

Die Darstellung von reinem Tantal(IV)-chlorid beschreiben H. Schäfer und L. Grau. Wird Ta(V)-chlorid-Gas bei 400 °C mit Rein-aluminiumfolie reduziert, dann entsteht gasförmiges Ta(IV)-chlorid, das sich unterhalb ca. 230 °C in groben, fast schwarzen Kristallen abscheidet; $3 \text{ TaCl}_5\text{gas} + \text{Al} = \text{TaCl}_4\text{gas} + \frac{1}{2} \text{ Al}_2\text{Cl}_6\text{gas}$. Nach den Debye-Scherrer-Diagrammen ist TaCl_4 mit NbCl_4 isomorph. Die braunen Lösungen des Chlorids in verdünnter Säure wirken stark reduzierend. Die Ta^{4+} -Lösung wird durch Oxydationsmittel entfärbt. Aus der oxydierten Lösung scheidet sich allmählich Tantalensäure in Flocken ab. Der thermische Zerfall von TaCl_4 verläuft zwischen 280–340 °C nach: $2 \text{ TaCl}_4 = \text{TaCl}_5 + \text{TaCl}_3$. (Z. anorg. allg. Chem. 275, 198 [1954]). —Ma. (Rd 101)

Leitfähigkeitsmessungen bei hoher Frequenz an Polyelektrolyten führten C. S. Chadwick und S. M. Neale aus. Bei normalen binären Elektrolyten, z. B. KCl, steigt die Leitfähigkeit bei einer Frequenz von etwa 10 MHz an. Nach der Theorie von Debye und Hückel bedeutet das, daß die Relaxationszeit in der Größe von 10^{-7} sec ist. Bei Polyelektrolyten (Na-Polyakrylat) beginnt der Leitfähigkeitsanstieg schon bei 0,1 MHz. Die sehr viel kleinere Relaxationszeit bei Polyelektrolyten (10^{-6} sec) ist bedingt durch die zylindrische Symmetrie der Ionenwolke. Wenn das gestreckte Polion in Achsenrichtung aus der Ionenwolke gezogen wird, ist die rücktreibende Kraft kleiner, wenn es senkrecht zur Achse aus der Ionenwolke gezogen wird, ist sie in gleicher Größenordnung wie bei 1,1-wertigen Elektrolyten. Summation über alle Winkel bei statistischer Orientierung der Teilchen ergibt, daß die Relaxationszeit bei Polyelektrolyten größer sein muß als bei normalen Elektrolyten. (Nature [London] 173, 493 [1954]). —St. (Rd 109)

Siloxen reduziert Aldehyde und Ketone zu Alkoholen, wie H. Kautsky, H. Keck und H. Kunze fanden. Die Carbonyl-Gruppe lagert sich an die SiH-Bindung des Siloxens an unter Bildung farbiger Alkoxy- oder Aroxy-siloxene, die zunächst an der Oberfläche des Siloxens gebunden bleiben und aus dem Reaktionsgemisch abfiltriert werden können. Nachfolgende Hydrolyse setzt die Alkohole in Freiheit; von der gleichzeitig entstandenen Silizium-Verbindung wird abfiltriert. Die Reduktion ist eine wärme- oder lichtkatalysierte Reaktion, die Lichtreaktion außerdem eine autosenibilisierte Reaktion, wie die Umsetzung des Siloxens mit organischen Halogenverbindungen. Sie besitzt möglicherweise Bedeutung für die Reduktion sehr empfindlicher Carbonyl-Verbindungen bei extrem milden Bedingungen. (Z. Naturforsch. 9b, 165 [1954]). —Be. (Rd 111)

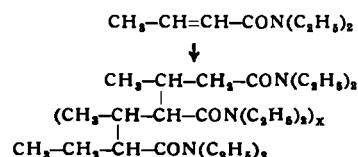
Verbindungen, die Nitro- und Fluor-Gruppen enthalten beschreiben D. J. Cook, O. R. Pierce und E. T. McBee. Ausgehend von Fluoralhydrat oder Heptafluor-butyraldehyd-hydrat erhält man durch Kondensation mit Nitroalkanen die entspr. Fluor-haltigen Nitroalkohole. Von diesen gelangt man durch Wasserabspaltung zu fluorierten Nitroolefinen. Diese sind weiteren Reaktionen zugänglich. Reduktion mit LiAlH_4 führt zu fluorierten Nitroalkanen; Michael-Addition von weiteren Nitroalkanen ergibt gute Ausbeuten an fluorierten Dinitro-Verbindungen; 1,4-Addition von Grignard-Reagenzien an die Doppelbindung neben der Nitro-Gruppe macht verzweigte Verbindungen zugänglich; ebenso lassen sich Malonester, Äthanol (zum entspr. Äther: z. B. $\text{C}_2\text{F}_5\text{—CH(OC}_2\text{H}_5\text{)—CH}_2\text{—NO}_2$) und p-Amino-benzoesäure (zu $\text{C}_2\text{F}_5\text{—CH(CH}_2\text{—NO}_2\text{)—NHCO}_2\text{H}$) addieren. Jedoch sind nur Basen-katalysierte Additionsreaktionen in brauchbaren Ausbeuten möglich. Hydrierung der Nitro-Gruppen führt zu einer Reihe fluorierter Amine, bzw. Aminoalkohole. (J. Amer. chem. Soc. 76, 83 [1954]). —V. (Rd 121)

Eine Katalyse der Umwandlung Cumarine \rightleftharpoons Cumarinsäuren durch Quecksilber-Salze fand T. R. Seshadri. HgCl_2 wandelt in neutraler wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung Cumarinsäuren extrem leicht in die entsprechenden Cumarine um. Die Reaktion verläuft anscheinend über Additionsprodukte mit HgCl_2 als Zwischenstufen. Die umgekehrte Umwandlung von Cumarinen in Cumarinsäuren wird sehr leicht durch Schütteln von gepulvertem Cumarin mit verdünntem Alkali und einer kleinen Menge von frisch hergestelltem HgO bewerkstelligt. (Chem. a. Ind. 1954, 308). —Ma. (Rd 102)

Die Darstellung und die Reaktionen des Succin-imidins beschreiben J. A. Elvidge und R. P. Linstead. Diese in Form der freien Base bisher noch unbekannte Verbindung erhielten sie durch Erhitzen von Succin-dinitril (aus Acrylnitril und Blausäure) mit methanolischem Ammoniak unter Druck. Die Base und auch ihr Hydrochlorid haben keine charakteristischen Schmelzpunkte. Die

freie Base entwickelt bei Lösung in kaltem Wasser Ammoniak unter Bildung des 5-Imino-2-pyrrolidons. Im kochenden Wasser entsteht Succinimid. Succinimidin reagiert schrittweise mit Anilin zu 2-Phenyl-succin-imidin und 2,5-Diphenylimino-pyrrolidin. Ersteres ergibt mit warmem Wasser 5-Phenylimino-2-pyrrolidon, letzteres führt bei Behandlung mit warmem Wasser zu Bernsteinsäure-dianilid. Man nimmt an, daß die Verbindung tautomer als Amino-Imino-Pyrrolin und Diaminopyrrol vorliegen kann. (J. Chem. Soc. [London] 1954, 442). —V. (Rd 119)

α - β -ungesättigte Amide polymerisieren reduktiv, wie H. R. Snyder und R. E. Putnam am N,N-Diäthyl-crotonamid fanden. Wird das Amid mit $\frac{1}{20}$ Moläquivalent LiAlH_4 reduziert, so verläuft die Polymerisation vermutlich nach folgendem Prinzip:



Dieses Polymerisationsprinzip wird durch die Übereinstimmung der Infrarotspektren von Polymeren und Dimeren gestützt. Letzteres entsteht bei Anwendung einer größeren Menge LiAlH_4 und wurde durch Synthese als N,N,N',N'-Tetraäthyl- α -äthyl- β -methyl-glutaramid bewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 76, 33 [1954]). —V. (Rd 120)

Den sterischen Verlauf der Reduktion von α -Ketosäureestern optisch aktiver Alkohole mit $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ konnten V. Prelog, M. Wilhelm und D. B. Bright klären. Phenyl-glyoxylsäureester des (—)-Menthols, (+)-Borneols und α -Amyrins wurden mit $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ in Äther reduziert, wobei optisch aktives Phenyläthandiol-(1,2) entsteht. Durch Reduktion von reiner D-(+)-Mandelsäure zu D-(+)-Phenyläthandiol war eine eindeutige konfigurations-Verknüpfung möglich. Der sterische Verlauf der bisher untersuchten asymmetrischen Reaktionen der α -Ketosäureester optisch aktiver Alkohole — Reaktion mit Grignard-Verbindungen und Reduktion mit Amalgamen — entspricht dem Verlauf der Reduktion mit $\text{Li}(\text{AlH}_4)$. (Helv. Chim. Acta 37, 221 [1954]). —Be. (Rd 88)

