

Die Darstellung von Ditetellur-dekafluorid beschreiben W. D. English und J. W. Dale. Feinzerkleinertes Te wurde mit CaF_2 gemischt, bei 110 °C getrocknet und anschließend Fluor über die Mischung geleitet. Bei der Destillation des Umsetzungsproduktes wurden neben 62% TeF_6 , 19% Te_2F_{10} erhalten. Die Verbindung stellt eine farblose, schwere Flüssigkeit von merklicher Flüchtigkeit dar; K_p 54 °C, F_p -34 bis -33 °C; Verdampfungswärme 9440 cal/Mol; Trouton-Konst. 29,8; n_D^{20} 1,298; d_4^{25} 2,88. Das Deksafluorid ist ziemlich stabil, greift Glas langsam an, spaltet Jod aus einer Lösung von KJ in Aceton ab, ähnlich wie S_2F_{10} , mit dem es große Ähnlichkeit aufweist. Destilliertes Wasser oder 1–20proz. Lauge zeigten in 18 h keine merkliche Einwirkung. Na greift die Verbindung langsam an, während K unter Bildung eines unlöslichen, schwarzen Pulvers (Te) sehr heftig reagiert. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 2498). —Ma. (1112)

Darstellung und Eigenschaften von reinem Mangan(VII)-oxyd, Mn_2O_7 , beschreiben O. Glemser und H. Schröder. In konz. H_2SO_4 wird unter gutem Umrühren reines KMnO_4 in kleinen Portionen eingetragen und aus dem entstehenden Braunsteinschwamm vorsichtig Mn_2O_7 herausgeknetet (Ausbeute 60%). Das Oxyd ist eine in der Aufsicht grün metallisch glänzende, in der Durchsicht dunkelrote ölige Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. In der reduzierten wässrigen Lösung waren weder SO_4^{2-} noch K^+ -Ionen nachweisbar. F_p 5,9°; Zers. P. ca. 55°; D_4^{20} 2,396; elektrische Leitfähigkeit $\kappa < 4 \cdot 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; ϵ_0 3,28. Mn_2O_7 ist äußerst gefährlich. Seine Schlagempfindlichkeit entspricht der des Knallquecksilbers. Bei der langsamen Zersetzung unter Einwirkung von Feuchtigkeitssparten entsteht $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, bei dem explosionsartigen Zerfall vorwiegend $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$; Zers.-Wärme $56,5 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$. Viele organische Verbindungen reagieren mit Mn_2O_7 unter heftiger Detonation. (Z. anorg. allg. Chem. 271, 293 [1953]). —Ma. (1114)

Cuproin (2,2-Dichinoly) (I) als Kupfer-spezifisches Reagenz wird von J. Hoste und Mitarb. für die quantitative kolorimetrische Bestimmung des Kupfers empfohlen. Die Verbindung des Kupfers mit I läßt sich im pH -Bereich 2–9 mit Isoamylalkohol extrahieren, hat ihr Absorptionsmaximum bei 546 m μ und ist über Tage farbkonstant. Als Störungen werden nur Cyanide, Rhodanide und Oxalate angegeben. So ist z. B. die Bestimmung von 0,01–0,1% Kupfer ohne vorausgehende Trennungen in hochlegierten Stählen, die neben Eisen, noch Nickel, Chrom, Mangan, Titan, Molybdän, Kobalt, Vanadium und Wolfram enthalten, möglich. Auch die Bestimmung des Kupfers in Pflanzenteilen, Wasser, Organen, Blut und Ruß wird beschrieben. (Analyt. Chim. Acta 9, 263–274 [1953]). —Bd. (1129)

Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Cäsium wurden von C. Duval und M. Doan zusammengestellt und hinsichtlich Empfindlichkeit und Genauigkeit verglichen. Während man bei der Anwendung der Flammenphotometrie bei Verwendung eines Monochromators bei geeigneten Arbeitsbedingungen auf eine chemische Abtrennung des Cäsiums von anderen Elementen weitgehend verzichten kann, setzen die anderen, durchweg kolorimetrischen Verfahren seine Abtrennung besonders von Kalium und Rubidium voraus, wofür das papierchromatographische Verfahren von Miller und Magee (J. chem. Soc. [London] 1951, 3183) vorgeschlagen wird. Hinsichtlich ihrer Genauigkeit unterscheiden sich die untersuchten Methoden nicht wesentlich. In allen Fällen wird das Cäsium in eine schwerlösliche Verbindung übergeführt und aus dem kolorimetrisch bestimmten Gehalt dieses Niederschlags an Fällungsmittel die vorhandene Cäsium-Menge ermittelt. Die Niederschläge mit Dipikrylamin und mit Pikrinsäure werden direkt gelöst und kolorimetriert, der Platingehalt im gefällten Cs_2PtCl_6 wird entweder nach der Zinn(II)-chlorid- oder der Kaliumjodid-Methode bestimmt. In der gefällten Verbindung $\text{Cs}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ wird entweder eine Kobalt-Bestimmung mit Nitroso-R-Salz oder mit Hilfe der Vogelschen Reaktion ausgeführt, oder das Nitrit mit Novocain oder dem Griesschen Reagenz Sulfanilsäure und α -Naphthylamin bestimmt. Wegen seiner großen Empfindlichkeit und einfachen Ausführung bei gleicher Genauigkeit wird das letztgenannte Verfahren von den Verfassern allen anderen vorgezogen. (Mikrochimica Acta 1953, 200–211). —Bd. (1133)

