

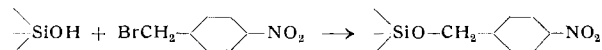
Ergebnisse der Untersuchungen von radioaktiven Regenfällen seit April 1955 teilt W. Gerlach mit. Es gelang, zahlreiche gemessene Aktivitäten bestimmten Atomkernversuchen zuzuordnen. Einige Messungen deuten darauf hin, daß entweder die radioaktiven Staubwolken des gleichen Versuchs tagelang zugeführt werden oder aber daß die „Auswaschung“ der Atmosphäre durch einen mehrstündigen Regen nur sehr unvollkommen ist: Die Regen vieler aufeinander folgender Tage besitzen oft gleich hohe Aktivität. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, daß in der Atmosphäre schon so viele langlebige Produkte von früheren Explosionen enthalten sind, daß diese zu entsprechenden irrtümlichen Schlüssen führen. — Die Stärke der radioaktiven Niederschläge können örtlich stark schwanken: Es wurde beobachtet, daß durch Großstadt-Abgase verunreinigte Niederschläge (München) wesentliche Radioaktivitäten zeigten, während gleichzeitiger Regen an anderer Stelle (Zugspitze) nur geringe Aktivität besaß. — Für Trinkwasser wird als maximal zulässige Aktivität $10^{-4} \mu\text{Ci/l}$ angegeben. Das entspricht bei einer Regenhöhe von 10 mm $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{Ci/m}^2$. Gefunden wurden aber häufig Aktivitäten von 2–4fachem Wert; Spitzenwerte betrugen sogar $10\text{--}30 \cdot 10^{-3} \mu\text{Ci/m}^2$. Größere Mengen Regenwasser als Trinkwasser verwendet, überschreiten also die angegebene Grenze ganz erheblich. (In der Bundesrepublik gibt es noch wesentliche Gebiete, so in Ostfriesland und Oldenburg, die als Trinkwasser Regenwasser benutzen). Die genannte Zulässigkeitsgrenze soll allerdings sehr vorsichtig angegeben sein und für Dauerverwendung gelten. (Atomkern-Energie 1956, 237–244). —Bo. (Rd 306)

Radio-Strontium (^{90}Sr) aus radioaktiven Niederschlägen. Die Niederschläge dieses Isotops sind in den USA vergleichsweise höher als in anderen Gebieten der Erde. Es ist wohl das gefährlichste, da es an Stelle von Calcium im Körper eingebaut werden kann. Man interessiert sich daher besonders für den $^{90}\text{Strontium}$ -Gehalt der Lebensmittel. Er wird am zweckmäßigsten ausgedrückt als die $^{90}\text{Strontium}$ -Aktivität je Gramm Calcium. Auf dieser Basis gerechnet enthielt die Milch in den Vereinigten Staaten im Frühjahr 1956 etwa $3 \cdot 10^{-6}$ Curie $^{90}\text{Strontium}$ je Gramm Calcium. 1 μCi $^{90}\text{Strontium}$ wird als erlaubter Gehalt für das Skelett des Erwachsenen angesehen. Da das menschliche Knochengestüt ungefähr 1000 g Calcium enthält, könnte also die tragbare Konzentration 1000 μCi Curie/g Calcium betragen, oder etwa den 350-fachen Betrag der bisher in Milch beobachteten Konzentration. Nach einem Bericht der National Academy of Science (USA) haben jedoch bereits Kinder meßbare Beträge von radioaktivem Strontium in ihren Körpern angereichert. Vergleichsweise ist diese Menge noch so gering, daß sie etwa $1/1000$ der erlaubten Dosis beträgt. (Science [Washington] 124, 255 [1956]). —Bo. (Rd 386)

Eine neue Methode zur Herstellung von Perchlorylfluorid, ClO_4F , gibt G. Barth-Wehrenalp an. Technisches NaClO_4 wird in Fluorsulfonsäure (1:10) gelöst und unter Rühren langsam erhitzt (Rückfluß), wobei sich bei ca. 50°C Perchlorylfluorid entwickelt. Das Gas wird zur Reinigung durch 10 %ige NaOH (+ 5 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) geleitet, anschließend über NaOH getrocknet und kondensiert (flüss. O_2). Ausbeute 67 %. (J. inorg. nucl. Chem. 2, 266 [1956]). —Ma. (Rd 349)