Die Synthese von Polyenyl-phenylketonen beschreiben Richard Kuhn und H. A. Staab. Die Reformatsky-Synthese ließ sich auf ω -Bromacetophenon ausdehnen und damit zur Keton-Synthese heranziehen. So wurde mit Zink und Crotonaldehyd Sorbophenon (1-Phenyl-hexadienon-(1)) erhalten. Ausbeute 10–12%, Fp 47–48 °C, gelbliche Nadeln. Analog erhält man mit Sorbin-aldehyd das 1-Phenyl-octatrienon-(1) in 4–5% Ausbeute (orange-gelbe Nadeln Fp 94–95 °C). Die Absorptionsspektren der Ketone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}_3$ zeigen eine Verschiebung von λ_{max} um 40–45 m μ wenn n um 1 zunimmt. Interessant ist, daß Ketone vom Typ $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COCH}_3$ für gleiches n bei längeren Wellenlängen absorbieren als die hier beschriebenen, obwohl nur diese gekreuzte Doppelbindungen enthalten. (Chem. Ber. 87, 262 [1954]). —Be. (Rd 89)

Die papierchromatographische Trennung und Bestimmung von Aminosäuren, organischen Säuren und Zuckern aus pflanzlichem und tierischem Material beschreiben C. C. Woodward und G. S. Rabideau. Sie stellen ein zweidimensionales Chromatogramm der alkoholischen Extrakte her und besprühen nacheinander mit Ninhydrin, Methylrot und 3,5-Dinitrosalicylat. Die Farbflecken werden jeweils mit Standardflecken von reinen Substanzen verglichen, um die Mengen zu bestimmen. Es ist eine weitere Unterscheidung zwischen reduzierenden und nicht reduzierenden Zuckern möglich. Die Erfassungsgrenze beträgt für Aminosäuren 1–5 γ , organ. Säuren 25 γ , reduz. Zucker 15 γ , und nicht reduz. Zucker 60 γ pro Chromatogramm. (Analyt. Chemistry 26, 248 [1954]). —Be. (Rd 90)

Eine Erhöhung des Trenneffektes bei der Papierchromatographie erzielen F. Irreverre und M. Martin, indem sie die Lösungsmittelmenge regulieren und dem verwendeten Papier anpassen. Das Papier wird zu einem Zylinder gerollt, senkrecht in einen Glaszylinder gestellt und die Substanz nahe einer der oberen Ecken aufgebracht. Auf dem oberen Rand des Papierzylinders liegt ein Rundfilter, beschwert mit einer Glasplatte, aus dessen Mitte senkrecht nach unten ein oder mehrere Dochte aus Baumwolle in eine Schale mit dem Lösungsmittel tauchen. Über die Dochte steigt nun, je nach ihrer variierbaren Zahl und Länge, mehr oder

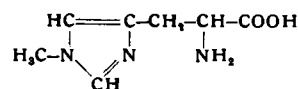
weniger Lösungsmittel in das Rundfilter und gelangt auf den Papierzylinder, wo absteigend das Chromatogramm entwickelt wird. Nach dem Trocknen wird das Papier aufgerollt, um 90° gedreht zu einem neuen Zylinder geformt und senkrecht zur ersten Richtung entwickelt. Vergleiche mit der aufsteigenden Methode von Wilkams und Kirby bei der Trennung von 18 Aminosäuren zeigen eindeutig die Überlegenheit des beschriebenen Verfahrens. (Analyt. Chemistry 26, 257 [1954]). —Be. (Rd 92)

Blausäure-Vergiftung. Bei einem Unfall wurde ein Mann mit flüssiger Blausäure übergossen und zeigte 1 h keine Lebenszeichen mehr. Durch folgende Hilfsmaßnahmen, bei denen alle Helfer Gasschutz und Gummihandschuhe trugen, konnte er gerettet werden: Nach raschster Bergung Wiederbelebungsversuche durch künstliche Atmung, die auch während dem sofortigen Transport zum Sanitätsraum und im Verlauf der weiteren Hilfsmaßnahmen nicht unterbrochen wurde. Entfernung der Kleider und Waschen des Körpers mit viel Wasser. Injektionen von 2 cm³ Lobelin subcutan und 2 cm³ Pervitin i.v. Fortsetzung der künstlichen Beatmung mit Elektrolunge, wobei Sauerstoff und alle 2 min je 5 bis 20 sec Amylnitrit mitinhaliert wurde. Warmhalten des Körpers durch Wolldecken und Heißluftkasten. Weitere Injektion von 35 cm³ 2proz. Natriumthiosulfat-Lösung i.v. innerhalb von 35 min, außerdem 5 cm³ Coramin i.v. und 3 cm³ Pervitin i.v. Nach Aufnahme ins Krankenhaus heißes Vollbad zur Entfernung noch anhaftender Blausäure.

Befund: Nach 60 min schwaches Wiedereinsetzen der Herz-töne; nach 120 min Beginn einer flachen, langsamen Eigenatmung sowie schwerer krampfhafter Anfälle mit Schüttelfrost und Erbrechen. Nach 7 Tagen noch schwere Krisis mit Nieren-(Urämie) und Hirnschäden. Nach 10 Tagen Abklingen aller Symptome. (Chem.-Ing.-Technik 26, 291 [1954]). —Mgl. (Rd 110)

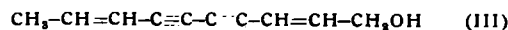
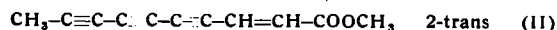
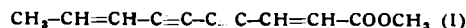
Isolierung und Konstitutionsermittlung einer neuen Aminosäure, 3-Methyl-L-histidin, gelangen H. H. Tallan, W. H. Stein und St. Moore. Aus normalem Urin wurde durch Chromatographie an Dowex 50-Säulen eine Aminosäure isoliert, die auf Grund der Farb-reaktionen, des Spektrums und der Synthese α -Amino- β -(1-me-

thyl-4-imidazol)-propionsäure, darstellt; Monohydrochlorid C₇H₁₁O₂N₃·HCl, $[\alpha]_D^{25} 13,5^\circ$ (in 1,9proz. n HCl); freie Base, $[\alpha]_D^{25} -26,5^\circ$ (2,1proz. in Wasser). Die Synthese gelingt durch Methylierung von L-Histidin mit CH₃J in flüssigem NH₃ und in



Gegenwart von metallischem Na. Als Nebenprodukt entstand 1-Methylhistidin. Die Verbindung wird in Mengen bis zu 50 mg/Tag ausgeschieden. (J. biol. Chemistry 206, 825 [1954]). —Ma. (Rd103)

Über Acetylen-Verbindungen in der Natur berichten N. A. Sörensen und Mitarbeiter. 2-cis, 8-cis-Matricariaester (I) wurde aus *M. oreades* und *Chrysanthemum caucasicum* Pers. isoliert. Zusammen mit *M. inodora* L gehören diese, auch nach neueren botanischen Untersuchungen, zu *Tripleurospermum Schultz Bipontinus*, einem Genus, der im Gegensatz zu *Matricaria*, Acetylen-Verbindungen aufbauen kann. Sechs andere untersuchte *Matricaria*-Arten enthielten keine Acetylen-Verbindungen. Aus den Wurzeln von *M. inodora* L und *M. oreades* wurde Verbindung (II) erhalten (Fp 105,2—105,5 °C). Aus den Wurzeln von *Artemisia vulgaris* L wurde ein Dehydro-matricariaester (Fp 112,5 °C) isoliert, wahrscheinlich das 2-cis Isomere von (II). 2-trans, 8-trans-Matricarianol (III) wurde aus *Aster tripoleum* L, *Grindelia arenicola* f. *trichophora* Steyermark und *Grindelia stricta* DC isoliert. In allen drei Fällen liegt die Verbindung als Ester vor, bei *G. arenicola* als Acetat. In sechs anderen Asterarten wurden keine Acetylen-Verbindungen in der Pflanze gefunden, drei davon enthielten jedoch die Verbindung (I) in der Wurzel.



(Acta Chem. Scand. 8, 26, 34 [1954]). —Be. (Rd 91)

Literatur

Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, von H. Ewald und H. Hintenberger. Verlag Chemie, Weinheim. 1952. 1. Aufl., 298 S., 133 Abb., gebd. DM 25.60.