Silber in Blei in der Größenordnung von 0,1–1,0 mg neben 1–10 g Blei (bis $\text{Ag} : \text{Pb} = 1 : 14000$) läßt sich nach G. Mannelli titrimetrisch unter Verwendung von KJ-Lösung bestimmen. Durch Ammoniumacetat wird ein Ausfällen von Bleijodid verhindert. Als Adsorptionsindikator dient Bromphenolblau, das im Äquivalenzpunkt einen Umschlag von blau nach purpur bewirkt.

Z. B. wird 1 g Probe in 2 ml H_2O + 6 ml konz. Salpetersäure gelöst, überschüssige Säure verjagt und mit Wasser und 2–5 ml 30proz. Ammoniumacetat-Lösung aufgenommen. Nach Zugabe von 2–3 Tropfen einer 0,1proz. wässrigen Bromphenolblau-Lösung wird mit 0,02 n KJ-Lösung titriert. (Analyt. Chim. Acta 9, 232–234 [1953]). —Bd. (1130)

Schreibkreide als Material für die „Säulenchromatographie“ verwendet B. N. Sen. Etwa 2 cm vom spitzen Ende des Kreidestückes werden 2–3 Tropfen der Probe aufgetropft und die Spitze in 10 ml mit HCl angesäuerten Wassers getaucht. In dem, im wesentlichen aus CaSO_4 bestehenden Stift steigt die Flüssigkeit mit einer wohldefinierten Wanderungsgrenze auf. Wenn diese nach 10–15 min das obere dicke Ende des Stiftes erreicht hat, entwickelt man das Chromatogramm unverzüglich entweder mit H_2S -Gas oder mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Man kann die Zonen durch Zerschneiden leicht voneinander trennen, mit entsprechenden Reagenzien digerieren und die Ionen einzeln im Filtrat bestimmen. Mit einer Reihe von binären Gemischen wurden Trennungen erzielt. Zahlenangaben fehlen. (Z. anorg. allg. Chem. 273, 183–185 [1953]). —Bd. (1128)

Platin-Verbindungen von Diolefinen und Cyclooktatraen stellte K. A. Jensen dar. Überschüssiges 1,5-Hexadien bildet mit einer wässrigen Lösung von K_2PtCl_4 einen Niederschlag, der aus CHCl_3 in Form hellgelber Kristalle der Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}$, Biallyl-dichlorplatin-(II), F_p 173 °C (Zers.) erhalten wird. Analog entsteht Biallyl-dijodplatin, $\text{PtJ}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}$, orangefarbene Kristalle. Biallyl-dichlorpalladium-(II), $\text{PdCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}$, kann aus 1,5-Hexadien und dem Benzonitrilkomplex $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ in Benzol erhalten werden; bräunlich-gelbe Kristalle. Diallyl-äther-dichlorplatin-(II), $\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})$, bildet ein weißes, kristallisiertes Pulver, F_p 180 °C (Zers.). Dipolmessungen deuten darauf hin, daß die Verbindungen cis-Verbindungen darstellen. Dies ist die einzig mögliche Konfiguration, wenn die Diolefine 2 Koordinationsstellen besetzen. Cyclooktatraen gibt mit einer wässrigen Lösung von K_2PtCl_4 bei 60 °C einen orange gefärbten Niederschlag von Cyclooktatraen-dichlorplatin (II), $\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{14}$, der in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Die entsprechende Jod-Verbindung, $\text{PtJ}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{14}$, ist orangefarben. Anscheinend nimmt der Kohlenwasserstoff, in gleicher Weise wie Biallyl, 2 Koordinationsstellen ein. (Acta Chem. Scand. 7, 866, 868 [1953]). —Ma. (1111)

