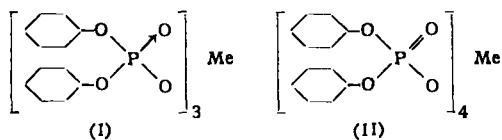


Diphenylphosphat als neues Reagens in der Analyse wird von F. L. Knotz vorgeschlagen. In 0,6 proz. salpetersaurer Lösung entstehen mit den folgenden Metallen weiße voluminöse Fällungen. In der Tabelle sind gleichzeitig die Grenzkonzentrationen in γ/ml angegeben.

Metall	Empfindlichkeit	Bemerkungen
Bi ³⁺	3 γ/ml	quantitativ
Fe ³⁺	1 γ/ml	quantitativ
Al ³⁺	100 γ/ml	nicht vollständig
Ti ⁴⁺	5 γ/ml	nicht vollständig

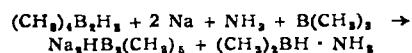
Obgleich ein Teil der Reaktionen vollständig verläuft, ist die Methode zur quantitativen Bestimmung nicht geeignet, da beim Auswaschen auch mit Diphenylphosphat-haltigem Wasser ein Teil des Niederschläges, der als Komplex der Formeln (I) oder (II) zu formulieren ist, hydrolysiert wird. Das sehr empfindliche Verfahren erlaubt aber halbquantitative Schätzungen.



Im Analysengang stören die Elemente der HCl- und H₂S-Gruppe nicht die Fällung des Wismuts, die der (NH₄)₂S_x-Gruppe nicht die von Fe³⁺, Al³⁺ und Ti⁴⁺. Einzelne selteneren Metalle geben ebenfalls mit Diphenylphosphat Niederschläge, so Zirkon, Uran, Gold, Neodym und Praseodym, jedoch sind diese sämtlich nicht quantitativ und entstehen nur beim Abkühlen. Das Reagens ist entweder eine gesättigte Lösung des Diphenylphosphats in Wasser oder, besser, die 3–4 proz. Lösung in Alkohol. (Anal. Fis. Quim. 48B, 564 [1952]). —J. (729)

Über die Zerstörung und den Schutz antiker Gläser berichten J. A. Hedvall, R. Jagitsch und G. Olson. Die Zerstörung des Glases beginnt mit einer Adsorption von H₂O-Dampf, der eine in tiefere Schichten vordringende Hydratation und Carbonatbildung folgen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist, abgesehen von Temperatur und Luftfeuchtigkeit, eine Funktion des Alkaligehaltes. Jedes zusammengesetzte Glas stellt an der Luft ein thermodynamisch instabiles System dar und muß daher chemischer Zersetzung unterliegen. Scheinbar unangegriffene antike Gläser können relativ große Mengen H₂O aufgenommen haben, die zu weiteren Zerstörungen auch dann führen, wenn durch Schutzschichten der unmittelbare Luftzutritt angeschlossen wird. Zum Schutz wird das Glas mit CCl₄ entfettet; anschließend löst man mit 5 proz. Salpetersäure das Carbonat bzw. Hydroxyd heraus und entfernt durch Auswaschen freie Säure und gebildete Metallsalze. In einem im Wasserbad auf 60–70° vorerhitzten Rezipienten wird im Hochvacuum der letzte Rest Wasserdampf entfernt. Bleibt der Druck bei etwa 1·10⁻⁶ mm konstant, so wird die Verbindung zur Pumpe gesperrt und eine Lacklösung langsam in den evakuierten Rezipienten so lange eintreten gelassen, bis die Gläser völlig mit Lack bedeckt und alle Poren mit Lack gefüllt sind. Der Lack soll geringe Viscosität aufweisen, völlig farblos sein und nahezu die gleiche Brechung wie das Glas besitzen. Am geeignetesten erwies sich eine Lösung von Polymethylmethacrylaten in Lackbenzin. (Chalmers Tekniska Högskolas Handlanger 19, 118). —G. (741)

Eine neue Bor-Base, Na₂HB(CH₃)₂, erhielten A. B. Burg und G. W. Campbell jr. beim Behandeln von Tetramethyldiboran mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei -78°. Dabei wird das (CH₃)₄B₂H₂ in äquivalente Mengen des neuen Salzes und der Verbindung (CH₃)₂BH·NH₃ zerlegt, die bei Zimmertemperatur in (CH₃)₂B·NH₃ und Wasserstoff zerfällt.

