

Einheitliche Symbole für Elementarteilchen (Mesonen). Vorgeschlagen werden als Hauptgruppen:

L-Mesonen (leichte Mesonen): π , μ -Mesonen und alle anderen leichten Mesonen, die noch entdeckt werden mögen.

K-Mesonen (schwere Mesonen): alle Partikeln mit Massen zwischen denen von π -Mesonen und Protonen.

Y-Teilchen (Hyperonen): alle Partikeln mit Massen zwischen denen des Neutrons und des Deuterons (evtl. bei entspr. Entdeckungen auch noch schwerer).

Hyperonen sollen grundsätzlich mit großen griechischen Buchstaben, Mesonen mit kleinen griechischen Buchstaben bezeichnet werden.

Hyperonen. Λ^0 : ein Teilchen, was bisher oft als V_1^0 bezeichnet wurde und durch das Zerfallsschema $\Lambda^0 \rightarrow p + \pi^-$ gekennzeichnet ist. Λ^+ ist das positiv geladene Gegenstück zu Λ^0 , es zerfällt nach $\Lambda^+ \rightarrow n + \pi^+$ bzw. $\Lambda^+ \rightarrow p + \pi^0$. (Λ^+ -Teilchen scheinen nach neuesten Untersuchungen zu existieren).

Schwere Mesonen: 1.) $\tau \rightarrow 3\pi$; 2.) $x \rightarrow \mu + 2$ neutrale Teilchen; 3.) $X \rightarrow \pi + 1$ neutrale Teilchen (eine wahrscheinliche Reaktion; Natur des Neutralteilchens noch unbekannt); 4.) Θ^0 wurde bisher als v^0 , V_2^0 oder V_4^0 bezeichnet und wird durch das Zerfallsschema $\Theta^0 \rightarrow \pi^+ + (\pi^+ \text{ oder } \mu^+)$.

Der Bezeichnungsvorschlag stammt von E. Amaldi, C. D. Anderson, P. M. S. Blackett, W. B. Fretter, L. Leprince-Ringuet, B. Peters, C. F. Powell, C. D. Rochester, B. Rossi und R. W. Thompson. (Naturwiss. 41, 56 [1954]). —Bo. (Rd 118)

Neue Verbindungen des 4-wertigen Americiums, AmF_4 und KAmF_5 , stellte L. B. Asprey dar. 4-wertiges Am war bislang nur in Form des AmO_2 bekannt. Fluorierung von AmF_3 und AmO_2 im F_2 -Strom (1atm) und 500 °C gab eine mit UF_4 , NpF_4 und PuF_4 isomorphe Verbindung AmF_4 . Das gelbliche Salz ist mikrokristallin, monoklin, $a_0 = 12,47 \text{ kX}$, $b_0 = 10,45 \text{ kX}$, $c_0 = 8,18 \text{ kX}$, $\beta = 126 \pm 1^\circ$. Bei Zusatz von Wasser geht Americiumtetrafluorid unter langsamer Entwicklung von Gas in eine Verbindung mit dem charakteristischen Absorptionsspektrum von Am^{III} über. Die Fluorierung einer Verbindung mit 5-wertigem Am führte zu einer mit KPuF_5 isomorphen Verbindung KAmF_5 . Sie ist rhomboedrisch. Bildung von AmF_3 war bei 500 °C nicht zu beobachten. (J. Amer. chem. Soc. 76, 2019 [1954]). —Ma. (Rd 200)

Die Supraleitfähigkeit von Technetium bestimmt J. G. Daunt. Ihm standen 100 mg Te aus Spaltprodukten der Uranspaltung zur Verfügung. Unterhalb von 11,2°K wird das sonst paramagnetische Te diamagnetisch; d. h., daß es unterhalb dieser „Sprungtemperatur“, supraleitend wird. Die Sprungtemperatur des Te ist im Vergleich zu den benachbarten Elementen außergewöhnlich hoch. (Physic. Rev. 92, 507 [1953]). —St. (Rd 226)

Die Herstellung hochgereinigten Galliums durch Züchtung von Einkristallen beschreibt W. Zimmermann. Von Gallium ausgehend, das 12 Elemente als Verunreinigungen enthielt (Gesamtmenge 0,3—0,5 %, Einzelkonzentrationen 0,0001—0,1 %), konnte durch zweimalige Kristallisation nach einer modifizierten Kryopoulos-Methode (Z. anorg. Chem. 154, 308 [1926]) eine wirksame Reinigung erzielt werden. 8 Elemente waren spektrographisch nicht mehr nachweisbar, die verbliebenen 5 (Mg, Sn, Cu, Pb, Hg) machten insgesamt 0,001—0,005 % aus. Das Metall wurde in einem Bad konstanter Temperatur (38 °C) gehalten und die Kristallisation durch einen spitz ausgezogenen, mit flüssigem N_2 gekühlten kalten Finger hervorgerufen. Die 1. Kristallisation wurde in einem Pyrexgefäß, die 2. in Quarz vorgenommen. Die Verunreinigungen fanden sich vor allem als Oberflächenfilm angereichert. (Science [New York] 119, 411 [1954]). —Ma. (Rd 129)

Ein neues Magnesinborid, MgB_2 , erhielten M. E. Jones und R. E. Marsh. Das Borid wird durch 1 h Erhitzen von Borpulver (99,05 proz.) mit mehr Magnesium (99,7 proz.) als der stöchiometrischen Menge in Mg_2B_2 entspricht, in einem mit MgO ausgekleideten Eisentiegel auf 800 °C im Wasserstoff-Strom erhalten. Das überschüssige Magnesium wird entfernt, wobei ein schwarzes Pulver hinterbleibt. Die Röntgenbeugungsuntersuchung zeigt, daß das erhaltene Borid mit AlB_2 isomorph ist. Die Gitterkonstanten der hexagonalen Elementarzelle sind $a_0 = 3,083$, $c_0 = 3,5123 \text{ \AA}$; $r_1(\text{B}) = 0,77 \text{ \AA}$; Dichte $\rho = 2,633$, Dichte $\rho_{\text{gef}} = 2,62$. MgB_2 ist das 9. Metallborid mit AlB_2 -Struktur. Da MgB_2 in Gegenwart von überschüssigem Mg-Metall gebildet wird, ist es fraglich, ob Mg_2B_2 eine stabile Verbindung darstellt. (J. Amer. chem. Soc. 76, 1434 [1954]). —Ma. (Rd 199)

