. (Z. Naturforschg. 6b, 225 [1951]). — J. (209)

Lithium-monocyanato-borhydrid stellten G. Wittig und P. Raff durch Einwirken von wasserfreier Blausäure auf Lithium-borhydrid in ätherischer Lösung. Dabei vereinigen sich das Proton der Säure mit einem anionischen Wasserstoff des Li[BH₄] zu Wasserstoff, der entweicht. Auch

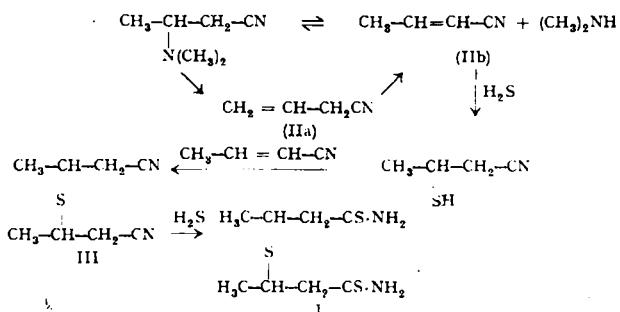
beim Erhitzen mit überschüssigem Cyanwasserstoff auf 100° bleibt die Reaktion bei der Stufe der Mono-cyano-Verbindung stehen.



Die Cyan-Gruppe wirkt offenbar der Beweglichkeit des anionischen Wasserstoffs im Komplex entgegen, wie ja auch im Acetonitril CH_3-CN der Wasserstoff als Proton beweglicher wird. Lithium-monocyanoborhydrid ist in wässriger Lösung, auch beim Ansäuern deshalb sehr stabil. Es kristallisiert aus Dioxan mit 2 Mol Lösungsmittel. Die Versuche wurden unternommen, um die theoretisch interessante Verbindung Lithium-tetracyano-bor, $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$, dessen Elektronenschale am Bor dem Neon entsprechen müßte, darzustellen. Bei den Cyan-Komplexen der Übergangselemente beruht die Stabilität bekanntlich auf dem edelgas-artigen Schalen-Aufbau und der Durchdringung. (Z. Naturforschg. 6b, 225 [1951]). — J. (210)

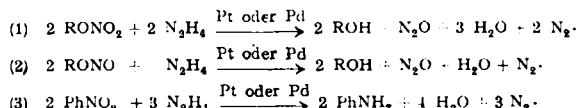
Radioaktiver Wasserstoff (Tritium) läßt sich als Tritiobutan im Geiger-Zählrohr messen, da dieses ein ideales Zählgas ist und leicht hergestellt werden kann. J. F. Glascott setzt frisch bereitetes trockenes n-Butylmagnesiumbromid in einem zugeschmolzenen Rohr bei 120–130° mit dem radioaktiven Wasser um. Tritiobutan entsteht nahezu quantitativ. Es wird in das Zählrohr einkondensiert, notfalls verdünnt, da zur Messung in dem verwendeten Instrument 12 ml Gas notwendig sind, die aus 10 mg Wasser erhalten werden. Das ist aber auch die Menge, die bei der Verbrennung biologischen Materials gewöhnlich erhalten werden kann. Die Bestimmungsfehler sind gering und bewegen sich in den zulässigen Grenzen. (Nature [London] 168, 121 [1951]). — J. (215)

Schwefelwasserstoff reagiert mit ungesättigten Nitrilen und Säuren, wie R. Dalbon berichtet. Mit Allylcyanid oder Crotono-nitril entsteht bei Gegenwart von Di- oder Triäthylamin β,β' -Thio-di-thio-butyratid (I). Die gleiche Substanz entsteht auch bei der Reaktion mit β -Diäthylaminobutyronitril, das vermutlich zuerst in Allylcyanid (IIa) und Diäthylamin zerfällt. Die weitere Reaktion führt über die Allyl-Umlagerung zum resonanz-stabilisierten Crotono-nitril (IIb) und nach Anlagerung von Schwefelwasserstoff an dieses zum Thio-dithio-butyratid (III), $\text{Fp } 169^\circ$, weiter:



β -Diäthylamino-propionitril und Acrylnitril geben mit Schwefelwasserstoff das gleiche Produkt: β,β' -Thio-di-thiopropionamid, $\text{Fp } 95^\circ$. Crotonsäure und Vinylsäure ergaben unter den gleichen Bedingungen β -Mercapto-buttersäure, $\text{Kp}/0.15 \text{ mm } 70^\circ$, während Acrylsäure dementsprechend Schwefelwasserstoff zur β -Mercapto-propionsäure addiert, $\text{Kp}/0.2 \text{ mm } 65^\circ$. (Acta Chem. Scand. 5, 690 [1951]). — J. (264)

Katalytische Reduktion von Salpetersäure- und Salpetrigsäure-estern mit Hydrazin führt nach L. P. Kuhn schnell und quantitativ zu den entspr. Alkoholen; Nitro-Verbindungen werden zu Aminen reduziert, nach den Gleichungen:



Wird an Stelle von Hydrazin mit Methylhydrazin gearbeitet, entsteht als dessen Oxydationsprodukt zusätzlich Methan und Äthan. Das Oxydans wird in Methanol gelöst, Platin/Kohle-Katalysator hinzugegeben und unter Stickstoff eine 4 molare Lösung von Hydrazin-hydrat in Methanol zugetropft. Die Reduktions-Lösung wird aus dem kühlichen 85 proz. Hydrazinhydrat durch Lösen in der dreifachen Menge Methanol hergestellt. Die Reduktion läßt sich an der Gasentwicklung vorfolgen. An Stelle von Platin läßt sich mit gleichem Ergebnis Palladium verwenden. m-Dinitro-benzol wird in 75% Ausbeute zu m-Nitro-anilin reduziert. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 1510 [1951]). — J. (256)

2-Oxy-3-naphthoesäure-hydrazid, ein Reagens auf Ketone, das für den histochemischen Nachweis von aktiven Carbonyl-Gruppen sehr geeignet ist, stellen die Dajac-Laboratories her. Das mit den Carbonyl-Verbindungen entstehende Naphtholhydrazone kann im Gewebe oder in einzelnen Zellen mit einem Diazonium-Salz zu einem gut erkennbaren unlöslichen Farbstoff gekuppelt werden. Solche Ketone sind z. B. die Ketosteroide der Nebennieren-Rinde, der Ovarien, Testes und der Placenta. Ketone können auf dieselbe Weise mit dem Reagens auch in Gewebsflüssigkeiten quantitativ kolorimetrisch bestimmt werden. (Analyst. Chemistry 23, 30 A [1951]). — J. (223)

Neue Reagenzien zur Charakterisierung organischer Verbindungen geben R. W. Bost und Mitarbb. an. N-(β -aminoäthyl)-Morpholin (I), $\text{Kp. } 202^\circ$, das im Handel erhältlich ist, ist zur Identifizierung von aliphatischen und aromatischen Estern gut geeignet. Die endständige Amino-Gruppe macht den Morphin-Kern basisch genug, um mit Estern die entspr. Morpholide zu bilden, und, falls diese flüssig sind, können sie am tertären Stickstoff mit Methyljodid leicht quaternisiert werden. Dadurch wird in Zweifelsfällen noch eine weitere Erkennungsmöglichkeit gegeben. Die Schmelzpunkte der Morpholide mit aliphatischen Monocarbonsäure-estern liegen unter 100°, die der Dicarbonsäure-ester und der Ester aromatischer Säuren zwischen 100 und 200°, mit genügenden Intervallen, um sie zu unterscheiden. Zur Charakterisierung organischer Halogen-Verbindungen dienen die 2,4-Dinitropheyl-sulfide, die mit 2,4-Dinitro-thiophenol (II) (Willgerodt, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 352 [1884]) entstehen. 5 g (0.025 Mol) 2,4-Dinitrothiophenol werden in 50 ml Butyl-carbitol (Diäthylenglycol-monobutyläther) gelöst und nacheinander 5 ml 28 proz. Kalilauge, 3 g Kaliumjodid und 0.025 Mol der Halogen-Verbindung zugesetzt. Die Mischung wird auf dem Dampfbad 10–30 min erhitzt und die Alkyl-dinitrophenylsulfide mit Eiswasser ausgefällt. Sie werden aus Alkohol, Benzol oder Dioxan umkristallisiert. Ihre Schmelzpunkte sind sehr scharf und charakteristisch. Durch Oxydation entstehen die entspr. Sulfone, die eine weitere Identifizierungs-Möglichkeit bieten. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 1967, 1968 [1951]). — J. (255)