NaBH_4 in Kombination mit AlCl_3 und anderen Metallhalogeniden als Reduktionsmittel, beschreiben H. C. Brown und B. C. Subba Rao. Zusatz von AlCl_3 zu NaBH_4 in Diäthylendiglykoldimethyläther gibt eine klare Lösung, die wesentlich stärkere Reduktionswirkung als NaBH_4 allein besitzt. Ester, Lactone und Carbonsäuren werden leicht zu den entspr. Alkoholen reduziert, die Na-Salze der letzteren jedoch nicht, so daß eine selektive Reduktion einer Ester-Gruppe in Gegenwart von COOH -Gruppen möglich ist. Da die NO_2 -Gruppe inert ist, sind Nitroester zu Nitroalkoholen reduzierbar. Nitrile liefern in guten Ausbeuten die Amine. Eine systematische Untersuchung der Reaktionsfähigkeit verschiedener funktioneller Gruppen ergab: Einfache Säureamide bilden durch Reaktion eines aktiven H-Atoms der Amid-Gruppe nur Salze, die im Gegensatz zu den disubstituierten nicht reduziert werden. Aldehyde, Ketone, Epoxide und Anhydride geben die Alkohole. Disulfide und Sulfonylchloride werden reduziert, Sulfone, z. B. p-Brom-phenylmethylsulfon, nicht. Pyridin-N-oxyl wird bei 25°C angegriffen, Pyridin nicht. Benzylchlorid reagiert erst bei 75°C . Chloride anderer mehrwertiger Metalle, wie GaCl_3 und TiCl_4 , steigern ebenfalls das Reduktionsvermögen von NaBH_4 . (J. Amer. chem. Soc. 78, 2582 [1956]). —Ma. (Rd 350)

Eine Modifizierung der Glasoberfläche durch Einwirkung von p-Nitrobenzyl-bromid (I) stellten W. Haller und H. C. Duecker fest. Nach Behandeln der (gereinigten und trockenen) Glasoberfläche mit einer 30proz. Lösung von I in Toluol (1 h , 100°C) wurden die Oberflächen permanent hydrophob, während ebenso mit quaternären Ammonium-Verbindungen (z. B. Cetyl-pyridinium-chlorid) behandelte Glasflächen nach einiger Zeit ihren hydrophoben Charakter verloren. Während im zweiten Falle Adsorptions- und Ionenaustausch-Effekte eine Rolle spielen, nehmen die Autoren im ersten Falle wegen der Stabilität der Glasoberflächen gegen organische Solventien und H_2O eine chemische Reaktion der Art:



an. Diese Annahme wird unterstützt durch die Tatsache, daß z. B. p-Nitro-toluol keine Wirkung hervorruft, die Reaktivität von I daher mit der Gruppe $\text{—CH}_2\text{—Br}$ zusammenhängt. Es zeigte sich weiterhin, daß an Glasoberflächen mit einem Maximum an Hydroxyl-Gruppen pro Flächeneinheit die größte Hydrophobierung erreicht wird. (Nature [London] 178, 376 [1956]). —Gä. (Rd 348)

Tüpfelteste zum Nachweis von N-Nitroso-Verbindungen geben F. Feigl und C. C. Neto an. Im Gegensatz zu C-Nitroso-Verbindungen lassen sich N-Nitroso-Derivate zu den entspr. NH-Verbindungen hydrolysieren, wobei die frei werdende HNO_2 nachweisbar ist. Auf nassem Wege gelingt der Nachweis durch Erwärmen je eines Tropfens Griesschen Reagenses, HCl (1:1) und Testlösung. In Gegenwart von N-Nitroso-Verbindungen tritt sofort oder nach einigen Minuten eine mehr oder weniger starke rotviolette Färbung auf (Nachweisgrenze: $0,4\text{--}10 \gamma$ Substanz). Etwas weniger empfindlich ist der Nachweis durch Umsetzung der Testsubstanz mit einer Lösung des Ba-Salzes der Sulfaminsäure. Hierbei gebildete H_2SO_4 fällt als BaSO_4 aus (Nachweisgrenze: 10γ). Ein weiterer Nachweis von N-Nitroso-Verbindungen auf trockenem Wege besteht im Erhitzen der Probe mit MnSO_4 oder ZnSO_4 -Hydrat auf ca. 200°C . Der hierbei entstehende überhitzte H_2O -Dampf hydrolysiert die Verbindung. Die abgespaltene HNO_2 wird durch Tüpfeltest mittels Griesschen Reagenses identifiziert. (Nachweisgrenze $5\text{--}15 \gamma$). (Analytic. Chem. 28, 1311 [1956]). —Ma. (Rd 354)

