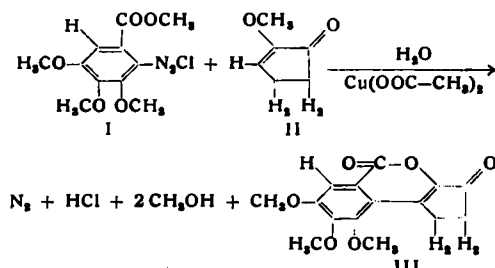


am 18. Februar 1955

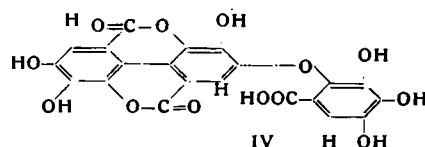
OTTO TH. SCHMIDT, Heidelberg: Ellagengerbstoffe.

Die Konstitution des vor kurzem beschriebenen Brevifolins¹⁾ wurde durch die Synthese des Trimethyl-brevifolins (III) bestätigt. Hierzu wurde Amino-trimethyl-gallussäure-methylester diazotiert (I) und in Gegenwart von Kupfer(II)-acetat mit Cyclopentenolon-methyläther (II) umgesetzt. Unter Abspaltung von N₂, HCl und 2 CH₃OH entstand in einer Reaktion III.



¹⁾ O. Th. Schmidt u. K. Bernauer, Liebigs Ann. Chem. 588, 211 [1954].

Aus Valonea wurde ein neuer Gerbstoff-Baustein, das „Valoneasäure-dilacton“ (IV) isoliert und aufgeklärt. Es ist wahrscheinlich, daß auch die Valoneasäure ebenso als lacton-offene Verbindung an Zucker gebunden vorkommt, wie dies von



der Hexaoxy-diphensäure bei Chebulagsäure und Corilagin festgestellt worden ist²⁾.

Zum Schluß wurde an einer Gegenüberstellung aller bisher bekannt gewordenen Phenolcarbonsäuren, die als Bausteine von Ellagengerbstoffen vorkommen, gezeigt, daß offensichtlich einfache und genetisch wahrscheinliche Beziehungen zu Gallussäure und Hexaoxy-diphensäure bestehen. Es wird die Vorstellung entwickelt, daß in den verschiedenen Pflanzen aus vorgegebenen Oligo- oder Poly-galloyl-glucosen die verschiedenen Typen der Ellagengerbstoffe gebildet werden. [VB 658]

²⁾ O. Th. Schmidt, F. Blinn u. R. Lademann, ebenda 576, 75 [1952].

Rundschau

Den Schmelzpunkt des Indiums bestimmte S. Valentiner neu zu 156,17 ± 0,05 °C an einem Reinst-Indium der Unterharzer Berg- und Hüttenwerke G.m.b.H. Goslar mit weniger als 0,016 % Verunreinigungen. Zur Bestimmung wurde ein Pt-Widerstandsthermometer auf Glimmerkreuz nach den Angaben der PTR benutzt. Die Thermokraft der drei Thermoelemente Pt-Pt/Rh, Cu-Konstantan und Ni-Cr/Ni bei 156,2 °C wurde bestimmt. Die Werte ordnen sich gut in die Kurven ein, die durch die Thermokräfte bei 100 °C, 231,8° (Fp von Sn) und 321,0° (Fp von Cd) gegeben sind. Aus den graphischen Darstellungen geht hervor, daß gerade zwischen 100° und 231,8° ein Fixpunkt wünschenswert ist, wegen der in diesem Gebiet recht merklichen Krümmung der Kurven. (Z. anorg. allg. Chemie 277, 201 [1954]). —Be. (Rd 441)

Die chemischen Eigenschaften der Elemente 99 und 100 wurden von S. G. Thompson, B. G. Harvey, G. R. Choppin und G. T. Seaborg untersucht. Die Elemente, die nach dem folgenden Schema dargestellt wurden:

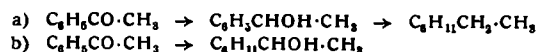


zeigen die erwarteten Eigenschaften als 10. bzw. 11. Glied der Aktiniden-Reihe. Es werden mehrere Methoden zur Trennung der bisher bekannten Actiniden untereinander beschrieben und mit den Ergebnissen der Lanthaniden-Reihe verglichen. Die Elemente 99 und 100 neigen stärker zur Komplexbildung als die vorangehenden Actiniden, die Oxydierbarkeit ist geringer. Element 99 wird unter Bedingungen, bei denen das Am in die 6wertige Stufe übergeht, nicht verändert; Element 100 kommt in wäßriger Lösung nur als dreiwertiges Ion vor. Mit zunehmender Füllung der 5f-Schale wird die Ähnlichkeit mit den entsprechenden Lanthaniden immer größer, so daß für die Elemente 101–103 die Existenz der zweiwertigen Stufe erwartet wird. (J. Amer. chem. Soc. 76, 6229 [1954]). —Be. (Rd 438)