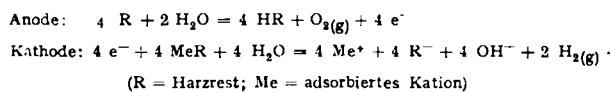
Radikale reagieren mit aromatischen Nitro-Verbindungen durch Entnahme von Sauerstoff aus der Nitro-Funktion, wie G. S. Hammond und Mitarbb. mitteilen. Wird Nitrobenzol zu einer Lösung von der äquivalenten Menge Triphenyl-methyl in Benzol gegeben, färbt sich die Mischung sofort rot und nach Stehen im diffusen Tageslicht läßt sich eine quantitative Ausbeute an Triphenyl-carbinol erhalten. Das Nitrobenzol wird reduziert zu Azobenzol, Azoxybenzol, Nitrosobenzol, Diphenyl und p-Terphenyl. Im Dunkeln entsteht, wesentlich langsamer, quantitativ Di-triphenylmethyl und die gleichen Reduktionsprodukte des Nitrobenzols. Nitrosobenzol verhält sich dem Nitrobenzol analog; Azoxybenzol reagiert nicht. Ein Radikal, Triphenyl-methyl, vermag also Nitrobenzol ohne Kernsubstitution zu reduzieren. Das steht im Gegensatz zu der allgem. Vorstellung, daß aromatische Nitro-Verbindungen durch Radikale aktiviert werden und substituierte Nitroaromaten ergeben; ein Parallelfall scheint aber die Hemmung der Polymerisation von Allylacetat durch Nitrobenzol zu sein, die durch Kettenabbruch unter Reduktion der Nitro-Verbindung erklärt werden muß. Die Bildung von Polyphenolen spricht ebenfalls dafür, daß die Radikale eher Sauerstoff aus der Nitro-Funktion entnehmen, als den Kern angreifen. Diese Resultate unterscheiden sich von den Ergebnissen bei der thermischen Radikal-Spaltung von Benzoldiazo-acetat oder Benzoylperoxyd, bei der p-Nitro-diphenyl entsteht. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 1891 [1951]). — J. (178)

Die Beilsteinsche Halogen-Probe muß kritisch verwertet werden, wie A. Keller mitteilt. Wird Kohlenoxyd über erhitztes Kupfer(I)-oxyd geleitet, entsteht eine flüchtige Verbindung, die aus den instabilen sublimierenden Kupfer(I)-Salzen niederer Fettsäuren, besonders der Ameisensäure besteht. Abwesenheit von Wasser verhindert die Bildung dieser flüchtigen Kupfer-Verbindungen stark. Sie geben wie Kupferhalogenid eine grüne Flammenfärbung. Die Erscheinung tritt überall dort ein, wo sich solche Verbindungen bilden können, nur ist sie nicht immer leicht zu beobachten. Sie kann jedoch zuweilen Halogen vortäuschen. Es ist bereits bekannt, daß verschiedene, Stickstoff und Schwefel gleichzeitig enthaltende organische Verbindungen, auch bei völliger Abwesenheit von Halogen eine „positive“ Beilstein-Probe geben. Acetylaceton zeigt dieses Phänomen ebenfalls, das auf Grund der angegebenen Reaktion zu deuten sein wird. (Nature [London] 167, 907 [1951]). — J. (208)

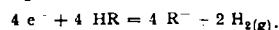
Über den Kontakttausch an Ionenaustauschern berichten H. Deuel, L. Anyas-Weiß und J. Soims. Hochmolekulare Ionen können zwar nicht selbst am Ionenaustausch teilnehmen, aber zwischen ihnen und gleichgeladenen Ionenaustauschern kann ein Austausch von Gegenionen stattfinden, z. B. zwischen quaternären Ammonium-Kationen und Anionen-Austauschern oder zwischen pektinsauren Salzen und Kationen-Austauschern. Dieser „Kontakt-Austausch“ ist besonders dann von Interesse, wenn nach der Neuverteilung der Gegenionen die Austauscher wieder leicht zu trennen sind, beispielsweise mechanisch oder durch Dichteunterschiede, da man dann diesen Vorgang im Gemischbett (*in-place monobed-regeneration*) für die Regenerierung der Ionenaustauscher verwenden kann. Der Austausch kann dabei bis zu 97% betragen. Der Kontakt-Austausch gestattet, die Gegenionen von löslichen und unlöslichen hochmolekularen Säuren, Basen und Ampholyten durch Wasserstoff-, Hydroxyl- oder beliebige andere Ionen zu ersetzen. Nachwaschen ist nicht erforderlich und das Austauschmittel geht nicht verloren, allerdings erfordert der Austausch ziemlich lange Zeit. (Experientia 7, 294 [1951]). — J. (260)

Die Elektrophorese in Kationenaustauschern beschreiben K. S. Spiegler und C. D. Coryell. Sie ist besonders interessant wegen der mannigfaltigen Variationsmöglichkeiten der Harze und wegen ihrer hohen Kapazität, so daß damit eine wandlungsfähige präparative Methodik geboten ist. Die Wanderung der Ionen in der Austauscher-Kolonne wurde

durch Isotopenmessungen mittels eines angelegten Geiger-Müller-Zählrohres verfolgt. Die adsorbierten Kationen befördern den Strom und das feuchte Harz dient als Elektrolyt-Lösung. Es treten folgende Elektrodenreaktionen ein:



Wenn die an der Anode gebildeten Wasserstoff-Ionen, die wegen ihrer raschen Beweglichkeit die Kolonne schnell durchwandern, die Kathode erreichen, spielt sich dort der mit der ursprünglichen Kathoden-Reaktion konkurrierende Vorgang ab:

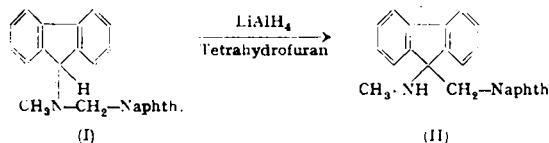


An Stelle der H-Ionen können bei geeigneten Elektroden auch andere Metalle eingeführt werden. Austauscher-Elektrophorese unterscheidet sich von der regulären Chromatographie dadurch, daß hierbei die Beweglichkeit der Bande durch die Verteilung des Adsorbats zwischen Adsorbens und Eluens gegeben ist, während im anderen Falle sowohl die Adsorptionsaffinität wie der Reibungswiderstand gegen die Ionenwanderung die Bewegung der Bande bestimmen. Da in der Austauscherkolonne kein Lösemittel im engeren Sinne, außer der weiten Ionen-Doppelschicht, vorhanden ist, kann ein Stoff wandern, ohne mit Lösung in Kontakt zu kommen. Diese neuartige Methode ist nicht nur als Trennverfahren brauchbar, sondern man kann mit ihr auch Kolonnen elektrolytisch regenerieren, ohne mit Flüssigkeiten zu arbeiten. (Science [New York] 113, 546 [1951]). — J.