Einen neuen empfindlichen Nachweis von HNO_3 bzw. Nitrat-Ion gibt R. Pietsch an. Dieser beruht auf der Nitrierung von Phenarsazinsäure und der Bildung eines roten chinoiden Dinatriumsalzes des Reaktionsproduktes (I). Ca. 1 cm^3 Lösung werden mit 1 cm^3 wäßriger, alkalischer 0,3 %iger Phenarsazinsäure-Lösung gemischt, mit $1\text{--}1,5\text{ cm}^3$ konz. H_2SO_4 oder HCl geschüttelt, evtl. erwärmt und kalt alkalisch gestellt (Rotfärbung); Nachweisgrenze: 3γ Nitrat-Ion/ 3 cm^3 . Nitrit-Ion zeigt eine analoge Reaktion (Empfindlichkeit: 500γ). Die Ionen BrO_3^- , ClO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, VO_3^{3-} , CrO_4^{2-} , CNS^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ und H_2O_2 stören in größerer Konzentration. Von Kationen verhindert Fe(II) den Nachweis. (Mikrochim. Acta 1956, 1491). —Ma. (Rd 355)

Einen Kohlenstoff-Nachweis auf Basis des klassischen Lassaigneschen Stickstoff-Nachweises arbeiteten J. A. Sozzi und J. B. Niederl aus. Da beim Lassaigneschen Test Kohlenstoff für die Cyanid-Bildung erforderlich ist, kann die Reaktion, bei Zusatz von Stickstoff als NH_4 -Salz, umgekehrt auch als C-Nachweis dienen. Je $2\text{--}5\text{ mg}$ Na-Metall (frei von Lösungsmittel) und trockenes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sowie einige mg Substanz werden im Reagenzglas bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt, zum erkalteten Gemisch wird Wasser gegeben, nach Zusatz von ca. 2 mg FeSO_4 erhitzt, zur erkalteten klaren Lösung $1\text{--}2\text{ mg}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gegeben und dann mit 10 %iger HCl angesäuert (Blaufärbung). Alle getesteten organischen Substanzen gaben positive Reaktion. (Mikrochim. Acta 1956, 1512). —Ma. (Rd 352)

Struktur und Darstellung von Di-benzol-chrom(0), dem ersten Vertreter einer neuen Klasse von Durchdringungs-Komplexen¹⁾ geben E. O. Fischer, E. Weiß und W. Hafner bekannt. $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ kristallisiert kubisch, Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}\text{—T}_h^6$, $a_0 = 9,67 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Die Elementarzelle enthält 4 Molekeln, deren Schwerpunkte ein flächenzentriertes Gitter bilden. Die Molekel

¹⁾ Z. Naturforsch. 10b, 665 [1955].

ist zentrosymmetrisch, mit einer Doppelkegel (*sandwich*)-Struktur. Die einander parallel gegenüberliegenden Benzol-Ringe befinden sich in Deckung und bilden ein hexagonales Prisma. Die ungeladenen aromatischen Systeme bilden je 3 koordinative kovalente Bindungen über ihre 3 π -Elektronenpaare zum ungeladenen Metall aus, wodurch Cr Krypton-Konfiguration erreicht. Darstellung: CrCl_3 , AlCl_3/Al und Benzol werden im Bombenrohr erhitzt (150 °C, 15 h). Das entstandene $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^\oplus$ wird hydrolysiert und mit Dithionit reduziert. Hochvakuum-Sublimation liefert schließlich $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ zu rd. 40 % Ausbeute; Fp 284 °C. Weiter wurden dargestellt: Di-toluol-, Di-p-xytol-, Di-tetralin-, Di-mesitylen- und Di-hexamethylbenzol-chrom(0). (Z. anorg. allg. Chem. 286, 142, 146 [1956]). —Gä. (Rd 347)

Di-benzol-molybdän(0) (I). Mittels der auch bei Di-benzol-chrom(0) angewandten „reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese“ (AlCl_3/Al) wurde aus MoCl_5 und Benzol bei 120 °C, (15 h, Einschlußrohr) grünes kristallisiertes, sublimierbares $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (Hochvakuum, 100 °C) vom Zers.-Punkt 115 °C dargestellt. Die Reduktion gelingt hier nicht mit Dithionit, sondern nur mit dem stark reduzierenden diaminomethan-disulfonsauren Kalium, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}(\text{SO}_3\text{K})_2$. I ist äußerst luftempfindlich, löslich in Benzol, Äther, Petroläther. Diamagnetismus = 0. Es liegt wie bei Di-benzol-chrom(0) ein Durchdringungs-Komplex mit *sandwich*-Struktur vor, wobei das Mo wiederum durch die insgesamt 6 π -Elektronenpaare Xenon-Konfiguration erreicht. (E. O. Fischer und H. O. Stahl, Chem. Ber. 89, 1805 [1956]). —Gä. (Rd 346a)