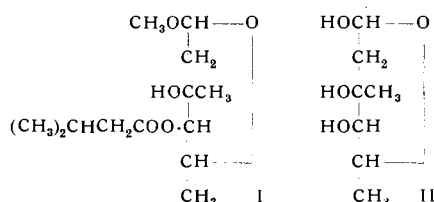
Eine Schnellmethode zur Identifizierung von Kunststoffen beschreibt D. L. Harms. Ein Teil der technisch verwendeten Polymeren läßt sich durch sein Infrarotspektrum identifizieren, zahlreiche Polymere sind jedoch einer solchen Analyse nicht zugänglich, weil sie unlöslich, unschmelzbar oder, durch zugesetzte Füllstoffe, undurchdringlich für Infrarotstrahlung sind. Für diese Gruppe, der vor allem die härtenden Harze, hochfluorierte Polymere und ein Teil der Silicone angehören, existiert keine rasche Identifizierungsmethode. Durch einfache trockene Destillation solcher Substanzen war es dem Autor möglich, Pyrolysate zu erhalten, die charakteristische Infrarotspektren geben, aus denen sich an Hand von Vergleichsspektren die Natur der Probe bestimmen läßt. Die Gewinnung der Pyrolysate ist denkbar einfach: In einem Reagenzglas werden bis zu 2 g Probe rasch erhitzt, wobei einige Tröpfchen des Pyrolysates am oberen Rand kondensieren, die zur Aufnahme des Spektrums genügen. Eine Analyse ist in 20 min möglich. Die Spektren geben auch in beschränktem Maße Aufschluß über zugesetzte Weichmacher. In der Arbeit ist eine größere Zahl von Vergleichsspektren zusammengestellt. Einige typische Beispiele zeigen die große Anwendbarkeit und ungewöhnliche Schnelligkeit der Methode. (Analytical Chem. 25, 1140 [1953]). —Ro. (1134)

Über das Ausbessern von Beton unter Verwendung von Kunststoffen berichtet E. Rissel. Bei altem Beton ist es schwierig, eine dünne Mörtelschicht haltbar aufzubringen. Vorheriges Aufrauhn durch Spitzarbeit, Sandstrahl oder Absäuern ist stets notwendig. Bei der Verwendung von Kunststoffen wird diese Arbeit durch einen Klebevorgang ersetzt. Die „Polychemie“, Frankfurt hat dazu eine sog. „PCI-Betonemulsion“ hergestellt, deren Hauptbestandteil Polyvinylacetat ist. Die übrigen Zusätze zur Gewinnung bestimmter Mörtel Eigenschaften werden nicht genannt. Auf die von Staub gereinigte schadhafte Betonstelle wird — am besten mit Spritzpistole — die „PCI-Betonemulsion“ als dünner Film aufgebracht. Nach dem Auftrocknen der Emulsion wird der Flickmörtel, dem ebenfalls PCI-Emulsion zugesetzt ist, aufge-

bracht. Der Emulsionszusatz erhöht gleichzeitig die meisten Qualitätsmerkmale des Betons. Für großflächige Ausbesserungen hat die Fa. das „Connectol“ herausgebracht. Versuche auf der Autobahn zeigen, daß selbst bei dünnsten Flickdecken durch den Klebevorgang eine gute Bindung erzielt wird. (Zement-Kalk-Gips, Heft 4, 1953). —Ro. (1096)

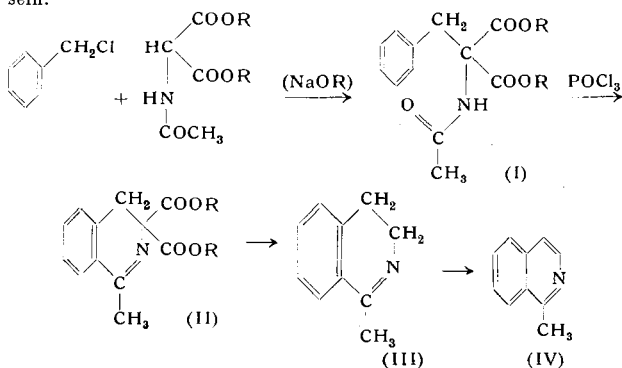
Halogen am Brückenkopf bicyclischer Systeme galt bisher als nicht reaktionsfähig. Jetzt konnten jedoch W. v. E. Doering und Mitarb. zeigen, daß Brom in 1-Brom-bicyclo(2.2.1)-heptan und in 1-Brom-bicyclo-(2.2.2)-octan mit wäßrigem Silbernitrat reagiert und man zu den entspr. Oxy-Verbindungen gelangt. Das Brom sitzt im Bicyclo-octan-Derivat wesentlich lockerer als im Bicyclo-heptan, es kann im ersten Fall bereits bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit abgespalten werden. Dieser Unterschied wird als Stütze für die Hypothese angesehen, daß ein tetraedrisches Carboniumion (im Bicyclo-octan) höhere Energie besitzt als ein planares (im Bicyclo-heptan). (J. Amer. chem. Soc. 75, 1008 [1953]). —J. (1138)