Niedrigkettige gesättigte aliphatische Aldehyde disproportionieren zu den entspr. Alkoholen und Säuren quantitativ im Autoklaven bei ca. 200° mit wäßriger starker Natronlauge, wie M. Häusermann mitteilt. Die Aldehyde der Konstitution RR'-CH-CHO mit freiem α -Wasserstoff können Aldol-Kondensation eingehen. Diese verläuft bei den niedrigmolekularen, etwa bis C = 6, schneller, als die Canizzaro-Reaktion. Ist C > 6, verlaufen beide Reaktionen langsam. Die Aldol-Kondensations-Produkte werden unter den genannten Bedingungen aber leicht aufgespalten, bzw. garnicht gebildet, so daß die Disproportionierung die bevorzugte Reaktion wird. (Helv. Chim. Acta 34, 1211 [1951]). — J. (184)

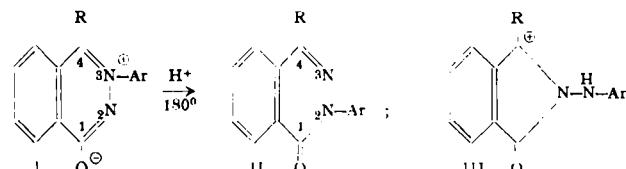
Vanadiumoxyd ist ein wirksamer Hydrierkatalysator, wie V. I. Komarewsky und E. A. Knaggs berichten. Es hat den Vorteil, durch organische Schwefel-Verbindungen nicht vergiftet zu werden. Die Reduktionen werden bei Atmosphärendruck und 380–400° ausgeführt. Als Träger dient vorteilhaft Tonerde. Die aktive Substanz im kopräzipitierten Vanadium-Tonerde-Katalysator ist das Trioxyd V_2O_3 . Ungesättigte Kohlenwasserstoffe geben unter den beschriebenen Bedingungen Paraffine, während Alkohole und schwefel-haltige Verbindungen hydrogenolysiert werden. Organische Sulfide werden dabei übergeführt in Schwefelwasserstoff und, je nach der Verweilzeit am Katalysator, Paraffin und Olefin in verschiedenem Verhältnis. Die Ausbeute an Schwefelwasserstoff beträgt um 80%, auf den Schwefel-Gehalt berechnet. Aus Butylmercaptan wurden 80% Butan und 20% Buten erhalten, aus Thiophen Butan, Buten und geringe Mengen Butadien. Mercaptane wurden nicht mehr gefunden. Offenbar wird zunächst der Schwefel abgespalten und hydriert, dann erst die Kohlenstoff-Kette. (Ind. Engng. Chem. 43, 1414 [1951]). — J. (214)

Über eine Umlagerung tert. Amine in sekundäre durch Lithium-aluminhydrid in Tetrahydrofuran berichten H. Dahn und U. Solms. N-Methyl-N- α -menaphthyl-fluorenylamin-(9), Fp 118/19° (I), lagert sich in N-Methyl-9- α -menaphthyl-fluorenylamin-(9) (II), Fp 101/02°, um, indem die Menaphthyl-Gruppe an den Fluorenyl-Rest wandert. Die β -Menaphthyl-Derivate zeigen die gleiche Erscheinung, auch das entspr. Amid,



jedoch nicht in Äther. Die Reaktion entspricht vermutlich den von G. Wittig untersuchten Umlagerungen von Äthern und quaternären Basen (Stevenssche Umlagerung) durch starke Alkalien, die über ein Ylid führen (vgl. diese Ztschr. 63, 15 [1951]). (Helv. Chim. Acta 34, 907 [1951]). - J.W. (194)

Der Mechanismus der Rowe-Umlagerung wurde von W. R. Vaughan und Mitarbb. aufgeklärt. Die intramolekulare Umlagerung der ψ -Phthalazine (I) in die Phthalazine (II) verläuft in 1.2 n Säure bei 180° binnen 9 h vollständig.



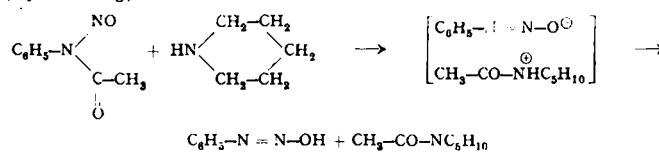
Die Umlagerung wurde mit 3-(4-Nitrophenyl)-4-methyl- ϕ -phthalazin ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(p)$, $\text{R} = \text{CH}_3$), das in Stellung 2 mit ^{15}N markiert war, ausgeführt und gefunden, daß sich der isotopen Stickstoff nach der Umlage-

lagerung in Stellung 3 befindet. Also wandert nicht die Aryl-Gruppe von einem Stickstoff zum anderen, sondern die Reaktion verläuft vermutlich über ein Iso-indolon-Carbonium-Ion (III) unter Ringverengerung und nachfolgender Erweiterung. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 2298 [1951]. — J. (221)

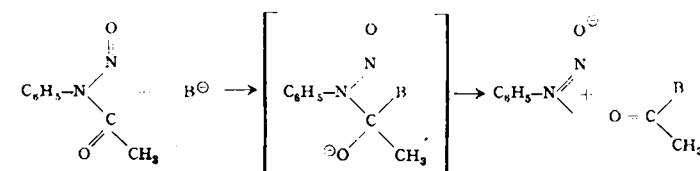
Sulfone lassen sich mit Lithium-aluminium-hydrid zu Sulfiden reduzieren. Die von F. G. Bordwell und W. H. McKeillen angegebenen Ausbeuten sind im allgem. sehr hoch. Cyclische Fünfring-Sulfone können bereits bei der Siedetemperatur des Äthers reduziert werden, die Sechsering-Sulfone erfordern höhere Temperaturen. Bewährt hat sich, die Reaktion in Äthylbutyl-äther auszuführen. Auch offenkettige aliphatische und Phenylsulfone werden in diesem Medium in die Sulfide überführt. Der Vorgang gleicht der Reduktion der widerstandsfähigen Carboxyl-Gruppe zu Alkoholen. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 2251 [1951]). — J. (220)

Eine neue Methode zur Reduktion mit Lithium-aluminium-hydrid gibt J. Goodman an. Wird feingepulvertes Lithium-aluminium-hydrid in überschüssigem „Carbitol“ (Diäthylenglykol-diäthyläther) unter Stickstoff-Atmosphäre erhitzt, entsteht bei ca. 90° in heftiger Reaktion eine farblose Lösung, die sehr stark reduzierend wirkt. Vermutlich entsteht ein Alkoxyd-Komplex aus dem Alanat und dem Äther. Das Reagens hat den Vorteil, daß es bis zum Kp des Carbitols, ca. 200°, brauchbar und stabil ist, und daß weiter die starke Reaktion bei der Hydrolyse des überschüssigen Lithium-aluminium-hydrids nicht auftritt. Beim Verdünnen mit Wasser fallen die Metallhydroxyde ohne Wärmeentwicklung aus. Von diesem Reagens werden sogar einige aromatische Kohlenwasserstoffe reduziert: Acenaphthylen gibt Acenaphthen in 95% Ausbeute. Anthracen gibt beim Erhitzen mit Lithium-alanat auf 200° Dihydro-anthracen, 9:9'-Difluorenylidien 9:9'-Difluorenyl. Die meisten anderen Aromaten sind jedoch unangreifbar. (J. Chem. Soc. [London] 1951 2209). — J. (262)

Die Acylwanderung und Acyliablösung bei Nitroso-acylaukliden untersuchte *R. Huisgen*. Nicht der Zerfall in Radikale, sondern die Umlagerung in Diazoester bestimmt die vom Lösungsmittel unabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der Nitroso-acyl-anilide. (*R. Huisgen u. G. Horeld* (Liebigs Ann. Chem. 562, 137 [1949]). Die Umsetzung zwischen Nitroso-acetanilid und Pikrinsäure zeigt die gleiche Geschwindigkeit wie die Bildung von Benzolazo- β -naphthol aus Nitroso-acetanilid und β -Naphthol; auch hier ist die vorgelagerte Acylwanderung geschwindigkeitsbestimmend. Die der Umlagerung folgenden Reaktionen laufen verschieden schnell, Kupratfällung > Azokupplung > Arylierung. Basen können vom Nitroso-acyl-anilid acyliert werden, wobei Diazohydroxyde entstehen (Acylablösung).

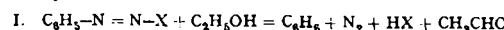


In Anwesenheit von Acceptoren tritt Kupplung ein. β -Naphthol → Benzolazo- β -Naphthol; Piperidin → Diazopiperid. Ohne Acceptor zerstetzt sich das Diazoxyd unter N₂-Entwicklung. Die Acylablösung durch Alkoholat verläuft schon mit katalytischen Mengen quantitativ, da das durch Acylierung verbrauchte Alkoxylin im Laufe der Reaktion ersetzt wird. Hydroxylionen werden, wenn sie ablösend wirken, verbraucht, ohne daß Ersatz stattfindet. Wasser löst die Acylgruppe nicht ab, N(CH₃)₃, Anilin oder Kaliumacetat tun dies nur in geringem Umfange. Daraus folgt, daß in der Reihe der elektrophilen Affinität der Carbonyl-Gruppe, die Nitrosoacylanilide zwischen den Säurechloriden und den Estern stehen. Beim Auflösen von Nitroso-acetanilid in alkoholischer NaOH entstehen cis-(syn) Diazotate (Acytblösung) bei der Acetylwanderung dagegen, durch Abrollen des Acylrestes über einen Vierring, trans (anti) Körper. Die Acylablösung liefert stets cis-Verbindungen, weil bereits beim Zusammentreten der Partner die Annäherung der spaltenden Base erleichtert ist, wenn das Nitrosoacetanilid in der cis-Form vorliegt.

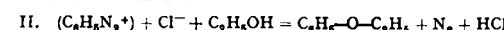


Die Geschwindigkeit der Ablösung der Acyl-Gruppe fällt vom Nitrosochloracet-anilid über die Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, n-Butyryl- und iso-Butyryl-Verbindung ab. Die gleiche Reihenfolge wird bei der Verseifung der Ester gefunden. In beiden Fällen bestimmt die Bildung des Adduktes aus Base und Carbonyl-Verbindung die Geschwindigkeit der Reaktion. (Liebigs Ann. Chem. 573, 163 [1951]). — Pf. (248)

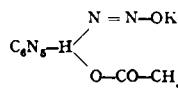
Die Reaktion von Nitroso-acyl-aniliden mit Alkohol haben R. Huisgen und H. Nakaten untersucht. Nitrosoacet-anilid liefert beim Stehen in alkoholischer Lösung, nach vorheriger Umlagerung in Diazoester, Benzoin und Acetaldehyd nach I.



Renzoldiazoniumchlorid gibt unter gleichen Umständen wenig Aldehyd neben viel Phenetol nach II.

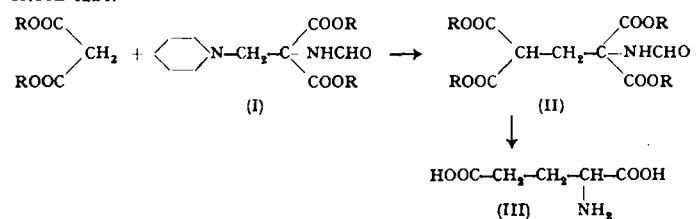


Reaktion I wird durch Zusatz von Acetat gefördert, II bleibt unbeeinflusst, da es eine Reaktion des Diazonium-Ions ist, I dagegen erfordert die intermediaire Bildung des Diazoacetats, daher die Beschleunigung durch Acetat. Zerfallsgeschwindigkeit und Oxydationsvermögen des aus Nitrosoacetanilid durch Umlagerung entstehenden und aus Diazoniumchlorid + Acetat hergestellten Diazoesters stimmen überein, die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen wird dadurch wahrscheinlich. Die Zerfallsgeschwindigkeiten im System Diazoniumchlorid-Acetat sind abhängig vom verwendeten Lösungsmittel, Äthanol > Methanol > Wasser. Die Reihenfolge gibt anscheinend die Abstufung der Solvationsneigung wieder. Die Umsetzung des Nitroso-acet-anilids in Alkohol liefert in einer Nebenreaktion eine kristalline Substanz, wahrscheinlich:



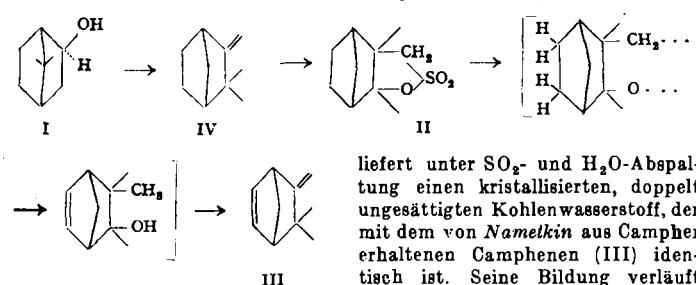
Nach Waters (J. Chem. Soc. [London] 1937, 2014) soll Reaktion I über freie Radikale verlaufen. Versuche mit o-Toluol-diazo-acetat (aus o-Toluol-diazoniumchlorid + Acetat oder aus Nitroso-acet-o-toluidin) zeigen jedoch eindeutig, daß bei I. keine freien Radikale auftreten können. Wo radikalische Stufen durch Einwirkung eines Reaktionspartners erzeugt werden, steht für diese der Acceptor schon fest, bevor sie den Molekельverband verlassen. (Liebigs Ann. Chem. 573, 181 [1951]). — P. (249)

Glutaminsäure synthetisierten H. Hellmann und E. Brendle nach einem neuen ergiebigen Verfahren. Mit der Mannich-Base Piperidino-methyl-formamido-malonester (I) aus Formamido-malonester, Piperidin und Formaldehyd läßt sich der Alanin-Rest an solche Verbindungen knüpfen, die ein aktives Wasserstoff-Atom enthalten. Kondensiert man diese Base (I) in Xylool bei Gegenwart von etwas gepulvertem Natriumhydroxyd mit Malonester, erhält man ein Produkt (II), das sich in 75% Gesamt-Ausbeute zu D,L-Glutaminsäure (III) mit Salzsäure hydrolysiert lässt.



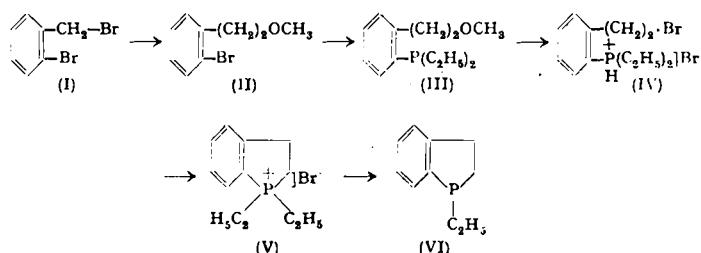
(Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 287, 275 [1951]). — J. (207)

Über eine neue Darstellungsweise des Camphensultons und dessen thermische Zersetzung zum Camphenen berichten W. Treibs und I. Lorenz. Bei der Sulfonierung von Isoborneol (I) mit konz. H_2SO_4 -Eissigsäure-anhydrid in der Kälte entsteht in 55proz. Ausbeute optisch inaktives Camphensulton (II), wobei die Reaktion über Camphen als Zwischenprodukt verläuft. Die thermische Zersetzung von II in Gegenwart von ZnO



Darstellung der Anhydrocarboxy-Derivate von Oxy- und Mercapto-säuren beschreibt W. H. Davies. Während Anhydro-N-carboxy-amino-säuren (Oxazolidione-[2.5]) und Anhydro-O-carboxy-salicylsäure (Benz-1,3-dioxendion-[2.4]) bereits bekannt sind, wurden die entspr. Derivate aus α -Oxysäuren (1,3-Dioxolandione-[2.4]) und α -Mercapto-säuren (1,3-Oxathiolandione-[2.5]) erstmal synthetisiert. Durch Einwirkung von Phosgen auf die in Dioxan gelösten Säuren entsteht bei Raumtemperatur das betr. Chlormethan, das bei mäßig erhöhter Temperatur unter HCl -Abspaltung zur Anhydrocarboxy-Verbindung cyclisiert wird. Die aus Glycolsäure, α -Mercaptoessigsäure, Milchsäure und Mandelsäure erhaltenen Verbindungen reagieren mit Anilin unter Anilid-Bildung und CO_2 -Entwicklung, während Anhydro-O-carboxy-salicylsäure o-Carboxyphenyl-phenylearbamat liefert. Bei der Friedel-Crafts-Reaktion reagieren die neuen Substanzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Ketongbildung. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1357). — Ma. (140)

Die Synthese von 1-substituiertem Phosphindolin führten F. G. Mann und J. F. Miller aus (s. u.). Sie stellten damit als erste das Phosphor-Analoge des Indolins dar. o-Brom-benzylbromid (I) wird mit einem Mol Magnesium in die Grignard-Verbindung übergeführt und diese mit Chlor-methyl-methyläther zu o-Brom-phenyläthyl-methyläther (II) umgesetzt. Dieser wird wiederum mit aktiviertem Magnesium grignardiert und die Grignard-Verbindung mit Di-äthyl-chlorophosphin reagieren lassen. Das Phosphin (III) gab in siedendem Eisessig mit Bromwasserstoff das nicht-cyclische tertiäre Phosphin (IV), das beim Auflösen in Chloroform zum Phosphonium-bromid (V) cyclisiert. Es ist wasserlöslich und gibt bei der Destillation 1-Äthyl-phosphindolin (VI), $K_{p,13}$ 104/06°. Charakteristisch sind das Äthyljodid, F_p 96° und das Äthyl-pikrat, F_p 145°.



(J. Chem. Soc. [London] 1951, 2205). — J. (261)

Eine neue Synthese von β -Keto-Ester des Typs $\text{RCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, teilt A. Brandström mit: Acylmalonester werden aus dem Säurechlorid und Malonester hergestellt und dann mit der theoretisch erforderlichen Menge der organischen Säure mit der gleichen Acyl-Gruppe wie das Acylchlorid hydrolysiert. Als Katalysator dient eine Mischung von Magnesiumoxyd und Kupferacetat. Z. B.: 1 Mol reiner Propionylmalonester wird mit 1 Mol Propionsäure gemischt, 0,1 g Magnesiumoxyd und 0,05 g Kupferacetat zugefügt und die Mischung 5–8 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wird unter reduziertem Druck fraktioniert. Die Ausbeute an Propionyl-essigester, vom $K_p/10 \text{ mm} = 72^\circ$ beträgt 92%. In den untersuchten Fällen war die Ausbeute ähnlich hoch: i-Butyryl-essigester, $K_p/10 \text{ mm} 70^\circ$, 88%; n-Butyryl-essigester, $K_p/10 \text{ mm} 86^\circ$, 97%. Die Methode ist voraussichtlich für die Darstellung aller β -Ketoester brauchbar, wenn der entspr. Acylmalonester erhältlich ist. (Acta Chem. Scand. 5, 820 [1951]). — J. (197)

4-Aminopyridin in über 80% Ausbeute läßt sich in einem Schritt reproduzierbar erhalten, wenn 1,4'-Pyridin-pyridinium-chlorid (I) mit Phenol unter Rückfluß auf 180–190° erhitzt und gleichzeitig Ammoniak mit einer Geschwindigkeit von 2–3 Blasen/sec. 3 h lang eingeleitet wird. Diese Methode ist auch ganz allgemein zur Aminierung von γ -Gruppen in der Acridin-, Benzacridin-, Chinolin-, Benzochinolin- und Phenanthridin-Serie brauchbar. 1,4'-Pyridin-pyridinium-chlorid ist Handelsprodukt; es läßt sich im Laboratorium leicht aus Pyridin und Thionylchlorid darstellen. Ein Teil seiner Derivate besitzt pharmakologisches Interesse. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1376). — J. (182)

Ein antidiuretisches Peptid erhielten H. Croatto, G. Rojas und L. Barnaföldi durch Verdauen von Globulin mit Pepsin. Wird die das Hypertensinogen enthaltende Globulin-Fraktion des Serums mit Pepsin verdaut, erhält man Extrakte, die einerseits blutdruck-steigernde, andererseits eine erhebliche wehen-erregende (Oxytocin-)Wirkung besitzen. Ersteres Substanz wurde Pepsitensin genannt. Wird diese nochmals mit Pepsin behandelt, verschwindet die drucksteigernde Wirkung, dafür entsteht ein Stoff, der einen sehr erheblichen Antidiurese-Effekt zeigt, wenn er intraperitoneal injiziert wird. Verschiedene Plasma-Fraktionen, die durch Ammoniumsulfat-Fällung von Säugetier-Blut (Mensch, Pferd, Rind) gewonnen wurden, wurden dialysiert, auf p_{H} 3,5 gebracht und bei 37° 4 h mit Pepsin (10 mg/100 ml) behandelt. Sie wurden anschließend in das doppelte Volum siedenden Alkohol gegossen, die Fällung zentrifugiert und die Lösung eingedampft. Diese Fraktionen enthielten das Pepsitensin und den Oxytocin-Faktor, ohne jedoch die Nierentätigkeit zu beeinflussen. Nun wurden sie ein zweites Mal mit Pepsin bei p_{H} 2,5 bis 3,5 24 h verdaut (3 mg/100 ml). Der dabei entstehende Stoff dialysiert durch Kolloid-Membranen, ist im Alkalischen instabil und stellt ein Peptid dar. Er hat noch die Oxytocin-Wirkung und verhindert im Ausscheidungsversuch die Diurese fast völlig. Derartige Stoffe finden sich auch physiologisch im Plasma, und ein Teil von ihnen hat seinen Ursprung also nicht in der Hypophyse, besonders die nicht, die bei renalem Hochdruck und Eklampsie im Serum gefunden werden. (Science [New York] 113, 494 [1951]). — J. (109)

I-Histidinol wird als Vorstufe des I-Histidins in *B. coli* von Vogel, Davis und Mingoli angesehen. Von 3 Histidin-bedürftigen Mutanten reicherte die eine eine Substanz an, die bei den beiden anderen Histidin als Wuchsstoff zu ersetzen vermochte. Diese Substanz wurde aus einem größeren Ansatz isoliert und als I-Histidinol identifiziert. (Misch-Fp mit einem synth. Präparat von Karrer). Somit vollzieht sich die Histidin-Synthese in *B. coli* auf einem anderen Wege als in Milchsäurebakterien, bei denen nach Broquist und Snell¹) Imidazolbenztraubensäure als direkte Vorstufe des Histidins angesehen wird. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 1897 [1951]). — Mo. (118)

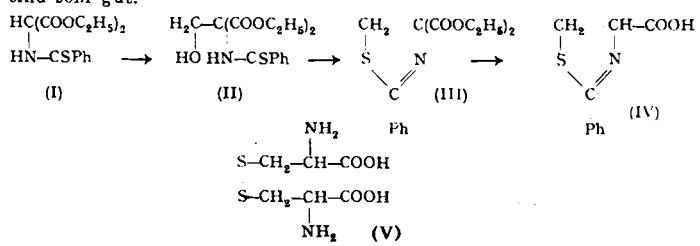
¹⁾ Siehe diese Ztschr. 62, 128 [1950].

^{35S}-markiertes Taurin und Cystamin synthetisierte L. Eldjarn. Sulfat wird in Rhodanid umgewandelt (*J. Wood, J. biol. Chemistry* 170, 251 [1942]) und dies mit 1-Benzoylamino-2-bromäthan in absolutem Alkohol bei 50° umgesetzt.



Das entstehende 1-Benzoylamino-thiocyanäthan-2 bildet farblose Nadeln, Fp 80°, Ausbeute 90%. Hydrolyse der Verbindung mit zwei Äquivalenten Kalilauge und anschließende Luftoxydation des Mercaptans ergibt quantitativ Dibenzoyl-cystamin, Fp 132,5°. Dies wird mit 22 proz. Salzsäure zum Cystamin hydrolysiert oder kann zu Taurin, Fp 228–30°, oxydiert werden. Ausbeute 60%. (*Acta Chem. Scand.* 5, 677 [1951]). — J. (263)

Eine neue Synthese von DL-Cystin (V) wird von J. C. Crawhall und D. F. Elliott mitgeteilt. Die Hydroxyl-Gruppe des Serins läßt sich durch eine Thiol-Gruppe ersetzen, wenn N-Thio-benzoyl-serinmethylester mit Thionylchlorid behandelt wird. Dabei entsteht zunächst 2-Phenyl-Δ²-thiazolin-4-carbonsäure-ester (IV). Diese Reaktion bildet die Zwischenstufe der Synthese, die vom Aminomalonester ausgeht. Mit (Thiobenzoylthio)-essigsäure in Pyridin entsteht Thiobenzamido-malonester (I), Fp 61°. Aldolkondensation mit Formaldehyd, ebenfalls in Pyridin als Lösemittel und Katalysator gibt α-Carbäthoxy-β-oxy-α-thio-benzamido-propionsäure-ester (II, Fp 110°), der mit Thionylchlorid in der Kälte zum Thiazolin (III) umgesetzt wird. Dies Malonsäure-Derivat wird verseift, decarboxyliert zur Thiazolincarbonsäure (IV, Fp 125°) und über eine Zwischenstufe mit Salzsäure zum Cystin hydrolysiert. Die Ausbeuten sind sehr gut.



(J. Chem. Soc. [London] 1951, 2071). — J. (216)

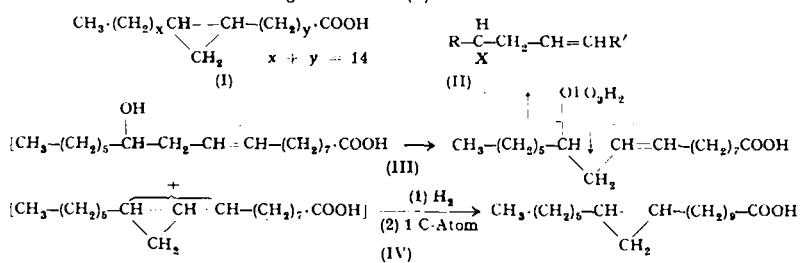
Die Chromatographie von Proteinenzymen gelingt C. H. W. Hirs', W. H. Stein und St. Moore an Stärke-Kolonnen oder Austauscher-Harzen. An dem Carbonsäure-Harz IRC-50 konnten schöne Chromatogramme mit Ribonuclease und Lysozym erhalten werden. Kristallisierte Ribonuclease gab bei der Elution mit Phosphat-Puffer, pH 6.45, eine scharfe Bande, die etwa drei Viertel der Gesamt-Menge entsprach. Diese erwies sich als chromatographisch rein und wirksam. Krist. Ribonuclease ist also offenbar noch nicht einheitlich. Analog waren die Ergebnisse mit Lysozym in Puffer pH 7.2. Es besteht aus zwei gut trennbaren Stoffen, die beide wirksam sind. Diese Methode kann sich als sehr brauchbar erweisen für die Aufarbeitung labiler Proteine. Substanzen mit einem Molekulargewicht zwischen 15000 und 200000 verteilen sich rasch genug zwischen Lösung und Austauscher um Gleichgewichtsbedingungen bei genügend raschem Durchsatz zu schaffen. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 1893 [1951]). — J. (179)

„Orotidin“, ein neues Ribonukleosid aus *Neurospora*. Von verschiedenen Seiten ist Orotsäure sowohl bei *Neurospora* als auch im tierischen Organismus als Zwischenprodukt der biologischen Uridin- bzw. Cytidin-Synthese erkannt worden. Bei *Lactobacillus bulgaricus* scheint ihr sogar eine spezielle Bedeutung zuzukommen¹⁾. Nachdem des weiteren eine Uridin-Bildung aus den Komponenten Uracil und Ribose bei *Neurospora* offenbar nicht eintritt, war Orotsäureribosid („Orotidin“) als weiteres Zwischenprodukt zu vermuten. Diese noch unbekannte Substanz konnte nun tatsächlich von Michelson, Drell und Mitchell aus einer bestimmten Uridin- bzw. Cytidin-bedürftigen Mutante von *Neurospora crassa* über das Pb-Salz und durch Papierchromatographie isoliert werden. In kristallisierter Form ließ sie sich als Cyclohexylaminsalz gewinnen, das durch U.V.-Spektrum, Fp (183–184° kor.) und Aufspaltung in Orotsäure und Ribose (bzw. Cyclohexylaminribosid) näher charakterisiert wurde. Bemerkenswerterweise gelingt die Spaltung durch Säure viel leichter als bei Uridin- und Cytidin-ribosid, wahrscheinlich bedingt durch die Anwesenheit der Carboxyl-Gruppe. (Proc. Nat. Acad. Sci. NY 32, 396 [1951]). — Mö. (247)

Cyclopropan-Ringe sind eine Seltenheit in Naturstoffen, sie wurden nur unter den Terpenen gefunden und in einer Fettsäure (I), in der die Lage des dreigliedrigen Ringes noch nicht geklärt war. Die Bildung des Cyclopropan-Ringes hängt ab von: 1) der Ionisierung einer Bindung, 2) der Anwesenheit einer Doppelbindung in geeignetem Abstand von der ionisierenden Eindringung. Beide Bedingungen sind miteinander gekoppelt, da die Doppelbindung Elektronen abgibt und dadurch die Ionisierung fördert. Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen zeigt E. M. Kosower den biosynthetischen Weg zur Säure (I) und kann damit auch die Lage des Cyclopropan-Ringes rekonstruieren. Der Vorläufer muß Struktur (II) haben, in der X eine die Ionisierung fördernde Gruppe ist. Die einzige häufiger vorkommende ungesättigte Fettsäure, die diese Struktur besitzt, ist die Ricinolsäure (III). Das Hydroxyl wird durch ein phosphorylierendes Ferment in den Phosphorsäure-ester übergeführt und dann unter Reduktion der Ring geschlossen. Dabei wird aus der C₁₈-Säure eine C₁₇-Kette, die durch Phosphorylieren der Carboxyl-Gruppe und Kondensation mit Acetat eine β-Ketosäure gibt, die zur C₁₉-

¹⁾ S. diese Ztschr. 63, 359 [1951].

Säure mit 18-gliedriger Kette (IV) decarboxyliert wird. Daraus ergibt sich diese Struktur für die fragliche Säure (I):



(Science [New York] 113, 605 [1951]). — J. (191)

Thiouacil hemmt die Biosynthese des Tabakmosaik-Virus. B. Commoner und F. Miller fanden vollständige Hemmung bereits bei Konzentrationen von 4 · 10⁻⁵ molar. Dabei bleibt das pflanzliche Gewebe vollständig ungeschädigt. Uracil wirkt als Antagonist des Thiouracils. Das läßt darauf schließen, daß es sich bei der Wirkung des Thiouracils um eine Blockierung der Nucleinsäure-Synthese handelt, entweder direkt, oder über fermentative Zwischen-Glieder. Solche spezifischen Inhibitoren sind für den Pflanzenschutz von außerordentlicher Wichtigkeit und besitzen nicht nur theoretisches Interesse für die biologische Synthese der Poly-Nucleotide. (Nature [London] 168, 113 [1951]). — J. (222)

Der Mechanismus der Acetoins-Bildung scheint jetzt durch Arbeiten von Singer und Pensky endgültig geklärt zu werden. Bei Bakterien ist ein spezifisches Enzym und als Zwischenprodukt α-Acetomilchsäure nachgewiesen worden, bei Hefen, sowie pflanzlichen und tierischen Geweben mußte aber ein anderer Mechanismus vorliegen. Mit elektrophoretisch völlig homogenen Apocarboxylase-Präparaten aus Weizenkeimlingen, die 4-mal aktiver waren als die besten bisher beschriebenen Präparate aus Hefe, zeigt sich starke Acetoins-Bildung aus Acetaldehyd, wobei Zusatz von Brenztraubensäure die Ausbeute auf das 2- bis 4-fache steigert. Brenztraubensäure allein ist jedoch (wenn nicht unphysiologisch hoch dosiert) ein schlechtes Substrat. pH-Optimum, optimale Konzentration der Cofaktoren (Aneurinpyrophosphat, Mg²⁺) und der Einfluß von Hemmstoffen sind für beide Wirkungen (Decarboxylierung und Acetoins-Synthese) völlig gleich, so daß kaum noch Zweifel bestehen, daß beide auch durch dasselbe Ferment hervorgerufen werden. Die Acetoins-Bildung aus Brenztraubensäure verläuft also über Acetaldehyd; seine Kondensation zu Acetoins ist aber ebenfalls eine enzymatische Reaktion. (Arch. Biochem. Biophys. 31, 457 [1951]). — Mö. (240)

17-Oxy-corticosteron (Compound F) ist vermutlich das Hormon, das von der Nebennierenrinde unter der Wirkung des Adrenocorticotropen Hormons primär produziert wird, wie J. W. Conn und Mitarbb. bei der Prüfung der Wirkung verschiedener adrenosteroide Verbindungen feststellten. Lediglich diese Verbindung und ihr Acetat zeigen die gleichen Stoffwechsel-Erscheinungen, die auch durch Gaben des ACTH ausgelöst werden und zwar entsprechen 400 mg 17-Oxy-corticosteron etwa in ihrer Wirkung einer einmaligen Dosis von 100 mg Adrenocorticotropen Hormon am Tag. Intramuskulär gegeben hat nur die nichtveresterte Verbindung einen Effekt, während sowohl 17-Oxyocticosteron, wie das Acetat oral wirken. (Science [New York] 113, 713 [1951]). — J. (213)

Zur Aufklärung der Wirkungsweise des Streptomycins haben Lichstein und Gilfillan wichtige neue Befunde beigebracht. Streptomycin hemmt nämlich das Wachstum von *Saccharomyces fragilis* in synthetischer Nährösung, aber nur wenn diese β-Alanin (oder β-Alanin + Pantoyl-lakton), nicht wenn sie Pantothensäure enthält. Daraus kann geschlossen werden, daß Streptomycin in die Synthese der Pantothensäure eingreift, indem es die Kupplung zwischen β-Alanin und Pantoyl-lakton verhindert. — Eine spezielle Reaktion, die von Streptomycin gehemmt wird, war bis dahin mit Sicherheit nicht gefunden worden, man wußte nur, daß es einerseits die Bildung adaptiver Enzyme, andererseits verschiedene oxidative Vorgänge hemmt. Die Annahme von Umbreit et al. (J. biol. Chemistry 177, 703 [1949]; J. Bacteriol. 58, 747, 761, 769 [1949]), daß bei den letzteren die Kondensation zwischen Oxalassisäure und Brenztraubensäure betroffen ist, scheint somit auf dem richtigen Wege gelegen zu haben. Denn Coenzym A, das Pantothensäure als Baustein enthält, dürfte irgendwie an einer solchen Kondensationsreaktion beteiligt sein. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 77, 459 [1951]). — Mö. (235)

Antihistaminica zur Prophylaxe lokaler Erfrierungen empfiehlt G. Zeller. Bei Verbrennungen und lokalen Erfrierungen treten analoge Erscheinungen auf der Haut auf. Aus diesen Hautbezirken abfließendes Blut enthält Histamin, das die Gerinnungszeit erheblich verkürzt und die Durchblutung der geschädigten Bezirke verschlechtert. Antihistaminica wirken antagonistisch; die Blutgerinnungszeit wird sogar um rd. 20% verlängert. Erfrierungen an Kaninchenhörnchen mit CO₂-Schnee mit und ohne vorherige intramuskuläre Injektionen von 45 mg/kg Antistin (2-(N'-phenyl-N'-benzyl-aminomethyl)-imidazol) verliefen nach der Antistin-Injektion erheblich milder. Die Größe des endgültigen Defektes der Haut liegt weit unter dem von nicht behandelten Stellen. Die therapeutische Wirkung nach einer derartigen Hautschädigung ist noch nicht geklärt. (Naturwiss. 38, 286/87 [1951]). — Mö. (231)

4,4'-Diaminobenzil, H₂N-C₆H₄-CO-CO-C₆H₄-NH₂, zeigt starke anästhesierende Wirkungen, die R. Kuhn und Mitarbb. untersuchten. Im Tierversuch zeigt die Substanz durchweg geringeren Effekt als Cocain, so beträgt z. B. die dosis letalis bei der Maus 130 mg/kg gegen

100 mg Cocain/kg. Dagegen ist beim Menschen das 4,4'-Diaminobenzildichlorhydrat anästhetisch erheblich wirksamer als das Cocain-chlorhydrat; die freien Basen stimmen überein. Im Gegensatz zu allen anderen anästhesierenden Mitteln bleibt 4,4'-Diaminobenzil selbst beim Kochen mit konz. HCl unverändert. Die Substanz ist als Antagonist der p-Aminobenzoësäure bekannt, ihre bakteriostatische Wirkung kommt in einzelnen Stellen der besten Sulfonamide gleich. Sie zeigt also neben dieser Hemmstoff-Eigenschaft auch in modifizierter Form die gleichen Wirkungen wie die Ester der p-Aminobenzoësäure. Das ähnlich gebaute 4,4'-Diamino-diphenylsulfon, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, ist nur bakteriostatisch, nicht anästhetisch wirksam. (Naturwiss. 38, 12/13 [1951]). (230)

Spinnen lassen sich als Versuchstiere beim Test pharmakologischer Substanzen vorteilhaft verwenden, da sie beim Menschen gleichartig subjektiv wirkende, aber an verschiedenen Orten angreifende Stoffe (Pervitin/Strychnin) zu differenzieren erlauben. Spinnen besitzen ein hochentwickeltes Zentral-Nervensystem, zeigen aber bei der spontanen Triebhandlung des Netzbauers nur geringe individuelle Schwankungen. Sie sind daher geeignet, psychisch wirkende Drogen objektiv zu bestimmen. Aus der Winkelgröße der Radiär-Fäden und dem Abstand der Klebfäden des Netzes können solche Substanzen empfindlich und quantitativ ausgewertet werden. P. N. Witt prüfte die beim Menschen gleiche Erscheinungen auslösenden Stoffe D-Lysergsäure-diäthylester (LDS 25) und Mezkalin. Sie zeigen bei der Spinne (*Zilla decemnotata*) Unterschiede: LDS 25 erhöht, Mezkalin verringert die Genauigkeit der Netzstruktur. Sie haben also verschiedene Angriffspunkte im Organismus. (Experientia 7, 310 [1951]). — J. (218)

Die Hitze-Koagulation des Eidotters wird durch Bienen- und Schlangen-Gift gehemmt. A. Fleckenstein und B. Fettig fanden diese Wirkung noch in Verdünnungen bis 1:8 Millionen. Besonders wirksam sind Gifte

gewisser Klapperschlangen und vom Sandaal. Obwohl die Wirkungsstärke der Gifte annähernd deren Citrico-dehydrase-Hemmung parallelt, wird der gleiche Effekt nicht von anderen, bekannten Dehydrase-Inhibitoren, wie Allylsenföl, seitenketten-halogenierten Aromaten und Halogenketonen, gezeigt, oder durch Dehydrase herabgesetzt. Vielmehr ist nur geringe oder teilweise Hemmung zu beobachten nach Zusatz von spezifischen Phosphatase-Inhibitoren, Natriumfluorid, Oxalat, Phloridzin, Citrat oder Tartrat, die in der angegebenen Reihenfolge absteigend wirksam sind. Das Antikoagulase-Prinzip ist demnach entweder selbst eine Phosphatase oder bedarf zur Entfaltung seiner Wirkung einer solchen. Die fluorid-hemmbar Lezithinase ist vermutlich nicht daran beteiligt. Dies ist der erste Hinweis für die Notwendigkeit der Gegenwart von organisch gebundenem Phosphor beim Dotter-Koagulations-Prozeß. Bei der Inkubation des Eidotters mit Schlangen-Giften entsteht überdies ein hochtoxisches hämolysierendes Prinzip (Lysolezithin?). (Z. Naturforschg. 6b, 213 [1951]). — J. (175)

Die ersten Nobelpreise. Am 10. Dezember 1901 wurde erstmalig der Nobelpreis verliehen: den Nobelpreis für Physik erhielt Dr. W. C. Röntgen, Prof. der Physik an der Univers. München (geb. 1845 in Lennep (Rheinl.), gest. 1923) für seine außerordentl. Leistungen, bei der Entdeckung der nach ihm benannten Strahlen. Den Nobelpreis für Chemie erhielt 1901 Dr. J. H. van 't Hoff, Prof. der Chemie an der Univers. Berlin (geb. 1852 in Rotterdam, gest. 1911), als Anerkennung seiner bes. Leistungen in Verbindung mit der Entdeckung der Gesetze der chem. Dynamik und des osmot. Druckes in Lösungen. Der Nobelpreis für Physiologie und Medizin wurde Dr. Emil v. Behring, Prof. der Hygiene und Geschichte der Medizin an der Univers. Marburg, (geb. 1854 in Hansdorf-Ostpreußen, gest. 1917) für seine Arbeiten über die Serum-Therapie und bes. für deren Anwendung gegen die Diphtherie, zuerkannt.