Ein neues Natrium-aluminofluorid, $\text{Na-Tetrafluor-aluminat}$, beschreibt E. H. Howard. Im NaF-AlF_3 -System waren bislang nur die Verbindungen 3 $\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ und 5 $\text{NaF}\cdot 3 \text{ AlF}_3$ bekannt. Durch Erhitzen einer Mischung von 30 % NaF und 70 % AlF_3 oder eines Gemisches von 15 % Na_3AlF_6 und 85 % AlF_3 auf 1000 °C in einer mit Graphit ausgekleideten Retorte wurde durch Überleiten eines Gasstroms (N_2 , H_2 , Luft, Ar) in der gekühlten Auffangvorrichtung ein Sublimat der Zusammensetzung NaAlF_4 erhalten, das zuweilen mit geringen Mengen Chiolit, 5 $\text{NaF}\cdot 3 \text{ AlF}_3$, verunreinigt war. NaAlF_4 ist oberhalb 900 °C flüchtig. Es bildet ein lockeres Pulver niedriger Dichte. Bei hoher Gasgeschwindigkeit liegt die Teilchengröße zwischen 0 bis 4 μ . Bei langsamem Abkühlen der Dämpfe findet in der festen Phase eine Umwandlung zu Chiolit und AlF_3 statt. Der Umwandlungspunkt liegt oberhalb 470 °C. (J. Amer. chem. Soc. 76, 2041 [1954]). —Ma. (Rd 206)

Die Darstellung reinen Permanganfluorids, MnO_3F , und Phenylfluorids, ReO_3F , gelang A. Engelbrecht und A. V. Grosse. MnO_3F ist auf 2 Arten darstellbar: $\text{KMnO}_4 + 2 \text{ HF} \rightarrow \text{MnO}_3\text{F} + \text{KHF}_2$; $\text{KMnO}_4 + 2 \text{ SO}_3\text{HF} \rightarrow \text{MnO}_3\text{F} + \text{KSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$, wobei im 2. Falle die Abtrennung leichter möglich ist. MnO_3F bildet dunkelgrüne Kristalle, $F_p = -38$ °C, bei Raumtemperatur eine dunkelgrüne Flüssigkeit, die grüne Dämpfe entwickelt (extrapolierter K_p ca. 60 °C/760 mm); Verdampfungswärme der Flüssigkeit 8100 cal/Mol. MnO_3F ist nur unterhalb 0 °C stabil, während darüber oft explosionsartige Zersetzung zu MnF_2 , MnO_2 und O_2 eintritt. Es reagiert sehr heftig unter starker Oxydationswirkung mit organischen Substanzen. An feuchter Luft tritt sofort Hydrolyse zu tiefvioletten Dämpfen von HMnO_4 ein. ReO_3F wird durch Umsetzung von ReO_3Cl mit wasserfreiem HF erhalten, wobei ReO_3Cl in mit flüssigem N_2 gekühlten überschüssigen HF eingeleitet und anschließend auf oberhalb des HF-Siedepunktes erwärmt wird. Nach mehrstündigem Kochen am Rückfluß entfernt man überschüssigen HF im Vakuum und reinigt das ReO_3F durch Sublimation (Ausbeute > 70 %). ReO_3F stellt eine gelbe Substanz dar, $F_p = 147$ °C, $K_p = 164$ °C (schwache Zersetzung). Es ist sehr reaktionsfähig und wird durch H_2O rasch hydrolysiert. (J. Amer. chem. Soc. 76, 2042 [1954]). —Ma. (Rd 207)

Zum qualitativen Nachweis von Kalium, Rubidium und Cs geben W. Geilmann und W. Gebauer eine kritische Betrachtung. Als Mikroreaktionen sind geeignet: I. Zum gemeinsamen Nachweis von K, Rb und Cs die Cu-Pb-Hexanitrit-Verbindungen, die Dipikrylamine, die Hexachloroplatinate und die Perchlorate. II. Für den gleichzeitigen Nachweis von Rb und Cs eignen sich das Rb- bzw. Cs-Ag-Au-Chlorid und das Rb- bzw. Cs-Au-Pd-Chlorid. III. Zum Nachweis von Cs neben Rb und K sind das Cs-Bi-Jodid, das Cs-Sb-Jodid sowie das Cs-Na-Pr-Hexanitrit am geeigneten. Von den Fällungsreaktionen im Reagenzglas werden für den gemeinsamen Nachweis von K, Rb und Cs das Tetraphenylboronatrium, die Ag-Co-Nitrit-Verbindungen sowie die Na-Co-Hexanitrit-Verbindungen näher besprochen, für den Nachweis von Cs und Rb neben K die 1-Phosphor-9-molybänsäure, die 1-Phosphor-12-molybdänsäure, Posphorwolframsäure und 1-Silico-12-wolframsäure. Versuche, z. T. unter Verwendung radioaktiver Isotope, zeigten, daß der Nachweis geringster Cs- und Rb-Mengen neben K und Na auf chemischem Wege möglich ist, dagegen nicht der von K neben großen Mengen an Cs und Rb. (Z. analyt. Chem. 142, 241—254 [1954]). —Bd. (Rd 223)