Eine Anreicherung von Rubidium 85 durch countercurrent-electromigration beschreibt E. R. Ramirez. Diese Anreicherung ist möglich, da sich die Beweglichkeit der beiden Isotope ⁸⁵Rb und ⁸⁷Rb um etwa 0,5 % unterscheidet. Um einen Trenneffekt zu erzielen, läßt man die Lösung entgegengesetzt zur Ionenwanderung mit einer Geschwindigkeit strömen, die zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit von ⁸⁵Rb und ⁸⁷Rb liegt. Dann gelangen die schnelleren Ionen zur Kathode, die langsameren werden zur Anode geschwemmt. Die Apparatur bestand aus einem Glasrohr (1,5 cm Ø, Länge 100 cm), an dessen Enden die Elektroden angebracht waren und das mit Kühlvorrichtungen und Diaphragmen zur Verhinderung der Konvektion versehen war. Die sehr langsame und gleichmäßige Strömung wurde folgendermaßen erzielt: eine Leitfähigkeitszelle im Kathodenraum wurde in Serie mit einem Gas-coulometer geschaltet. Das entwickelte Gas verdrängte aus einem Vorratsgefäß Wasser in den Kathodenraum und damit in die Trennzelle. Bei einer Versuchsdauer von 200 h bei 80 °C wurde ⁸⁵Rb von 72,2 auf 73,8 % angereichert. Bei niederen Temperaturen ist die Anreicherung geringer. (J. Amer. chem. Soc. 76, 6237 [1954]). —St. (Rd 443)

Zur Zählung von Einzeltellchen bei massenspektroskopischen Untersuchungen haben F. und H. Kirchner ein einfaches Verfahren entwickelt. Mit Photoplatte oder Elektrometerröhre können einzelne Teilchen nicht mehr erfaßt werden. Ein Sekundärelektronen-vervielfacher eignet sich nur schlecht, da er ein extrem hohes Vakuum voraussetzt, das in Massenspektroskopen nur schwer erreichbar ist. Jedoch kann ein Spitzenzähler oder Zählrohr verwendet werden, wenn zwischen dieses und das Massenspektroskop ein geeignetes Blendensystem eingebaut wird. Zwei Lochblenden mit Öffnungen von 0,1 mm werden in einem Abstand von 1 mm angebracht. Der Zwischenraum wird mit einer Ölpumpe ständig evakuiert; obwohl der Arbeitsdruck des Zählrohrs 60–70 Torr beträgt, herrscht im Zwischenraum ein Druck von nur 10⁻⁴ Torr, der bei massenspektroskopischen Untersuchungen nicht stört. Das Verfahren wurde bisher bei Sauerstoff-, Stickstoff- und Argon-Isotopen bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV erprobt. (Naturwiss. 42, 12 [1955]). —St. (Rd 442)

Über die Selektivität von Pt- und Pd-Katalysatoren bei der katalytischen Hydrierung berichten W. Theilacker und H. G. Drössler. Die nach Adams aus den Oxyden gewonnenen Katalysatoren wurden an der Hydrierung von Acetophenon bei Zimmertemperatur ohne Druck getestet, insbes. in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von der Vorbehandlung. Unbehandeltes Pt enthält von der Herstellung noch geringe Mengen Alkali, die seine Aktivität selektiv hemmen, so daß ausschließlich α-Phenyläthylalkohol gebildet wird. Behandelt man den Katalysator mit Säure, so werden bevorzugt Äthylbenzol, Äthylcyclohexan und α-Cyclohexyl-äthanol gebildet. Durch Alkalibehandlung läßt sich die Bildung der Kohlenwasserstoffe wieder völlig unterdrücken, doch wird Cyclohexyl-äthanol stets zu ca. 12 % gebildet, wenn der Katalysator einmal mit Säure in Berührung war. Im sauren Milieu werden zwei verschiedene Reaktionen angenommen:



wobei b) vermutlich über eine 1,4- oder 1,6-Addition verläuft und durch besonders aktives Pt, aus Plateaten durch Säurebehandlung entstanden, katalysiert wird, das durch Alkali nicht gehemmt wird. Ein aus Natriumplateat hergestellter Katalysator ist tatsächlich dem Adamschen besonders in der Kernhydrierung überlegen. Der Pd-Katalysator wird zwar durch Alkali ebenfalls gehemmt, doch ließ sich hier keine Selektivität erreichen. (Chem. Ber. 87, 1676 [1954]). —Be. (Rd 439)

Eine Schnellbestimmung von Kalium haben H. Flaschka und H. Abdin ausgearbeitet. Die neutrale Lösung wird mit HCl angesäuert und mit Na-Tetraphenylborat-Lösung versetzt. Der abfiltrierte Niederschlag wird in Aceton gelöst und gesättigte Quecksilber(II)-chlorid-Lösung zugegeben. Hierbei wird Salzsäure und Borsäure frei:

