

Äthanol und 12 ml Wasser 2 h am Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wurde angesäuert (verd. Salzsäure) und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Durch Ausäthern des Rückstandes wurde Dinitrophenyl-glycin isoliert und nach dem Umkristallisieren aus verd. Salzsäure 95 mg (Fp 185–195 °C) erhalten. Hierauf wurde der Rückstand mit trockenem Dimethylformamid digeriert, wobei N-Dinitrophenyl-L-histidin in Lösung ging. Es wurde von ungelösten anorganischen Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Trockenrückstand wurde mit wenig heißem Äthanol aufgenommen. Mit heißem Wasser ließen sich dreieckige Plättchen vom Fp 274 °C fällen. Ausbeute 130 mg (40,5 % d.Th.). $C_{12}H_{11}O_6N_5$ (321,25): ber. C = 44,85, H = 3,45, N = 21,82; gef. C = 44,58, H = 3,74, N = 21,38. Röntgenreflexe in Å (Intensitäten geschätzt) auf dem Debye-Scherrer-Diagramm (57,3 mm-Kammer; CuK α ; 20 mA; 32 kV; 2 h) 15,62 (1); 7,97 (1); 6,93 (6); 5,30 (4); 4,67 (9); 3,94 (10); 3,66 (3); 3,39 (8); 3,15 (3); 2,90 (4); 2,67 (3); 2,25 (1); 2,13 (1).

R_f in Sekundärbutanol-Ameisensäure-Wasser (75:15:10) aufsteigend = 0,64; R_f in Sekundärbutanol-10proz. Ammoniak-Lösung (85:15) aufsteigend = 0,39.

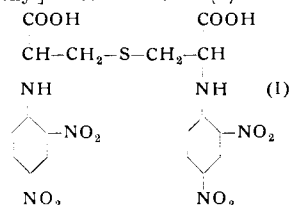
Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Eingegangen am 3. Dezember 1955 [Z 272]

N,N'-Bis-[2,4-dinitrophenyl]-meso-lanthionin¹⁾

Von Prof. Dr.-Ing. H. ZAHN
und Dipl.-Chem. H. PFANNMÜLLER
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Durch Umsetzung von meso-Lanthionin mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol²⁾ nach der von A. Levy und D. Chung³⁾ modifizierten Sanger-Methode wurde das bisher noch nicht beschriebene N,N'-Bis-[2,4-dinitrophenyl]-meso-lanthionin (I) erhalten.



Beschreibung der Versuche: 0,85 g (5 mMole) meso-Lanthionin wurden mit 1,03 g (10 mMole) wasserfreier Soda in 150 ml Wasser gelöst und die Lösung im Thermostaten auf 40 °C gebracht. Hierauf emulgierte man im Ansatz 1,88 g (10 mMole) 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol mit Hilfe eines Vibromischers. Die Emulsion wurde solange unter starkem Vibrieren bei 40 °C gehalten, bis das gesamte 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol umgesetzt war und die Lösung wasserklar wurde (4 h). (Das Fortschreiten der Reaktion ließ sich an der abnehmenden Trübung der Lösung verfolgen). Nach dem Abkühlen wurde die Lösung durch Zutropfen von konz. Salzsäure auf p_H 3 angesäuert. Der sich hierbei abscheidende Sirup wurde abgetrennt und in wenig Eisessig aufgenommen. Durch vorsichtiges Eindunsten des Eisessigs im Vakuumexsikkator über Ätzkali/Schwefelsäure wurde das N,N'-Bis-dinitrophenyl-meso-lanthionin kristallisiert erhalten. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus ca. 200 ml Eisessig (die Verbindung war nun ziemlich schwerlöslich in heißem Eisessig) wurde reines N,N'-Bis-dinitrophenyl-meso-lanthionin in gelben, verfilzten Nadelchen in einer Ausbeute von 0,92 g (42,6 % d.Th.) erhalten. Fp 214,5 °C (Monoskop der Firma Bock, Frankfurt). $C_{18}H_{16}O_{12}N_6S$ (540,41): ber. C = 40,00, H = 2,91, N = 15,50, S = 5,92; gef. C = 39,98, H = 3,15, N = 14,98, S = 5,63. R_f in Sekundärbutanol-Ameisensäure-Wasser (75:10:15) aufsteigend = 1. R_f in Sekundärbutanol-10proz. Ammoniaklösung (85:15) aufsteigend = 0,11–0,13.

Reflexe im Kratky-Röntgendiagramm (die Intensitäten 1–10 sind in Klammer beigelegt; Präparatabstand 100 mm; Cu K α ; 20 mA; 32 kV, 6 h): 12,32 (1); 8,65 (2); 7,25 (2); 6,40 (1); 5,82 (4); 5,56 (3); 5,20 (2); 4,65 (7); 4,35 (10); 3,97 (6); 3,89 (5); 3,47 (5); 3,06 (7); 2,96 (4); 2,61 (1); 2,41 (1); 2,30 (1); 2,11 (1); 1,91 (1); 1,70 (1). (Die letzten 6 Reflexe wurden einer Debye-Scherrer-Röntgenaufnahme in der 57,3 mm-Kammer entnommen).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Eingegangen am 3. Dezember 1955 [Z 273]

Neuer spezifischer Nachweis des Insektizides „Bayer 17147“ („Gusathion“)

Von Dr. O. WOLLENBERG und Dr. G. SCHRADER
Aus dem Untersuchungs- und Pflanzenschutz-Laboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld

Der Dimethyl-dithiophosphorsäureester des N-Methyl-benzazimids („Bayer 17147“) wird als neues Insektizid gegen Baumwollschädlinge unter der Bezeichnung „Gusathion“ in den Handel ge-

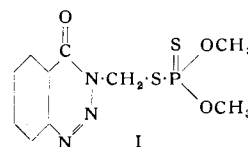
¹⁾ 14. Mitt. über Reaktionen aromatischer Fluor-Verbindungen mit Aminosäuren und Proteinen. 13. Mitt. vgl. H. Zahn u. H. Pfannmüller, diese Ztschr. 68, 40 [1956].

²⁾ F. Sanger, Biochem. J., 39, 507 [1945].

³⁾ A. Levy u. D. Chung, J. Amer. chem. Soc., 77, 2899 [1955].

⁴⁾ DBP. 927270. E. E. Ivy, J. R. Brazzel, A. L. Scales u. D. F. Martin: „Zwei neue Phosphatinspektizide zur Bekämpfung von Baumwollinsekten“, J. econ. Entomol. 48, 293–295 [1955].

bracht. Es handelt sich um ein neues Kontaktinsektizid, das sich durch gute Dauerwirkung auszeichnet. Zur Analyse des Wirkstoffes wurde zunächst die hydrolytische Abspaltung der Dimethyl-dithiophosphorsäure und deren kolorimetrische Bestimmung⁵⁾ über das gelb-gefärbte Kupfer(II)-Salz erwogen. Der Wirkstoff „Bayer 17147“ enthält in seinem heterocyclischen Anteil eine Diazoamino-Verbindung, wie aus Formel I hervorgeht. Es lag



nahe, diese Diazoamino-Verbindung zur Erfassung der gesamten Molekel heranzuziehen. Unsere bisherigen Versuche haben gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen sich „Bayer 17147“ so mit Phenyl- α -naphthylamin als Kupplungskomponente in Eisessig kombinieren läßt, daß ein intensiv rot-blauer Farbstoff (Extinktionsmaximum 570 m μ) entsteht. Diese Methode, die im Einklang mit Beobachtungen von E. Bamberger und A. v. Goldberger⁶⁾ am Benzazimid steht, läßt sich zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen „Bayer 17147“ verwenden. Sie gibt damit ein wertvolles Hilfsmittel, um in der Praxis in Pflanzen, die mit „Bayer 17147“ gespritzt wurden, kleinste Mengen dieses Insektizides nachzuweisen. Über die quantitative Bestimmung von „Bayer 17147“ wird in Kürze berichtet werden.

Zum qualitativen Nachweis möchten wir vorerst etwa folgende Arbeitsweise empfehlen: 5 ml einer „Bayer 17147“-Lösung in Eisessig – mit etwa 5 mg „Bayer 17147“ in 100 ml Eisessig – werden mit 1 ml einer 2proz. Eisessig-Lösung von Phenyl- α -naphthylamin sowie mit 2 ml Wasser 15 min im Wasserbad bei 50–60 °C digeriert. Danach werden 2 ml einer doppelt normalen Salzsäure zugefügt. Nach einer weiteren Digestion bei derselben Temperatur bildet sich innerhalb einer Viertelstunde eine intensive, blauviolette Färbung mit einem Extinktionsmaximum bei 570 m μ aus.

Eingegangen am 6. Dezember 1955 [Z 274]

Widerstandsmessungen an aufgedampften Nickel-Filmen während katalytischer Reaktionen

Von Prof. Dr. G. RIENÄCKER und Dipl.-Chem. N. HANSEN
I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Katalysatorforschung, Rostock, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Bei katalytischen Untersuchungen an aufgedampften Ni-Schichten⁷⁾ in einer statischen Apparatur wurden an geeigneten Filmen Widerstandsmessungen während der Reaktion vorgenommen, d. h. bei Drucken von ca. 50 mm Hg und Temperaturen um 200 °C. Entsprechend der reproduzierbaren katalytischen Aktivität bei wiederholten Messungen an demselben Film konnten auch immer wieder reproduzierbare und reversible Widerstandsänderungen beobachtet werden. Da in reduzierender, insbes. H₂-haltiger Atmosphäre gearbeitet wurde, kann als katalytisch wirksame Schicht nach dem Abpumpen auf ca. 10⁻⁶ Torr (Klebe-

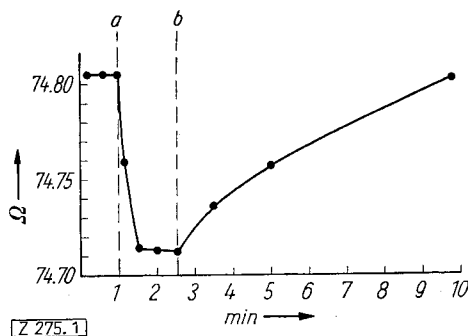


Bild 1

Widerstandsänderung eines (Ni-H)-Films bei 200 °C; bei a ca. 30 Torr H₂ zugelassen; bei b Beginn des Abpumpens

⁵⁾ Vgl. J. M. Ginsburg u. M. V. Norris, J. agric. Food Chem. 2, 570 [1954].

⁶⁾ Dissertation A. v. Goldberger: „Einwirkung von Alkali auf orthomethylierte Diazoverbindungen“, Zürich 1897. E. Bamberger u. A. v. Goldberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 2636 [1898]. E. Bamberger, Liebigs Ann. Chem. 305, 361 [1899].

⁷⁾ G. Rienäcker u. N. Hansen, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

vakuum) ein Nickel-Wasserstoff-Film angenommen werden; diese Annahme wird durch verschiedene Versuchsergebnisse bewiesen⁷⁾. *Suhrmann* und *Wedler*⁸⁾ teilten ähnliche Versuche mit, aber bei sehr kleinen Drucken (10^{-3} Torr), bei Zimmertemperatur und nur einmaliger Gasbelastung.

a) Hydrierung z. B. von Butadien: Bei der Einwirkung von Wasserstoff unter den oben geschilderten Bedingungen nimmt der Widerstand ab, diese Widerstandsänderung ist bei längerem Abpumpen des H_2 reversibel (Bild 1). Im Gegensatz dazu sind die ersten auf einen frisch hergestellten Film aufgetragenen Wasserstoff-Mengen nicht reversibel adsorbiert.

Butadien allein bewirkt eine langsame Widerstandszunahme infolge Verbrauchs des präadsorbierten Wasserstoffs. Ein Gemisch Butadien-Wasserstoff 1:2 zeigt zu Beginn und während der Reaktion eine Widerstandsabnahme durch den aktivierten Wasserstoff; Butan allein zeigt keine Widerstandsänderung. Es ist also bei der Hydrierung wahrscheinlich nur der Wasserstoff „elektronenaktiv“ in Bezug auf den hier benutzten Ni-Wasserstoff-Katalysator.

b) Dehydrierung der Ameisensäure: Unter den oben erwähnten, üblichen Bedingungen des statischen $HCOOH$ -Dampfzerfalls ergibt sich ein Verlauf des Widerstandes der (Ni—H)-Schicht wie ihn Bild 2 zeigt.

Beim Einlassen des $HCOOH$ -Dampfes wächst der Widerstand zunächst, um während der Reaktion auf einen Wert abzusinken, der immer noch wesentlich über dem „Vakuumwert“ liegt. Nach längerem Abpumpen wird dieser Ausgangswert wieder erreicht. Die Widerstandszunahme ist zum größten Teil spezifisch der Ameisensäure zuzuschreiben und teilweise, besonders bei Zimmertemperatur, wahrscheinlich auf eine anfängliche Bildung von CO zurückzuführen (vgl.^{7,8)}), da nur CO eine entsprechende Wider-

standszunahme zeigt, während die sonst in Frage kommenden Reaktionsprodukte CO_2 , H_2O , H_2 keine wesentliche Änderung bzw. eine Widerstandsabnahme (H_2) bewirken. Nach unseren

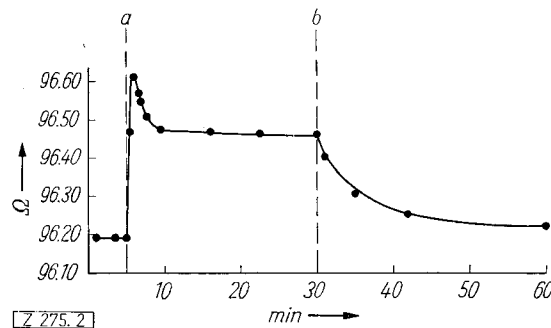


Bild 2
Widerstandsänderung eines (Ni—H)-Films bei 200 °C;
bei a $HCOOH$ ca. 34 Torr zugelassen;
bei b Beginn des Abpumpens

Versuchen bewirkt ferner eine Belegung des Ni-Wasserstoff-Filmes mit $HCOOH$ -Dampf bei Zimmertemperatur ebenfalls eine Widerstandszunahme. (Eine Adsorption von $HCOOH$ unter Widerstandsabnahme, wie *Suhrmann* und *Wedler*⁸⁾ sie an nicht vorbelegten Ni-Filmen beschreiben, ist unter unseren Reaktionsbedingungen nicht zu beobachten).

⁸⁾ R. *Suhrmann* u. G. *Wedler*, diese Ztschr. 67, 655 [1955].

Eingegangen am 9. Dezember 1955 [Z 275]

Versammlungsberichte

Chemie auf der Genfer Atomkonferenz

Die von den Vereinten Nationen einberufene internationale Konferenz über die friedliche Anwendung der Atomenergie wurde am 8. August in Genf eröffnet.

Die Sitzungen über Chemie, Metallurgie und chemische Technologie begannen mit Diskussionsvorträgen über das natürliche Vorkommen von Uran und Thorium und über allgemeine Lagerstättenkunde dieser Elemente. Zahlreiche Länder folgten der Einladung des Konferenz-Komitees, wonach möglichst jeder Teilnehmer auch über das eigene Vorkommen dieser wichtigen Metalle berichten sollte. Einen allgemeinen, informatorischen Überblick über dieses Gebiet gab P. F. *Kerr* (UNO).

In den nachfolgenden Sitzungen wurden besonders neue, verbesserte Methoden des Prospektierens von Uran und Thorium behandelt. Neben den konventionellen Bodenuntersuchungen ist heute vor allem das Prospektieren vom Flugzeug aus von wachsendem Interesse, auch die Beobachtung der Luftaktivität (Emanation) über dem Erdboden, sowie die Messung der natürlichen Radioaktivität von Quellen und Flüssen geben Hinweise auf das Vorhandensein von Lagerstätten. Besonders lebhaft wurde der Wert des Flugzeugprospektierens diskutiert, einer eleganten Methode, die sich eines empfindlichen Szintillationszählers im unterhalb 200 m Höhe fliegenden Flugzeugs bedient. Der Vertreter Brasiliens bestätigte die Vorteile dieses Verfahrens bei der Aufzeichnung von weit ausgedehnten Uran- bzw. Monazitsand-Ablagerungen. Man war sich jedoch darüber einig, daß zur genauen Abgrenzung und Größenbestimmung einer Lagerstätte eine Kombination aller bewährten Techniken notwendig ist.

Über die radiochemische Analyse des Grundwassers zur Lokalisation von U- und Th-Vorkommen berichtete sehr ausführlich H. *Sankoff* (USSR). Diese Methode scheint auch deshalb interessant zu sein, da in anderen Ländern bisher derartige systematische Untersuchungen noch kaum ausgeführt wurden.

Einen entscheidenden Beitrag, der einen Kernpunkt der Konferenz für die friedliche Verwendung der Atomenergie berührte, lieferte J. *Johnson*, Head of the Raw Material Division of USAEC. Nach seiner Schätzung kann in naher Zukunft immerhin eine Menge von 1 Million t Uran zu einem vernünftigen Preis gewonnen werden (in der Erdkruste ist noch ein Vielfaches davon vorhanden). Damit würde vorerst keine Verknappung zu befürchten sein. Selbst dann nicht, wenn solche großen Pläne für Atom-

Kraftanlagen, wie sie England kürzlich bekannt gab, an vielen Stellen ausgeführt werden. Bei aller Intensität, mit der die Suche nach Uran gegenwärtig betrieben wird, wurde bezeichnenderweise doch in mehreren Vorträgen, besonders von A. H. *Lang* (Kanada) und von *Bowie* und *Davidson* (Großbritannien) darauf hingewiesen, daß es jetzt vor allen Dingen darauf ankomme, eine systematische, geologische Grundlagenforschung zu betreiben. Es sei daher unbedingt notwendig, die jetzige Tendenz für ein „wild-cat weekend prospecting“ zu überwinden.

Sehr detailliert und zahlreich waren die Vorträge über die technische Gewinnung schweren Wassers, von Reaktor-Metallen usw. Einen guten Überblick gab M. *Benedikt* (USA) über die Verfahren und die Wirtschaftlichkeit der Herstellung des schweren Wassers.

Im Brennpunkt des Interesses standen auch die Sitzungen, die sich von der technischen Seite her mit dem Studium der Trennung von Uran und Plutonium und Spaltprodukten beschäftigten. Hier hatte der Zuhörer den Eindruck, daß von keiner Seite Kenntnisse zurückgehalten wurden. Die Informationen sind deshalb von unschätzbarem Wert für Länder, die selbst die Absicht haben, diesbezügliche Aufbereitungsanlagen zu entwickeln. Neben einer Behandlung der theoretischen Grundlagen dieser Trennprozesse wurden auch die letzten technischen Details und auch die Grenzen der Leistungsfähigkeit der hier in Frage kommenden Extraktionsprozesse behandelt.

Neuerdings kommt dem Problem der Wiederaufbereitung der verbrauchten (d. h. an Spaltprodukten angereicherten) Uran-Brennstäbe erhöhte Bedeutung zu. Im Gegensatz zu den bisher üblichen Verfahren der nassen Auflösung der U-Stäbe und chemischen Reinigung und der kostspieligen, neuerlichen Herstellung von U-Metall versucht man heute eine Extraktionsreinigung des Uran-Metalls mit flüssigen Metallen, wie z. B. Silber. Dieses neue Verfahren würde bedeutend wirtschaftlicher arbeiten. Wenn auch die Forschungen auf diesem Gebiet noch nicht abgeschlossen sind, zeichnen sich doch die technisch-metallurgischen Aussichten bereits ab.

Neuere Einzelheiten über eine vereinfachte Uran-Reinigung am „Homogenen Reaktor“, gab *Ferguson* (USA) bekannt. Hier ist das Uran (^{235}U -angereichertes Uranylнитrat) in Wasser gelöst, welches zugleich auch Moderatorflüssigkeit ist. Man läßt einfach