Der Gesamtgehalt organischen Kohlenstoffs in wässrigen Lösungen und Kanalwässern wird von A. Gertner und H. Ivecović unter Verwendung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ bestimmt. In einer besonderen Schliffapparatur wird die Probelösung zunächst mit H_2SO_4 angesäuert und durch Durchleiten von CO_2 -freiem Gas (O_2 , N_2 , Luft) von Kohlensäure befreit. Anschließend gibt man je 200 ml Lösung 10 ml 10 proz. AgNO_3 -Lösung, 50 ml Schwefelsäure (1:3) und 100 ml 10 proz. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung zu und erwärmt auf 80 °C bis die durch Silber-Verbindungen höherer Wertigkeitsstufen bedingte Braunsfärbung wieder verschwunden ist. Man gibt erneut 100 ml 10 proz. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung zu und erhitzt wieder bis zum Verschwinden der Braunsfärbung. Durch die Silbernitrat-Persulfat-Oxydation wird der in der Lösung vorhandene organische Kohlenstoff zu CO_2 oxydiert, das durch den Gasstrom fortgeführt und in mit Natronkalk beschickten U-Röhren absorbiert wird. Bestimmungsdauer 30—40 min. (Z. analyt. Chem. 142, 36—40 [1954]). —Bd. (Rd 224)

Analysenfehler durch Gummiwischer. L. Riedel berichtet über Fehler im CaO-Gehalt bei Glasanalysen. Sie waren bedingt durch die Verwendung von Wischern aus einer roten Gummisorte. Während bisher Wischer mit schwarzem, mit Ruß gefülltem, Gummi verwendet wurden, waren die neuen mit CaCO_3 gefüllt. Beim Kochen mit HCl 1:1 wurden in einer Stunde 18 mg CaO abgegeben, nach einer weiteren Stunde immer noch 4 mg. Die früher verwendeten schwarzen Wischer gaben bei gleicher Behandlung nur 0,5 mg CaO pro Stunde ab. (Glastechn. Ber. 27, 129 [1954]). —Be. (Rd 164)

Eine Methode zur Bestimmung von Schwefel-Spuren gibt J. A. Huday an. Sie eignet sich besonders für einen Konzentrationsbereich von 0,1–10 mg-%. Man verbrennt die Proben in einem mit einem Katalysator gefüllten Vertikalofen (15–30 g Substanz/h). Der Schwefel wird aus den Verbrennungsgasen mittels H_2O_2 -Lösung absorbiert und anschließend der H_2O_2 -Überschub durch einen Platinkatalysator zerstört. Das verbleibende Sulfat wird durch eine empfindliche konduktometrische Methode bestimmt. Die Arbeitsweise wurde bislang vorwiegend auf Terpenkohlenwasserstoffe angewendet. Die Genauigkeit beträgt 0,1–0,2 mg-% Schwefel. (Chem. Engng. News 32, 1017 [1954]). —Ma. (Rd 128)

Geschmolzene Metallektroden bei spektralanalytischen Bestimmungen von Bestandteilen von Aluminium-Legierungen verwenden L. D. Frederickson und J. R. Churchill. Hierdurch werden alle diejenigen Fehlermöglichkeiten ausgeschlossen, die in der Struktur der Proben liegen: Schwankungen in der Verteilung der Bestandteile infolge von Seigerung, Unterschiede in den Korngrößen der Kristallite, Anreicherungen von Elementen an den Korngrenzen, Porosität usw. Die Herstellung von Elektroden bestimmter Form entfällt. Die beim Schmelzen auftretenden Verdampfungsverluste an leichter flüchtigen Bestandteilen sind, wenn das Aufheizen der Proben schnell genug geschieht, nicht so wesentlich, daß eine quantitative Bestimmung solcher Elemente wie Natrium oder Erdalkalimetalle ausgeschlossen wäre. Von verschiedenen Möglichkeiten beim Schmelzen der Proben ist die Induktionsheizung am besten geeignet. Zur Anregung sind bogenähnliche Bedingungen am günstigsten. Die erreichbare Genauigkeit ist gleich der bekannter Verfahren, die mit festem Elektrodenmaterial arbeiten oder besser. (Analytic. Chem. 26, 795–800 [1954]). —Bd. (Rd 221)

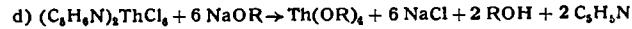
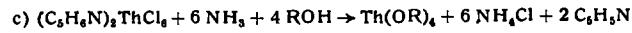
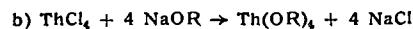
Die Bestimmung des Nb in Tantal gelang J. Hastings und T. A. McClarity unter Zuhilfenahme des gelben Nb-Rhodan-Komplexes. Geringe Variation der Versuchsbedingungen beeinflußt die Färbung. 1,00 g Ta-Metall wird mit 5 ml Bisulfat-Oxalsäure-Lösung (I) (5 g KHSO_4 + 1,5 g Oxalsäure/l) und 10 ml 48proz. Flußsäure versetzt, nach Lösen bis zur beginnenden Kristallabscheidung eingedampft und nach jeweiliger Zugabe von 10 ml Wasser bis zur beginnenden Kristallisierung eingengeht. Nach Abkühlen werden 25 ml Salzsäure (1:1) und 25 ml 4proz. Borsäure-Lösung zugegeben. Man überführt in einen Scheidetrichter und setzt unmittelbar nacheinander 10 ml 20proz. Zinn(II)-chlorid-Lösung, 25 ml 23proz. Ammonrhodanid-Lösung und 25 ml Ätherlänger zu, schüttelt 1 min und filtriert die Äther-Schicht durch ein trockenes Papierfilter in einen 50 ml Meßkolben. Die Extraktion wird mit 15 bzw. 10 ml Äther wiederholt. Die Extinktion der Lösung wird sofort bei 386 μm gegen Äther als Vergleichslösung gemessen, wozu eine Eichkurve notwendig ist. (Analytic. Chem. 26, 683–685 [1954]). —Bd. (Rd 225)