Literatur

Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, von Landolt-Börnstein. 6. Auflage.

I. Band: Atom- und Molekularphysik, 2. Teil: Moleküle I (Kerngerüst). Vorbereitet von G. Joos, herausgeg. von A. Eucken † und K. H. Hellwege. Springer-Verlag 1951. Berlin-Göttingen-Heidelberg. 571 S., 460 Abb., DM 168. — in Moleskin geb.

Während der 1. Teil: „Atome und Ionen“ des I. Bandes des neuen Landolt-Börnstein in seinen Haupttabellen Zahlenwerte bringt, die besonders für den Physiker von Bedeutung sind, enthält der 2. Teil: Moleküle I (Kerngerüst) umfangreiche Tabellen, die auch der moderne Chemiker nicht entbehren kann.

Der Teilband beginnt mit einer von P. Debye jr. und H. Stuart zusammengestellten, 17 S. umfassenden Tabelle der Atomabstände, Strukturen und Valenzwinkel einer großen Zahl anorganischer und organischer Verbindungen, wie sie durch Elektronenbeugung ermittelt worden sind.

Darauf folgen zwei von E. Wicke bearbeitete Tabellen über Valenz- und Trennungsentnergien chemischer Bindungen, wobei unter Valenzenergie der Bindung zweier Atome in einer mehratomigen Molekel derjenige Anteil der atomaren Bildungswärme der Molekel zu verstehen ist, welcher der betreffenden Bindung im Mittel zukommt. Die Trennungsentnergie hingegen gibt an, welcher Energiebetrag aufzuwenden wäre, wenn die Molekel an der betreffenden Bindung in zwei in sich noch zusammenhaltende Bruchstücke zerlegt werden sollte. Diese Tabellen sind also für thermochemische Berechnungen und reaktionskinetische Überlegungen von großem Nutzen.

Den Hauptteil des vorliegenden Bandes bilden die von W. Maier, R. Mecke, F. Kerkhof, H. Pajenkamp und H. Seidel bearbeiteten Tabellen der Schwingungen und Rotationen der Moleküle. Im Gegensatz zu den umfangreichen und dafür sehr kostspieligen Katalogen von Ultrarotspektren der amerikanischen Literatur bringen diese Tabellen nur eine gewisse Auswahl besonders charakteristischer Absorptionskurven von Verbindungen. Dafür enthalten sie ein umfassendes Substanzenverzeichnis, in dem nicht nur die Literaturstelle genannt ist, in der nähere Angaben über Raman-, Ultrarot- oder Mikrowellenspektren der betreffenden Substanz zu finden sind, sondern auch Angaben über den untersuchten Aggregatzustand, das Beilstein-Zitat (bei organischen Verbindungen) sowie diejenige Einzeltabelle oder Abbildung des vorliegenden Bandes, die spezielle Angaben über die betreffende Molekel enthält. An das auf etwa 140 S. dargestellte Substanzenverzeichnis schließt sich ein nahezu 2400 Zitate enthaltendes Literaturverzeichnis an, das alphabetisch nach Verfassernamen geordnet ist.

Da für die Charakterisierung und Einordnung der Molekelschwingungen die Symmetrieeigenschaften der Molekel maßgebend sind, werden diese an Hand von Beispielen behandelt und anschließend die Anzahl und die Symmetrieeigenschaften der bei Molekülen bestimmter Punktsymmetrieklassen möglichen Schwingungen besprochen. Diese Tabelle enthält gleichzeitig Angaben, ob die betreffende Schwingung ultrarotaktiv oder -inaktiv bzw. im Raman-Spektrum polarisiert, depolarisiert oder verboten ist. Aus ihr vermag man also auf die Zahl und die Eigenschaften der bei einer bestimmten Molekel zu erwartenden Ramanlinien bzw. Ultrarotbanden zu schließen.

Hierauf folgen auf etwa 100 S. die im Raman- und Ultrarotspektrum beobachteten Eigenschwingungen derjenigen etwa 600 Verbindungen, bei denen eine einigermaßen gesicherte Schwingungsanalyse der Eigenfrequenzen möglich war. Bei einer Anzahl einfacher Verbindungen

oder Atomgruppen sind außer den Frequenzen die aus ihnen berechneten Kraftkonstanten, die Kernabstände sowie (bei Verbindungen) die Trägheitsmomente angegeben.

Hieran schließen sich die im Ultraroten beobachteten Rotations- und Schwingungsspektren von 42 besonders einfach gebauten Molekülen (zwei- bis siebenatomige und Benzol) mit den üblichen Molekeldaten, unter anderem auch die mit den Trägheitsmomenten in Beziehung stehenden Rotationskonstanten.

Die nun folgenden Tabellen sind ebenso wie die Tabelle der Eigenschwingungen besonders für den praktischen Gebrauch in der Raman- bzw. Ultrarotanalyse geeignet. Sie enthalten zunächst eine übersichtliche graphische Darstellung der Lage der „charakteristischen Frequenzen“ von Molekelpartien und anschließend auf 124 S. eine Zusammenstellung der direkt beobachteten Ultrarotspektren zahlreicher Verbindungen insbesondere auch solcher, die man modellmäßig noch nicht vollständig zu erfassen vermochte, und die daher in den vorangehenden beiden Tabellen nicht enthalten sind, die aber doch praktisch von Bedeutung sein können.

Von großem praktischem Nutzen für den analytisch arbeitenden Raman-Spektroskopiker ist die folgende Tabelle der Ramanspektren weiterer ausgewählter Moleküle. Sie enthält neben den betreffenden Ramanfrequenzen Angaben über die Intensität, Struktur und den Polarisationsgrad der Linien, soweit solche bekannt sind. In dieser etwa 70 S. umfassenden Tabelle werden außer organischen auch anorganische Verbindungen berücksichtigt.

Den Schluss des Bandes bilden die Mikrowellenspektren und die Hemmung der inneren Rotation einiger Moleküle im Gaszustand. Unter den ersteren versteht man Absorptionsspektren der elektromagnetischen cm- und mm-Wellen. Ihre Lage wird durch Rotationsübergänge bedingt. Die hohe Absolutgenauigkeit der Frequenzmessung ermöglicht Präzisionsbestimmungen von Trägheitsmomenten und damit von Isotopenmassen sowie von Kernabständen und Bindungsmomenten. Ferner vermag man mit ihrer Hilfe durch Einwirkung elektrischer und magnetischer Felder elektrische Dipolmomente der Moleküle und magnetische Dipolmomente der Atomkerne mit großer Genauigkeit zu ermitteln. Entsprechende Zahlenangaben sind in den Tabellen enthalten.

Insgesamt ist der 2. Teilband des I. Bandes des neuen Landolt-Börnstein sehr folgerichtig und übersichtlich aufgebaut; er stellt ein Werk dar, das in der Weltliteratur nicht seinesgleichen hat.

R. Suhrmann [NB 450]

Thermodynamics of irreversible processes, von S. R. de Groot. North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1951. 242 S., F. 17.50.

Eine thermodynamische Beschreibung von irreversiblen Prozessen wird möglich durch Einführung von Begriffen wie Entropiestromung und Entropieerzeugung; und zwar wird Entropie überall dort erzeugt, wo irgendwelche physikalischen oder chemischen Größen (wie Masse, Energie, Ladung usw.) auf Grund irgendwelcher „Kräfte“ (wie Konzentrationsgefälle, Temperaturunterschiede, elektrische Spannungen usw.) fließen. Diese formale Beschreibung von irreversiblen Prozessen wird zu einer neuen Erkenntnis vermittelnden Theorie, wenn man noch ein Theorem von Onsager hinzunimmt betreffend die Koeffizienten in dem linearen Gleichungssystem, welche diese Ströme mit den stromtreibenden Kräften verknüpft. Dieses Onsagersche Theorem wiederum lässt sich aus der statistischen Mechanik heraus verstehen. — In dem vorliegenden