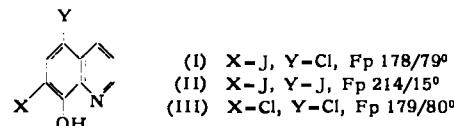


Na₂HB(CH₃)₂ ist im Vakuum noch bei 90° stabil, eine weiße feste Substanz, die rasch und vollständig zu Dimethylborin (CH₃)₂BOH, 2 Mol Wasserstoff und 2 Mol NaOH hydrolysiert wird. Die Lösung in Ammoniak ist gelb, diamagnetisch und stark ionisiert. Kryoskopische Messungen in flüssigem Ammoniak, für die eine neue Methodik angegeben wird, zeigten, daß das Salz monomer ist; in flüssigem Dimethyläther bei -40° scheint es stark aggregiert zu sein, vermutlich kolloidal, da es den Siedepunkt kaum verändert und durch Filter hindurch-

geht. In diesen Lösungen verhält sich das Ion HB(CH₃)₂⁻ wie ein Hydrid, es reagiert stöchiometrisch mit Silicium-chloroform und bildet die Menge Siliciumwasserstoff, die dem nicht an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff entspricht. Diese Reaktion wird beim Vergleich mit dem Borhydrid verständlich: Der Ersatz von H am Bor durch CH₃-Gruppen schwächt die Protonen-Bindungen; Hydrid-Ion wird also leichter abgespalten vom Dimethylborbydrid als vom Borhydrid-Ion. Wird nun ein Proton durch irgendwelche Reaktionen vom Bor entfernt, stößt das verbleibende einsame Elektronenpaar den am Bor zurückgebliebenen Wasserstoff als Hydrid-Ion ab, wie es eben beim Ion (CH₃)₂BH²⁻ der Fall ist. Die Wirkung dieses einsamen Elektronenpaares ist also eine Steigerung der Protonenaufnahme oder der Fähigkeit, unpaare Elektronen zu Kovalenzbindungen aufzunehmen, d. h. das (CH₃)₂BH²⁻-Ion ist eine sehr starke Base, wie auch aus dem Vergleich des hypothetischen BH₃⁻ mit der isoelektronischen Reihe OH₂⁺, NH₃, CH₃⁻ hervorgeht. Das wird besonders demonstriert durch die Addition von Trimethylbor (CH₃)₃B, in flüssigem Ammoniak zu einer gelben Lösung von Na₂HB(CH₃)₂ · B(CH₃)₃. Diese Verbindung ist noch bei 100° im Vakuum stabil und besitzt vermutlich B—B-Bindungen. Eine ähnliche Reaktion führt in flüssigem Dimethyläther zu einem Produkt, das aber bei 25° bereits B(CH₃)₃ verliert. Es handelt sich wahrscheinlich um NaHB(CH₃)₂, das in Trimethylbor und Natriumhydrid zerfällt. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 3745 [1952]). —J. (677)

Über die Verwendung von Anionenaustauschern als Katalysatoren berichten Cl. J. Schmidle und R. C. Mansfield. Bereits früher war die Hydrolyse von Nicotinonitril zum Nicotinsäureamid, die Aldolisierung von Aldehyden und die Mutarotation der Glucose durch Ionenaustauscher untersucht worden, und Zaslawsky und Astle verwendeten Austauscher um Knoevenagel-Kondensationen auszuführen. Anionenaustauscher sind wirksame Katalysatoren für eine Anzahl Reaktionen, besonders solche, die geringe Katalysatorkonzentrationen und niedrige Temperaturen erfordern. Begrenzt wird ihre Anwendung hauptsächlich durch die geringe physikalische und chemische Resistenz der quaternären Polystyrol-Ammoniumsalze (z. B. Amberlite IRA 400 und IR-4B). Sie wurden für die Cyanhydrin-Synthese, die Benzoin-Kondensation, Diacetalkohol-Bildung Cyanäthylierung und Nitroalkohol-Bildung verwendet. Drei verschiedene Arbeitsweisen werden beschrieben: das einfache Zusammenröhren mit dem Katalysator, wenn lange Reaktionszeiten erforderlich sind (z. B. Cyanäthylierung); das Durchlaufen durch eine ummantelte Kolonne, die den Katalysator enthält, bei relativ schnell verlaufenden und kontinuierlichen Prozessen (z. B. Benzoin-Kondensation); das Kochen am Rückfluß, wobei das Kondensat durch den Austauscher tropft. Diese Methode gestaltet das Reaktionsprodukt dauernd aus der Reaktionszone zu entfernen und die Weiterkondensation oder Rückreaktion zu unterdrücken (z. B. Diacetalkohol-Synthese). Die Ausbeuten betragen in allen Fällen zwischen 50 und 80 %. (Ind. Engng. Chem. 44, 1388 [1952]). —J. (728)