Über den Sog in der Papierelektrophorese berichten K. Slotta, S. Bril und A. Ballester. Während der Elektrophorese wird durch die Stromwärme etwas von der Pufferflüssigkeit von der Papieroberfläche verdampft, wodurch eine Strömung des Puffers von den Enden zur Mitte des Papiers hervorgerufen wird. Diese Strömung hat auf die Wanderung der zu trennenden Stoffe einen deutlichen Einfluß und kann u. U. eine Trennung unmöglich machen. Um die Verdunstung zu verhindern wird vorgeschlagen, die Papierstreifen in Chlorbenzol, Toluol o. ä. einzubetten, oder fest zwischen Glasplatten einzuklemmen und nur mit geringen Stromdichten zu arbeiten. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 296, 141 [1954]). —Sf. (Rd 228)

Die Mikroanalyse von freien Aminosäuren mit Hilfe von Cu-Komplexen beschreiben H. W. Spier und G. Pascher. Zur Untersuchungslösung werden Borsäure-Carbonat-Puffer (pH 7,4) und ein wenig festes unlösliches Cu-Phosphat gegeben und intensiv geschüttelt. Es entsteht ein löslicher innerer Komplex; entspricht der vorhandenen Aminosäuren-Menge wird Cu gelöst. Nach Abtrennung des nicht gelösten Cu-Phosphates wird das gelöste Cu mit Na-Diäthyl-thiocarbaminat, das mit Cu einen sehr stabilen, farbigen Komplex bildet, photometrisch bestimmt. Bis zu 5γ Amino-Stickstoff sind nachweisbar. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 296, 147 [1954]). —Sf. (Rd 227)

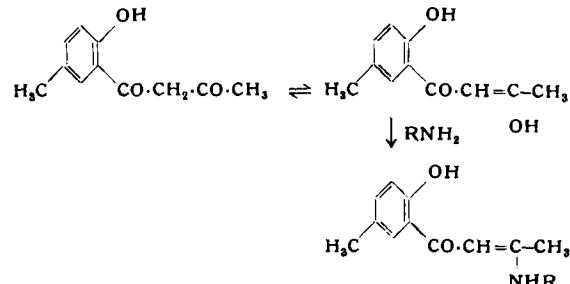
Einen flüssigen Szintillationszähler zur Bestimmung von ^{14}C schlagen B. N. Audrie und J. V. P. Long vor. Der Kohlenstoff wird über CO_2 in Acetylen überführt. Das Acetylen löst man in Toluol bei -78°C (100 Vol. Acetylen lösen sich bei dieser Temperatur in 1 Vol. Toluol) und zu der Lösung gibt man die Leuchtsubstanz, z. B. 2,5 Diphenyloxazol, zu. Mit einem Photomultiplier werden die Lichtblitze registriert. Das Verfahren eignet sich besonders bei sehr niederen spezifischen ^{14}C -Aktivitäten. (Nature [London] 173, 992 [1954]). —Sf. (Rd 229)

Die Darstellung von Thoriumalkoxyden beschreiben D. C. Bradley, M. A. Saad und W. Wardlaw. Thoriumalkoxyde können durch Umsetzung von Thoriumtetrachlorid-alkoholaten oder Pyridinium-thoriumhexachlorid mit NH_3 oder Na-Alkoxyden nach den Gleichungen a-d erhalten werden. a) und c) ergeben Chlorid-haltige, b) und d) Chlorid-freie Produkte. Die besten Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von ThCl_4 -Tetraisopropyl-alkoholat mit Na-Isopropoxyd erzielt.



Thorium-tetraisopropoxyd bildet eine farblose, kristalline Substanz, die bei 200 – $210^\circ\text{C}/0,05$ – $0,1$ mm sublimiert. Wasserspuren hydrolysieren sofort. Thoriumtetraethoxyd wurde u. a. aus dem Isopropoxyd durch Alkoholaustausch erhalten, Thorium-tetramethoxyd analog. Weder Methoxyd noch Äthoxyd sublimierten bei Temperaturen bis $300^\circ\text{C}/0,05$ mm. Bei höheren Temperaturen tritt Pyrolyse ein. Die Thoriumalkoxyde reagieren gegen Thymolphthalein deutlich alkalisch. (J. chem. Soc. [London] 1954, 1091). —Ma. (Rd 204)

2-Acetoacetyl-4-methylphenol als Reagens für primäre aliphatische Amine schlagen J. B. Harborne und A. S. Weaving vor. Es ist aus p-Kresol über das 2-Oxy-5-methylacetophenon durch Claisen-Kondensation mit Essigester (Wittig) in sehr viel besserer Ausbeute erhältlich (63 % gegenüber 17 %) als das bisher vorgeschlagene 2-Acetoacetylphenol. Bei der Umsetzung mit prim. aliphatischen Aminen entstehen α - β -Alkylamino-crotonylphenole,

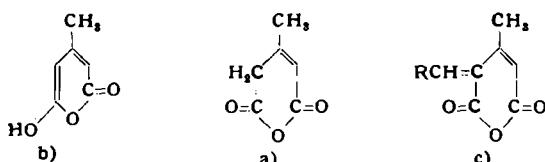


gelbe, kristalline Verbindungen, die im UV stark grünblaue Fluoreszenz zeigen. Das Reagens eignet sich daher besonders als Sprühmittel zum papierchromatographischen Nachweis. Mit prim. aromatischen oder sek. Aminen (Diäthylamin) setzt es sich bei Zimmertemperatur nicht um, wohl aber mit o-, m-, p-Phenyldiamin. (J. Chem. Soc. [London] 1954, 1157). —HsL. (Rd. 211)

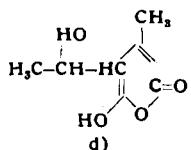
Phenole in Abwassern bestimmen J. L. Schmauch und H. M. Grubb durch Absorptionsmessungen im UV. Das Verfahren nutzt die Unterschiede in den UV-Absorptionsspektren der ionisierten und der nichtionisierten Phenole aus. Öl und andere Stoffe werden durch Extraktion der auf pH 12 gebrachten Probe mit CCl_4 beseitigt, wobei nur solche Phenole in einem ins Gewicht fallenden Ausmaß verloren gehen, deren Fähigkeit zur Ionisation durch eine in 2- oder 6-Stellung vorhandene Butyl- oder größere Gruppe stark verringert ist. Nach Einstellen der ölfreien Wasserprobe auf pH 5 durch Zugabe von HCl werden die Phenole mit Tributylphosphat extrahiert. Dies Konzentrat wird in zwei Hälften geteilt, deren eine durch Zugabe von Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd oder einem anderen quaternären Hydroxyd auf pH 12 gebracht wird. Die bei 3010 \AA gemessene Differenz in der Absorption beider Lösungen ist ein Maß für die Menge der vorhandenen Phenole. Das Verfahren ist bis zu Gehalten von 10 Teilen pro Billion anwendbar. Bei Gehalten von 0,1 Teil pro Million beträgt der Fehler nicht mehr als 20 %. Zahlen über das Ausmaß der durch unvollständige Extraktion oder durch Anwesenheit anderer Substanzen bedingten Fehler werden mitgeteilt. (Analytical Chem. 26, 308–311 [1954]). —Bd. (Rd 143)

Die präparative Einführung der Carbonyl-Gruppe in Silane bearbeiteten R. G. Severson und Mitarbeiter. Die Einführung der CO-Gruppe in Alkylphenyl-trimethylsilane gelingt bei Vermeidung elektrophiler Reagenzien. 1. Methode: Die Behandlung von (p-Äthylphenyl)-trimethylsilan mit O_3 bei ca. 200 °C in Gegenwart von Chromoxyd und $CaCO_3$ gibt p-Trimethyl-silylacetophenon und p-Trimethyl-silylbenzoësäure. Die o- und m-Isomeren sind analog erhältlich. Ausbeute: o-Verb., 12 % Säure, 11 % Keton; p-, 8 und 20%; m-, 11 und 15%. UV-Licht steigert die Ausbeute: o-, 15 und 19%; p-, 15 und 25%. 2. Methode: Die Metallierung von Tolsilananen mit Phenyl-Na und nachfolgende Umsetzung mit festem CO_2 ermöglicht ebenfalls Einführung einer CO-Gruppe. p-Tolyl-trimethylsilan gibt derart über p-Trimethyl-silylbenzyl-Na p-Trimethyl-silylphenyl-essigsäure (ca. 50%). 3. Methode: Toluyl-trimethylsilanen liefern bei Behandlung mit N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Benzoylperoxyd Trimethyl-silylbenzylbromide, die zu den entspr. Benzaldehyden hydrolysiert werden können. (Chem. Engng. News 32, 1324 [1954]). —Ma. (Rd 203)

β -Methylglutacon-anhydrid, Fp 86 °C, das aus Acetessigester durch Kondensation mit Chlorwasserstoff zu Äthyl-isodihydroacetat und Cyclisierung mit Acetylchlorid in Pyridin gewonnen wird (vgl. J. Amer. chem. Soc. 74, 3893 [1952]), vermag tautomer zu reagieren. Die in Formel a) enthaltene aktivierte Methylen-Gruppe bewirkt, daß mit einer Reihe von Aldehyden schon bei



Raumtemperatur in alkoholischer Lösung ohne Katalysator quantitativ Arylidene-Verbindungen der Formel c) erhalten werden, wie R. H. Wiley, E. L. De Young, N. R. Smith mitteilten. An Aldehyden wurden verwendet: p-Dialkylamino-benzaldehyd, 3,4-Dialkoxy-benzaldehyd und 1-Naphth-aldehyd. Die Derivate der ersten sind besonders schwer löslich und tieffarbig. Die Annahme, daß die Umsetzung über aldpol-artige Zwischenstufen verläuft, wurde nur am Beispiel des Acetaldehyds bestätigt, bei dem



eine Verbindung der Formel d) vom Fp 96 °C in farblosen Kristallen isoliert wurde. (J. Amer. chem. Soc. 76, 1675 [1954]). —Hsl. (Rd 179)

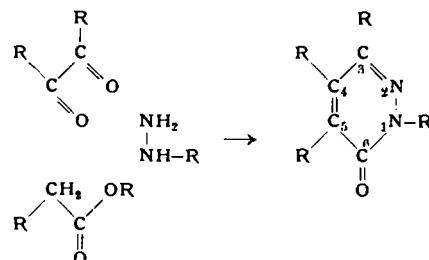
Kationenaustauscher aus Baumwolle und Polyvinylphosphaten stellten G. C. Daul, J. D. Reid und R. M. Reinhardt her. Polyvinylalkohol wurde auf mehrere Weise phosphoryliert (z. B. mit $POCl_3$, P_2O_5 , H_3PO_4). Die erhaltenen Polyvinylphosphate sind in Wasser mehr oder weniger unlöslich und enthalten 1-, 2-, und 3-fach gebundene Phosphorsäure. Veresterung mit Harnstoff-phosphat ergibt ein völlig lösliches Produkt mit vorwiegend einfach gebundener Phosphorsäure und einem P-Gehalt von etwa 20 %. Die unlöslichen Polyvinylphosphate sind wirksame Kationenaustauscher. Das wasserlösliche Polyvinylphosphat läßt sich kondensieren und/oder verestern mit Baumwolle, Nylon, Celluloseacetat und Glasfasern. Diese Phosphorylierung der Baumwolle mit Polyvinylphosphat hat gegenüber der direkten Phosphorylierung mit H_3PO_4 und Harnstoff den Vorteil, daß bei gleichem Verlust an Zerfallsfestigkeit die 4-fache Menge an Phosphor an die Faser gebunden werden kann. (Ind. Engng. Chem. 46, 1042 [1954]). —Hn. (Rd 220)