Die Massenspektroskopie hat in den letzten zwei Jahrzehnten einen außerordentlichen Aufschwung genommen und Eingang in die verschiedensten Bereiche naturwissenschaftlicher Forschung gefunden. Vor 20 Jahren waren die Hauptanliegen dieses physikalischen Arbeitsgebietes die Präzisionsbestimmung von Isotopenmassen und die Messung von deren relativen Häufigkeiten; daneben fand man einzelne Arbeitsgruppen, welche Fragen der Reaktionskinetik und Energetik des Elektronenstoßes in Molekulgasen mit Methoden der Massenspektroskopie bearbeiteten. Neben einer bedeutenden Verfeinerung der Präzisionsmethoden zur Massenbestimmung (Massenspektrographie mit photographischer Registrierung) hat die Massenspektrometrie (elektrische Registrierung der Ionenströme) während und vor allem nach dem Kriege eine ungeahnte Verbreitung gefunden und wird heute in der Chemie (Analyse), der Geologie, den Ingenieurwissenschaften (Vakuumtechnik) neben der Radiochemie, Kernphysik und Kern-technik vielseitig verwendet.

So wird man dankbar begrüßen, daß zwei Fachleute dieses Arbeitsgebietes es unternommen haben, eine zusammenfassende und auswählende Übersicht über die Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie (= Massenspektrographie + Massenspektrometrie) zu schreiben, die sich — wie das Vorwort sagt — „in erster Linie an Physiker und Wissenschaftler verwandter Arbeitsgebiete wendet“, dann aber „auch Studenten nützlich sein soll“. Das Buch ist in acht Kapitel aufgeteilt; sie sind „so weit wie möglich unabhängig voneinander geschrieben, so daß es nicht notwendig ist, alle vorhergehenden Kapitel zu lesen, um einen späteren Abschnitt zu verstehen“.

Nach einer allgemeinen Einleitung wird ein kurzer Überblick über die Entwicklung der Massenspektroskopie gegeben. Dieses Kapitel erlaubt den Verfassern die Unterbringung der gesamten Historie in knapper Übersicht und entlastet die folgenden Kapitel. Der Hinweis auf das Aston'sche Buch gibt dem historisch interessierten Leser die Möglichkeit für eingehendere Studien.

Das III. Kapitel behandelt die „Ionenerzeugung“. Es ist nach den verschiedenen Entladungstypen in 6 Unterabschnitte

aufgeteilt, welche in mehr oder weniger Breite die in den letzten 20 Jahren entwickelten Ionenquellen lehrbuchartig beschreiben. Die physikalischen Grundlagen sind in den Vordergrund gestellt, die im Zusammenhang mit der Massenspektroskopie spezifisch interessierenden Fragen kommen in diesem Kapitel etwas zu kurz. Eine kritische Zusammenstellung, etwa in Form einer Tabelle, über die günstigste Erzeugungsart der Ionen aller Elemente bzw. ihrer Verbindungen mit Angaben über die erreichbaren Ionenströme, die dazu nötige Leistung usw. hätte dieses Kapitel vorteilhaft abrunden können.

Das IV. Kapitel befaßt sich mit „Ionenoptik“. Es gibt einen sehr gut angelegten geschlossenen Abriss der ebenen geometrischen Träeroptik der Sektorfelder und ihrer Kombinationen und bringt — soweit nötig — einige Überlegungen über Bildfehler, Fokussierung höherer Ordnung und räumliche Träeroptik der Sektorfelder. Besonderes Gewicht ist im Hinblick auf die Präzisionsmassenspektrographen auf doppelfokussierende Feldkombinationen gelegt. Die begriffliche Betrachtungsweise entspricht im allgemeinen der lichtoptischen.

Das V. Kapitel ist dem Ionennachweis gewidmet. Leuchtschirme und Photoplaten werden kurz gestreift. Die elektrometrischen Nachweisverfahren werden ausführlich und weitgehend beschreibend behandelt: Die verfügbaren Elektrometerröhren und ihre Eigenschaften sind eingehend gewürdigt und in einer tabellarischen Übersicht gegenübergestellt, die verschiedenen Schaltungen von Röhrengalvanometern und Gleichstromverstärkern sind einschließlich Abgleich und Handhabung beschrieben. Man würde gern einen kritischen Vergleich der verschiedenen Schaltungen sehen; einige quantitative Betrachtungen (z. B. Herabsetzung der Zeitkonstanten des Meßkreises beim gegengekoppelten Gleichstromverstärker u. a.) würden von großem Nutzen sein.

Kapitel VI behandelt im Abschnitt A Konstruktionsprinzipien und Hilfsmittel beim Aufbau von Massenspektrometern und -spektrographen. Hier werden bis in die technischen Details hinein Vakuumfragen, Zuleitung des Versuchsmaterials, Beschleunigungssysteme und Ablenkfelder und die Strom- und Spannungsversorgung besprochen.

Der Abschnitt B ist den bestehenden Apparaten gewidmet, er gibt einen sehr guten Überblick über die älteren und neueren