5-Chlor-7-jod-8-oxychinolin (Vioform) (I) dismutiert beim Kochen in Dioxan-Lösung in 5,7-Dijod- und 5,7-Dichlor-8-oxychinolin (II) und (III), wie T. Nögrádi mitteilt.

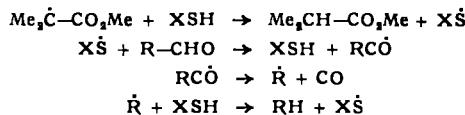


Daneben erleiden die Substanzen, vielleicht unter der protonenfangenden Wirkung des Dioxans, sekundäre Veränderungen. (Chem. Ber. 85, 104 [1952]). —J. (727)

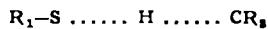
Siloxan-haltige Polyalkylensulfide stellen C. S. Marvel und H. N. Cripps dar. Dabei wurde das Tetramethyldiallylsiloxan mit Thioessigsäure und durch anschließende Hydrolyse zu dem entsprechenden Dithiol umgesetzt und dieses dann mit verschiedenen Dienen der Blockpolymerisation unterworfen. Diese Siloxan enthaltenden Polyalkylensulfide sind schwere, ölige und klebrige Substanzen. Weiter wurde die Emulsionspolymerisation von Diallyldimethylsilan und Hexamethylendithiol in Acetatpuffer unter Zusatz eines elektrolytfreien Emulgators und einer Lösung von Ammoniumperoxydisulfat, Natriumbisulfit und Kupfersulfat ausgeführt. Die Polymerisation verlief zwischen pH 3,0 und 5,0 optimal und ohne nennenswerte Hydrolyse des Diallyldimethylsilans. Es wurden ferner einige andere Polyalkylensulfide des

Diallyldimethylsilans über das Dithiol hergestellt. Die Blockpolymerisation ergab höhere Polymere als die Lösungs- und Emulsionspolymerisation. (J. Polymer Sci. 9, 53 [1952]). —K. (742)

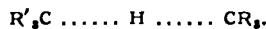
Die Thiol-katalysierte homolytische Zersetzung von Aldehyden untersuchten E. F. P. Harris und W. A. Waters. In Gegenwart von Radikalen aus der thermischen Spaltung von Peroxyden oder aliphatischen Azoerbindungen werden Aldehyde dehydriert zum Radikal R—CO[·] und dann unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Bildung des Radikals R—CO[·] decarboxyliert. Die Reaktionskette ist aber sehr kurz und wird rasch abgebrochen durch Bindung des Radikals R—CO[·] an das Initiator-Radikal. Wird jedoch Thiol zugesetzt, das ein sehr wässriger Dehydrierungskatalysator ist, verläuft die Reaktion mit längerer Kette nach



Bereits 0,5 Mol-Prozent bewirken 80–90 % Zersetzung von α -verzweigten Aldehyden. Die Reaktion ist in der Mehrzahl ihrer Schritte nun exotherm, während sie vorher thermoneutral war. Die Aktivierungsenergie des Übergangs

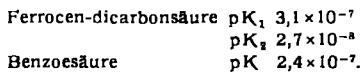


ist geringer als die der Wasserstoff-Übertragung zwischen Kohlenwasserstoff-Radikalen nach



(Nature [London] 170, 212 [1952]). —J. (673)

Ferrocen nennen R. B. Woodward, M. Rosenblum und M. C. Whiting das neue aromatische System Eisen-bis-cyclopentadienyl¹⁾. Es enthält zwei Ringe mit je fünf äquivalenten C—H-Gruppen, die, ähnlich wie im Benzol, durch mehr als eine Einfachbindung miteinander verbunden sind. Ferrocen verhält sich dementsprechend wie eine aromatische Substanz. Mit Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff entsteht ein rotes Diacetyl-Derivat, Fp 130/31° C. Dies gibt ein kristallisiertes Dioxim (Fp 200°) und bei der Oxydation mit Hypojodit Ferrocen-dicarbonsäure (Subl. unz. oberhalb 230°). Ihr Dimethylester schmilzt bei 114/15°. Die Acylferrocene, die auch mit anderen Säurechloriden erhalten wurden, lösen sich leicht in Säuren mit auffälliger Halochromie, sind photolabil und, im Gegensatz zur Stammverbindung, nicht unzersetzt oxydierbar. Diese selbst gibt mit starken Oxydationsmitteln, wie NO_2^+ oder Br^+ das Ferricinium-Kation $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$. Strukturchemisch ist es am wahrscheinlichsten, daß die Acylgruppen an verschiedene Ringe gebunden sind. Der aromatische Charakter der Ferrocen-Derivate kommt besonders zur Geltung bei dem Vergleich der IR-Spektrum mit entsprechenden Benzol-Abkömlingen, und auch durch die Aciditätskonstanten, die in der Tabelle zusammengestellt sind:

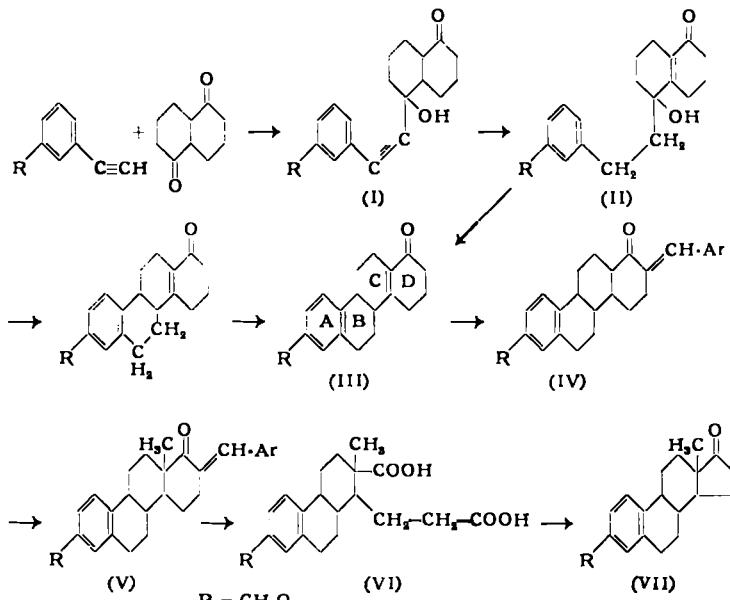


Die geringe Differenz zwischen den beiden Dissoziationskonstanten der Ferrocen-dicarbonsäure zeigt, daß die beiden Carboxyle sich nur wenig beeinflussen, folglich möglichst weit auseinander stehen müssen, während die Ähnlichkeit mit dem pK-Wert der Benzoesäure zeigt, daß die Ring-C-Atome des Ferrocens und also auch das zentrale Eisenatom elektrisch neutral sind. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 3458 [1952]). —J. (726)

Die Totalsynthese des Östrons und drei weiterer isomerer Racemate mit Östron-Struktur gelang W. S. Johnson und Mitarbeitern auf einem von dem Verfahren von Anner und Miescher (Helv. Chim. Acta 31, 2173 [1948]) unabhängigen Wege. Das Kaliumsalz des p-Methoxy-phenylacetylen wurde aus m-Oxy-acetophenon dargestellt und im Verhältnis 1:1 mit Dekalin-1,5-diol kondensiert. Die Acetylen-Bindung der ungesättigten Carbinole (I) (α und β) wurde zu den gesättigten Carbinolen α und β -(II) reduziert. Die Dehydrierung der beiden Isomeren mit Aluminiumchlorid gab vorwiegend die α -Form der tetracyclischen 1-Keto-8-methoxydodekahydrochrysene (III). Um die stereoisomeren Formen zu erhalten, wurde ein Umweg beschritten, indem zunächst mit Palladium dehydriert und dann mit Chlorwasserstoff cyclisiert wurde. Nun wurden diese α -, β - und γ -Formen des ungesättigten Ketons in die Benzyliden-Verbindungen (IV) übergeführt, wobei β - und γ -Isomeres das gleiche Derivat gaben, und mit Kalium-tert.-Butylat isomerisiert. Gleichzeitig wurde mit Methyljodid die angu-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 143, 229 [1952].

läre Methyl-Gruppe eingeführt. Das α -Benzyliden-Derivat gab die zwei Epimeren an C17, das diese Methyl-Gruppe trägt (α^1 und α^2), ebenso entstanden aus dem β -Derivat die Epimeren β^1 und β^2 (V). Die Ozonisierung dieser Ketone gab die entspr. α^1 , α^2 , β^1 - und β^2 -Homo-marianolsäure-methylester (VI), die durch Pyrolyse in die Östron-methylester (VII) übergehen. Diese wurden



auf bekannte Weise entmethyliert zu den α^1 -, α^2 -, β^1 - und β^2 -Östronen, von denen das β^2 -Produkt identisch war mit der racemischen Form des natürlichen Östrons und β^1 mit dem Lumiöstron, das also an C13 isomer mit Östron ist. Die Spaltung gelang durch Verestern mit 1-Methoxy-acetylchlorid. Das 1-Methoxyacetat des natürlichen und synthetischen D-Östrons schmilzt bei 133,5 bis 135°. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 2832 [1952]). —J. (656)

Hyaluronidaseinhibitoren von klinischem Interesse (ein neuer Antifertilitätsfaktor). Daß die im Sperma des Menschen und vieler Säugetiere vorkommende Hyaluronidase¹⁾ bei der Befruchtung eine wichtige Rolle spielt, ist unzweifelhaft, wenn auch der Mechanismus noch ungeklärt erscheint²⁾. Die Verwendung von Hyaluronidaseinhibitoren zur Herabsetzung der Konzeptionswahrscheinlichkeit wurde schon vor längerem tierexperimentell geprüft³⁾. —Hesperidin hemmt als dem „Vitamin P“-wirksamen Rutin verwandte Substanz Hyaluronidase. In neuester Zeit konnten Martin und Beiler⁴⁾ mit oralem Gaben seines Phosphates Ratten zeitweise sterilisieren. Vor kurzem bestätigte B. F. Sieve⁵⁾ dies und konnte bereits über 300 erfolgreiche Anwendungsversuche auch beim Menschen berichten. In teilweise über Jahre sich erstreckender Beobachtung erwiesen sich oral von Mann und Frau genommene Dosen von rund $\frac{1}{2}$ g Hesperidinphosphat in Tabletten zu 100 mg als absolut sicher konzeptionsverhindernd, dabei als bisher völlig unschädlich. Bei Aussetzen der Applikation ist in kurzer Zeit die Fertilität wieder erreicht, umgekehrt muß mindestens 10 Tage vor dem vermutlichen Ovulationstermin mit der Anwendung begonnen werden. Es darf allerdings nicht verkannt werden, daß nach diesen vorläufigen klinischen Ergebnissen noch keinesfalls zu einer unbedenklichen Verwendung geschritten werden kann. Falls Hesperidinphosphat nicht spezifisch gegen Spermahyaluronidase wirken sollte, wäre wohl bei langandauernder Einnahme mit einer Hemmung der doch in allen Organen vorkommenden Gewebshyaluronidasen⁶⁾ zu rechnen, deren Folgen noch nicht übersehen werden können. —Hierzu darf angemerkt werden, daß Hyaluronidase-Inhibitoren zunehmend an Interesse gewinnen auch gerade zur eventuellen Beeinflussung des mesenchymalen Bindegewebes oder vielleicht bei der Abwehr von Hyaluronidase-bildenden Keimen. Als besonders stark hemmend erwiesen sich von L. Hahn⁷⁾ dargestellte polykondensierte OH- und COOH-haltige Di- und Triphenylmethane. —G. (810)

¹⁾ H. Gibian, diese Ztschr. 63, 105–117 [1951]; ferner Erg. Enzymforsch. 13 [1953] im Druck (umfassende Bibliographie mit ca. 1400 Zitaten).

²⁾ Vgl. K. Wallenfels, diese Ztschr. 63, 218–219 [1951].

³⁾ G. Pincus, N. W. Pirie u. M. Chang, Arch. Biochem. 19, 388–396 [1948].

⁴⁾ G. J. Martin u. J. M. Beiler, Science [New York] 115, 402 [1952].

⁵⁾ B. F. Sieve, Science [New York] 116, 373–385 [1952].

⁶⁾ H. Gibian, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 291, 6–13 [1952].

⁷⁾ L. Hahn, Nature [London] 170, 282–283 [1952].