Dimethylformamid, seit langem für die Konzentrierung verdünnter Acetylen-Gase vorgeschlagen¹⁾, hat sich im großtechnischen Betrieb vorzüglich bewährt. Erfahrungsberichte liegen jetzt vor von der Wulff Process Co., Maywood/California, die eine Anlage seit über einem Jahr betreibt, und von der Universität Texas in Zusammenarbeit mit Du Pont. Dimethylformamid verbindet gutes, selektives Lösungsvermögen für Acetylen mit thermischer Beständigkeit und geeigneten physikalischen Konstanten. Die Apparaturen korrodieren nicht; für fast alle Teile kann gewöhnlicher Stahl verwendet werden. Die Anlage der Universität Texas liefert Acetylen von über 99 % Reinheit aus ca. 10 proz. Gasen. (Ind. Engng. Chem. 45, 2596 [1953]; Chem. Engng. News 32, 397 [1954]). —He. (Rd 174)

¹⁾ DRP. 748245; USA-Priorität vom 6. 5. 1936.

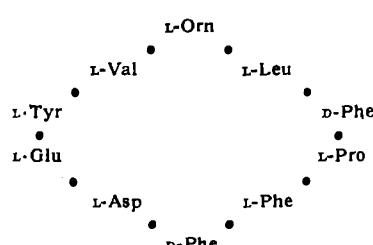
Eine Methode zur Darstellung aromatischer Aldehyde und Ketone aus Diazoniumsalzen gibt W. F. Beech an. Diazoniumsalze reagieren unter bestimmten Bedingungen mit Formaldoxim, Acetaldoxim, Propionaldoxim und Acetaldehydsemicarbazon unter Bildung von Derivaten, die hydrolytisch zu aromatischen Aldehyden und Ketonen aufgespalten werden können: $Ar-N_2Cl \rightarrow ArRC:N-OH \rightarrow Ar-COR$. Die besten Ausbeuten an arylierten Oximen wurden bei pH 5,5–6,0 in Gegenwart einer als Katalysator dienenden $CuSO_4$ —Na-Sulfit-Mischung erzielt. Bei bifunktionellen Verbindungen ist die Methode nur beschränkt anwendbar. Folgende Verbindungen wurden dargestellt: Benzaldehyd, Ausbente Amin → Aldehyd 40%, o-Toluinaldehyd 46%, m-Toluinaldehyd 41%, p-Toluinaldehyd 46%, o-, m-, p-Chlorbenzaldehyd 52, 50, 60%, o-Nitrobenzaldehyd 33%, Salicylaldehyd 9%, o-Methoxybenzaldehyd 34%, p-Anisaldehyd 42%, 2-Naphthaldehyd 25%, Pyridin-3-aldehyd; o-, p-Chloracetophenon 43, 35–45%, p-Chlorpropionen 30%, m-Diacetylbenzol 27%, p-Diacetylbenzol 33%, 1,3-Diacetyl-4-chlorbenzol 15%, 4-Acetylphthalsäure 27%. (J. Chem. Soc. [London] 1954, 1297). —Ma. (Rd 155)

Eine neue abwandlungsfähige Synthese von Pyridazin(6)-Derivaten beschreiben Paul Schmidt und J. Druey. Der Pyridazin-Ring wird aus drei Komponenten aufgebaut: einer α -Dicarbonyl-Verbindung (α -Diketone, α -Keto-aldehyde oder Glyoxal), einer Carbonsäure mit einer reaktionsfähigen Methylen-Gruppe in α -Stellung und einem Hydrazin-Derivat mit mindestens drei Wasserstoffatomen. Die Reaktion wird entweder mit dem Hydrazin oder



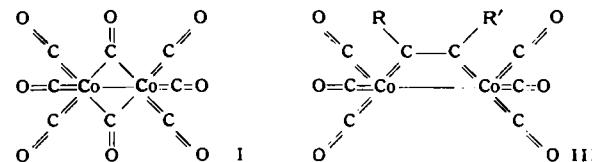
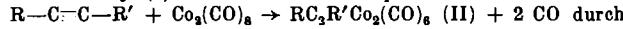
stufenweise über ein Monohydrazon oder Carbonsäurehydrazid in wasserfreiem Alkohol mit Na-äthylat als Kondensationsmittel ausgeführt. Mit Diacetyl erhält man 3,4-Dimethylpyridazine, mit Benzoylacetyl 3-Methyl-4-phenylpyridazine. Pyridazone mit verschiedenen Substituenten in 5-Stellung kann man mit Acylessigestern und Cyanessigester herstellen. (Helv. Chim. Acta 37, 134 [1954]). —Wi. (Rd 173)

Die Aufklärung der Konstitution von Tyrocidin A als cyclisches Dekapeptid teilen A. Paladini und L. C. Craig mit. Nachdem frühere Untersuchungen von Tyrocidin A, einem der in „Tyrocidin“ enthaltenen Polypeptide, die Zusammensetzung $C_{56}H_{86}O_{15}N_{12}$ und die Anwesenheit von Valin, Tyrosin, Leucin, Prolin, Ornithin, Glutamin, Asparagin und von 3 Phenylalanin-Molekülen ergeben hatten, konnte nunmehr deren Anordnung geklärt werden. Aus dem durch partielle Hydrolyse mit konz. HCl bei 80 °C entstehenden Polypeptidgemisch wurde ein Teil der Komponenten mit Hilfe von Gegenstromverteilung und Ionenaustauschchromatographie isoliert, und deren Konstitution aufgeklärt (Umsetzung



mit Dinitrofluorbenzol, Fraktionierung, Hydrolyse, Papierchromatographie). Die Befunde lassen sich durch die Konstitution eines cyclischen Dekapeptids deuten. Alle Aminosäuren besitzen links-Konfiguration, mit Ausnahme zweier Phenylalanin-Moleküle. Der Einbau von Asparaginsäure und Glutaminsäure in die Molekel ist noch nicht geklärt. Die Folge L-Val-L-Orn-L-Leu-D-Phe-L-Pro liegt auch dem Antibiotikum Gramicidin S zugrunde, das wahrscheinlich ein cyclisches Dekapeptid aus 2 solchen Aminosäure-Folgen darstellt. (J. Amer. chem. Soc. 76, 688 [1954]). —Ma. (Rd 205)