Die Isolierung und Konstitutionsaufklärung von Mycarose, einem verzweigt-kettigen Desoxyzucker, teilen P. P. Regna, F. A. Hochstein, R. L. Wagner jr. und R. B. Woodward mit. Spaltung des Antibiotiums Magnamycin mit n-methanolischer HCl gibt neben einer Base eine ölige neutrale Substanz, $C_{13}H_{24}O_5$, $Kp_{1,1}$ 116°, n_D^{25} 1,4493, die das 4-Isovaleryl-methylglykosid eines neuen Zuckers, Mycarose, der Struktur I, darstellt. Alkalische Spaltung



liefert Isovaleriansäure und eine Mischung anomerer Methylmycaroside, die durch Fraktionierung im Vakuum in ein kristallisiertes Isomeres, Fp 60,5–61 °C, $Kp_{1,1}$ 65 °C, $[\alpha]_D^{25}$ –141°, $C_8H_{16}O_4$, und ein öliges Isomeres, $Kp_{1,1}$ 107 °C, zerlegt werden kann. Hydrolyse des Methylmycarosids mit wäßriger Säure gibt kristallisierte Mycarose, $C_7H_{14}O_4$ (II), Fp 128–129 °C, $[\alpha]_D^{25}$ –31,1 °C. Mycarose reduziert Fehlingsche Lösung sehr langsam, enthält 2 C–CH₃-Gruppen, 3 aktive H-Atome, verbraucht 2 Mol Perjodat unter Bildung von je 1 Mol Acetaldehyd und Ameisensäure. (J. Amer. chem. Soc. 75, 4625 [1953]). —Ma. (1113)

Die Synthese von Isochinolinen mittels Acetaminomalonesters beschreibt F. Galat. 2-Acetamino-2-carbomethoxy-3-phenyl-propionsäure-ester (I), Fp 164/65 °C wurde der Bischler-Napieralski-Reaktion unterworfen und durch Phosphor-oxychlorid zum Dihydro-isochinolin (II) Fp 160/65 °C (Zers.), cyclisiert. Dieses wurde verseift, decarboxyliert (III) und schließlich mit Palladium-Kohle dehydriert zu 1-Methyl-isochinolin (IV), Fp 208/210 °C, Sulfat Fp 248/50 °C. Die Reaktion scheint sehr ausbaufähig zu sein.

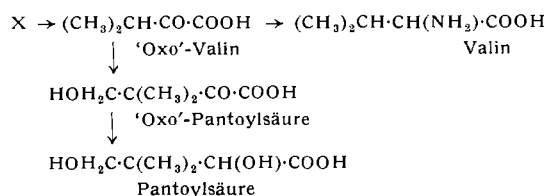


(J. Amer. chem. Soc. 75, 1738 [1953]). —J. (1139)

Über Oxydationsreaktionen mit Trifluor-peressigsäure berichten W. D. Emmons und A. F. Ferris. Eine Lösung von H_2O_2 in Trifluoressigsäure besitzt besonders ausgeprägte Eigenschaften als Oxydationsmittel, die wahrscheinlich auf der Bildung von Pertrifluoressigsäure beruhen: $\text{CF}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{COOOH} + \text{H}_2\text{O}$. Das Reagenz oxydiert Anilin und substituierte Aniline in hervorragenden Ausbeuten zu Nitrobenzolen. Anilin, p-Nitranilin

und p-Aminobenzonitril geben Nitrobenzol, p-Dinitrobenzol und p-Nitrobenzonitril (Ausbeute 79, 86, 98%). Peressigsäure-Oxydation von Anilin liefert dagegen 11% Nitrobenzol und 71% Azoxybenzol. Pertrifluoressigsäure stellt auch ein sehr wirksames Mittel zur Hydroxylierung von Olefinen dar. Sie bewirkt quantitative Hydroxylierung von Ölsäure. Nitrosamine gehen leicht in Nitramine über: $\text{R}_2\text{N}-\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{N}-\text{NO}_2$. Äthyl-nitrosamin und Diäthyl-nitrosamin entstehen in 76 bzw. 77proz. Ausbeute. Die Umsetzungen werden meist in überschüssiger Trifluoressigsäure als Lösungsmittel unter Zusatz von 90proz. H_2O_2 vorgenommen. (J. Amer. chem. Soc. 75, 4623 [1953]). —Ma. (1115)