Einen neuen Typ eines aus Dikobalt-oktacarbonyl und Acetylenen abgeleiteten metallorganischen Komplexes beschreiben H. B. Sternberg und Mitarbeiter. Die beiden Brücken-CO in Dikobalt-octa-carbonyl (I) können bei Raumtemperatur nach:

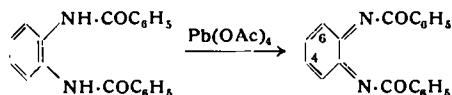


Acetylen und substituierte Acetylene, wie

$C_6H_5C\equiv CH$, $C_6H_5C\equiv CC_6H_5$, $CH_3(CH_2)_4C\equiv CH$, $CH_3CH_2C\equiv CCH_2CH_3$, $HOCH_2C\equiv CH$, $HOCH_2C\equiv CCH_2OH$, $HOOCC\equiv CC_6H_5$, ersetzt werden (Petroläther). Die Reinigung gelingt im allgemeinen durch Umkristallisieren.

II, R = R' = C_6H_5 , $C_{20}H_{10}O_6Co_2$, tiefviolette, Jodähnliche Kristalle, F_p 109,5–110 °C (Methanol), diamagnetisch; II, R = CH_2OH , R' = $H_3C_6H_4O_2Co_2$, orangefarbene Nadeln (Petroläther), F_p 52,2 bis 52,6 °C; II, R = R' = CH_2OH , $C_{10}H_8O_6Co_2$, hellorange Nadeln (Alkohol-Wasser), F_p ca. 135 °C (Zers.); II, R = R = H, dunkelrotes Öl, F_p 13,0–13,6 °C, K_{p_0} , 5–4 64–66 °C, $C_8H_2O_6Co_2$. Analytische, spektroskopische, magnetische und Dipolmoment-Werte, zusammen mit der großen Flüchtigkeit und der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sind mit der Konstitution III, wo Co eine Edelgaskonfiguration aufweist, in Einklang. Die C—C-Bindung ist entweder der Co—Co-Bindung parallel gerichtet, wie in III, oder steht zu dieser senkrecht. (J. Amer. chem. Soc. 76, 1457 [1954]). —Ma. (Rd 127)

α -Chinon-dibenzimide wurden von R. Adams durch Oxydation von α -Phenylen-dibenzamiden mit Bleitetraacetat synthetisiert.



Das unsubstituierte Diimid addiert Essigsäure, Methanol, Stickstoffwasserstoffsäure, Piperidin, Malonester und Acetylacetone zum jeweiligen 4-substituierten α -Phenylendiamid. Mit HCl liefert es ein Gemisch der beiden isomeren Monochlor-dibenzamide. Ausgehend von 4-Chlor- α -chinondibenzimid werden außer den genannten Reagenzien auch Thiophenol und Benzolsulfinsäure unter Beteiligung der 6-Stellung addiert. Bei der Addition von HCl an 4-Nitro- α -chinondibenzimid tritt das Chlor in 3-Stellung ein. (J. Amer. chem. Soc. 76, 2763 [1954]). —Hsl. (Rd 214)

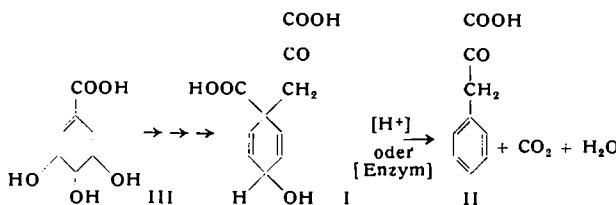
Zur Darstellung aliphatischer Säureamide im Bereich von C_3 bis C_6 entwickelte G. E. Philbrook eine verbesserte Methode: Sie beruht auf der Umsetzung der Säurechloride mit gasförmigem Ammoniak in wasserfreien Lösungsmitteln, z. B. Benzol. Wesentlich ist, daß das Ammoniak im Überschuß vorliegt. Die benzolische Chlorid-Lösung wird daher bei Wasserbadtemperatur in eine heiße, mit NH_3 gesättigte Benzol-Lösung eingetropft. (Bei umgekehrter Reihenfolge entstehen Diamide). Das Verfahren liefert reine Produkte in Ausbeuten von 65–95 %. Das Umkristallisieren gelingt am besten aus Benzol/Petroläther. (J. org. Chemistry 19, 623 [1954]). —Hsl. (Rd 188)

Inosin-5'-triphosphat und Urldin-5'-triphosphat können direkt als Phosphat-Donatoren für die Phosphorylierung von Fructose-6-phosphat zu Fructose-1,6-diphosphat mit Hilfe von Phosphofructokinase aus Muskel verwendet werden. (Kuo-Huang Ling und Henry A. Lardy). Unter Benutzung von teilweise gereinigter Phosphofructokinase wurden folgende K_s-Werte ermittelt: ATP $3 \times 10^{-5} M$, ITP $7 \times 10^{-6} M$ und UTP $3,3 \times 10^{-6} M$. (J. Amer. chem. Soc. 76, 2842–2843 [1954]) —Sz. (Rd 194)

Zur Identifizierung der a- bzw. b-Purinnucleotide als 2'- bzw. 3'-Phosphorsäureester teilen J. X. Khym und W. E. Cohn neue Befunde mit. Die N-Glykosid-Bindung der nach alkalischer Hydrolyse aus Ribonucleinsäure erhaltenen a- bzw. b-Formen von Adenylsäure und Guanylsäure wurde durch Hydrolyse mittels Dowex 50 (Kationenaustauscher) getrennt. Unter diesen Bedingungen verbleibt die Purinbase am Austauscher während Ribosephosphat sich im Eluat befindet. Die erhaltenen Ribosephosphate wurden mittels Anionenaustauschchromatographie (Dowex-1) in Gegenwart von Borat-Ionen abgetrennt. Unter diesen Bedingungen ist es möglich, alle 5 Phosphorsäureester der Ribose voneinander zu trennen. Früher beobachtete Unstimmigkeiten bei der Bestimmung der Struktur der einzelnen Isomeren werden als durch Säure-katalysierte Phosphat-Wanderung bedingt angesehen. (J. Amer. chem. Soc. 76, 1818–1823 [1954]). —Sz. (Rd 162)

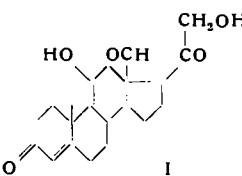
Phenylsubstituierte Ferrocen-Derivate wurden von P. L. Pauson aus den entspr. Phenyl-substituierten Cyclopentadien-Derivaten dargestellt. Es lag das Prinzip der Ferrocensynthese¹⁾ aus Cyclopentadienyl-magnesiumbromid und Eisen(III)-chlorid zugrunde. Einige der als Ausgangsprodukte benötigten Phenylcyclopentadiene wurden neu dargestellt: 1,2,3-Triphenylcyclopentadien durch Reduktion von 1,2,5-Triphenylpentan-1,5-dion mit Zink/Eisessig und Dehydratisierung des entstehenden Diols; Phenylcyclopentadien durch Einwirkung von Phenyllithium auf Cyclopentenon und Wasserabspaltung. Bei der Synthese der Ferrocene bereitete die Umsetzung von 1,3-Diphenyl-cyclopentadien und von 1,2,4-Triphenyl-cyclopentadien mit ätherischem FeCl₃ über das jeweilige Äthylmagnesiumbromid keine Schwierigkeiten. Im Falle des 1,2,3-Triphenyl-, des 1,2,3,4-Tetraphenyl- und des 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-cyclopentadiens konnte jedoch kein Ferrocen erhalten werden. Es wird angenommen, daß sterische Gründe maßgeblich sind. Die Anhäufung von vicinalen Phenyl-Resten am Cyclopentadien-Ring schließen eine coplanare Anordnung aus. (J. Amer. chem. Soc. 76, 2187 [1954]). —Hsl. (Rd 187)

Prephensäure, eine Vorstufe von Phenylalanin und Tyrosin bei Bakterien, isolierten B. D. Davis und Mitarbeiter. Phenylalanin und Tyrosin benötigende *Escherichia coli*-Mutanten häufen eine extrem säureempfindliche Verbindung, Prephensäure (I), an, die eine Vorstufe von Phenylalanin und wahrscheinlich auch von Tyrosin darstellt. Die Säure wurde in Form des Ba-Salzes isoliert. Sie geht beim Ansäubern oder durch enzymatische Behandlung in



Phenylbrenztraubensäure (II) über, wobei gleichzeitig Decarboxylierung, Dehydratisierung und Aromatisierung ablaufen. Es wird angenommen, daß Prephensäure in mehreren Stufen aus Shikimicäure (III) entsteht. (Chem. Engng. News 32, 1313 [1954]). —Ma. (Rd 202)

Konstitution und Wirkung des Corticoids Aldosteron klärten S. A. Simpson, J. F. Fait, A. Wettsstein, R. Neher, J. v. Euw, O. Schindler und T. Reichstein auf. Über dessen Isolierung s. diese Ztschr. 66, 90, 426 [1954]. Die Verbindung enthält eine Aldehyd-Gruppe; gegen Säuren ist sie relativ empfindlich. Summenformel: $C_{28}H_{28}O_5$. Mit Acetanhydrid in Pyridin erhält man ein Diacetat. Beim Abbau mit NaJO₄ in währ. Methanol erhält man Formaldehyd und einen in Hochvakuum unzersetzbar sublimierbaren Stoff, $C_{20}H_{28}O_4$, mit einer UR-Bande, wie sie für Lactone charakteristisch ist. Beim Hydrieren mit Pt in Eisessig nahm das Lacton 2 Mole Wasserstoff auf. Das Reaktionsprodukt, ein Gemisch, wurde nach Wolff-Kishner reduziert und in saure und neutrale Anteile zerlegt. Aus dem sauren Anteil konnten $3\beta,11\beta$ -Androstan-18-säure-17-carbonsäure-lacton (18→11) und Derivate der $3\beta,11\beta$ -Dioxy-5 α -ätiensäure isoliert werden. Die Säuren wurden durch ihre kristallisierten Methylester charakterisiert. Es wurde bewiesen, daß Aldosteron(I) ein normales Sterin-Gerüst besitzt, daß es in 3- und 11-Stellung mit Sauerstoff substituiert ist und an C-17 eine Ketol-Gruppe trägt. Die IR-Spektren



lassen darauf schließen, daß die Verbindung in Lösung in der Cyclohexabaceta-Form vorliegt. In der biologischen Wirkung unterscheidet sich Aldosteron nicht nur quantitativ vom Cortexon, sondern auch qualitativ. Im Gegensatz zum Cortexon ändert Aldosteron bei Versuchen an nebennierenlosen Ratten die Wasser-Ausscheidung nicht. Auf den Kohlehydratstoffwechsel zeigte es bei der klinischen Prüfung eine ausgesprochene Wirkung. Auch im Leberglykogen-Test, im Eosinophilien-Test und Kälte-Test ist es deutlich wirksam. (Helv. Chim. Acta 37, 1163/1223 [1954]). —Wi. (Rd 192)

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 143, 229, 620 [1952]; 65, 94 [1953].