Ein Zusammenhang zwischen der Synthese von Valin und Pantothenensäure (und zwar der Pantoysäure-Komponente) besteht nach Versuchen von Maas und Vogel an *B. coli*-Mutanten. α -Ketoisovaleriansäure (Dimethyl-brenztraubensäure, „Oxo“-Valin), die schon früher als Vorstufe des Valins erkannt worden war, erwies sich auch als Muttersubstanz der Pantoysäure. Beweisend hierfür war besonders, daß eine Valin-Mutante, bei der die Valin-Synthese vor der Stufe des „Oxo“-Valins genetisch blockiert ist, auch Pantoysäure als Wachstoffsstoff benötigt, da diese nicht mehr synthetisiert wird. Die Pantoysäure-Synthese setzt aber nach Zugabe nicht nur von „Oxo“-Pantoysäure, sondern auch von „Oxo“-Valin wieder ein. Der Verlauf der Synthesen läßt sich also durch folgendes Schema wiedergeben:



Somit haben sich im wesentlichen die älteren Annahmen von Kuhn und Wieland (Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 121 [1942]) über die biologische Pantoysäure-Synthese als richtig herausgestellt. Allerdings ist Valin nicht Ausgangssubstanz, sondern ein „Nebenprodukt“ im Verlauf der Synthese. (J. Bacteriol. 65, 388 [1953]). —Mö. (1107)

Ein hochwirksamer, flüchtiger Hemmstoff wurde von A. G. Winter und M. Hornbostel im Meerrettich gefunden. Er wirkt gleichmäßig gegen *Esch. coli*, *Staph. aureus* und *Bac. subtilis*. Schon nach dem Genuß von 10–25 g Meerrettich ist er im Harn nachweisbar. Später als 3 h nach dem Verzehr abgegebener Urin ist nur in Ausnahmefällen noch aktiv. Getrockneter Meerrettich ist inaktiv, wird aber nach Befeuchten aktiv. Über die chemische Natur des Antibiotiums bestehen noch Unklarheiten. Es wurde zunächst ein Senföl vermutet, jedoch kann es sich nicht um die Senfölkomponekte des Sinigrins handeln, da sich die Sinigrinhaltigen Cruciferen in ihrer antibiotischen Wirksamkeit völlig anders verhalten. Da mit der normalen Nahrung (außer im Meerrettich z. B. auch in der Kapuziner- und Gartenkresse) Antibiotica mit hohem Wirkungsspektrum aufgenommen werden, wird eine prophylaktische oder therapeutische Wirkung diskutiert. (Naturwiss. 40, 489 [1953]). —Schm. (1126)

Daphnien als Testtiere zum Nachweis von Insektizid-Spuren. Eine quantitative Insektizid-Bestimmung mit Daphnien wurde von C. Kocher, W. Roth und J. Treboux erarbeitet. Dabei wird das Analysenmaterial (Früchte, Gemüse u. a.) zunächst mit wasserfreiem Na_2SO_4 zerrieben und in einem speziellen Durchfluß-Extraktor mit Diäthyläther 12 h extrahiert; der Äther wird abdestilliert und der Rückstand in Äthanol aufgenommen. In diesem Extrakt wird der Insektizid-Gehalt in wäßriger Lösung mit *Daphnia pulex* de Geer oder ähnlichen Formen quantitativ bestimmt. Als „Vergleichsextrakt“ wird das gleiche, aber insektizidfreie Pflanzenmaterial mit einer bekannten Menge Insektizid versetzt und ebenso extrahiert. Außerdem wird noch ein „Kontroll-extrakt“ benötigt, der aus unbehandeltem Pflanzenmaterial durch die gleiche Extraktion erhalten wird. Alle drei Auszüge sollen in einer Serie biologisch getestet werden. Der Test beruht auf einem Vergleich des zu bestimmenden Extrakts mit einer Verdünnungsreihe (hergestellt durch Verdünnen des Vergleichsextrakts mit dem Kontroll-extrakt). Die Temperatur der Lösungen muß die gleiche sein wie in der Daphnien-Zucht. Als Maß für die insektizide Wirkung gilt der prozentuale Anteil an schwimmfähigen Tieren. Die Methode erlaubt wesentlich geringere Insektizidmengen nachzuweisen, als dies chemisch-analytisch möglich ist. (Mitt. Schw. Entomolog. Ges., XXVI, Heft 1, 47/55). —Schm. (1127)