Hexafluorbenzol stellten J. A. Godsell, M. Stacey und J. C. Tatlow aus Nonafluor-cyclohexan (I) — dargestellt durch Überleiten von gasförmigem Benzol über Kobaltfluorid bei 150 °C — durch Einwirken von konz. wäßriger KOH auf I neben anderen Polyfluorarylen dar. Hexafluorbenzol (Kp 80 °C; n_D^{20} 1,3746; IR-Banden bei 1,702, 1,761 und 1,802 cm^{-1} ; UV-Bande bei 2300 Å, ϵ 770) addiert beim Bestrahlen mit UV-Licht Cl_2 zu Hexachlorhexafluor-cyclohexan (Kp 137 °C/30 mm; Fp 101 °C) und reagiert mit NaOCH_3 zu 1.) Pentafluor-anisol (Kp 155 °C; n_D^{20} 1,417) und 2.) Tetrafluor-dimethoxy-benzol (Fp 51,5 °C). Weitere Polyfluoride waren Heptafluor-cyclohexadien-(1,3) (2 Isomere), Heptafluor-cyclohexadien-(1,4) und Octafluor-cyclohexen, die alle gaschromatographisch getrennt wurden. I, (Kp 92 °C, Fp 44 bis 46 °C; n_D^{45} 1,3016) besitzt die Anordnung 1H:2H:4H. 1H und 2H stehen vermutlich axial, Transeliminierung von HF kann dadurch nicht eintreten und das Fluor wird aus einer der $=\text{CF}_2$ -Gruppen entnommen. (Nature [London] 178, 199 [1956]). —Gä. (Rd 344)

alle gaschromatographisch getrennt wurden. I, (Kp 92 °C, Fp 44 bis 46 °C; n_D^{45} 1,3016) besitzt die Anordnung 1H:2H:4H. 1H und 2H stehen vermutlich axial, Transeliminierung von HF kann dadurch nicht eintreten und das Fluor wird aus einer der $=\text{CF}_2$ -Gruppen entnommen. (Nature [London] 178, 199 [1956]). —Gä. (Rd 344)

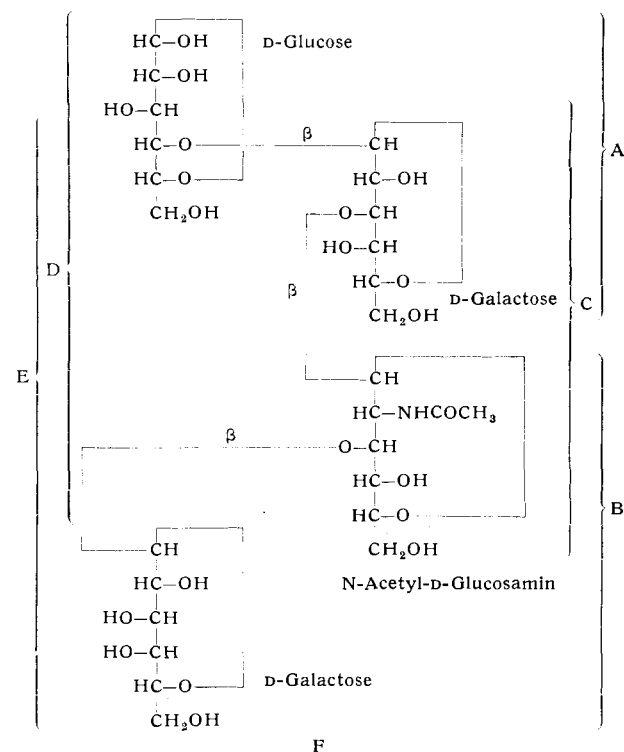
Ein empirisches Verfahren zur Voraussage der Siedepunkte von Halogenmethanen geben J. Hine und S. J. Ehrenson an. Aus den Siedepunkten von 46 Halogenmethanen (Zahl der möglichen: 69) wurde eine Gleichung:

$$\text{Kp}(^\circ\text{C}) = -161,37 + n_F \text{X}_F + n_{\text{Cl}} \text{X}_{\text{Cl}} + n_{\text{Br}} \text{X}_{\text{Br}} + n_{\text{I}} \text{X}_{\text{I}} + \text{X}_{\text{CH}_3}$$

berechnet, welche die Siedepunkte mit einer durchschnittlichen Abweichung von 2,4 °C wiedergibt (in 4 Fällen Abweichung > 6,3 °C). n ist die Zahl der Halogenatome in der Molekel, X sind Parameter für die Halogene ($\text{X}_F = 7,15$, $\text{X}_{\text{Cl}} = 59,06$, $\text{X}_{\text{Br}} = 87,15$, $\text{X}_{\text{I}} = 125,02$), X_{CH_3} Parameter für Mono-, Di- und Trihalogenmethane ($\text{X}_{\text{CH}_3} = 77,68$, $\text{X}_{\text{CH}_2} = 85,99$, $\text{X}_{\text{CH}} = 46,79$). (J. Org. Chemistry 21, 819 [1956]). —Ma. (Rd 353)

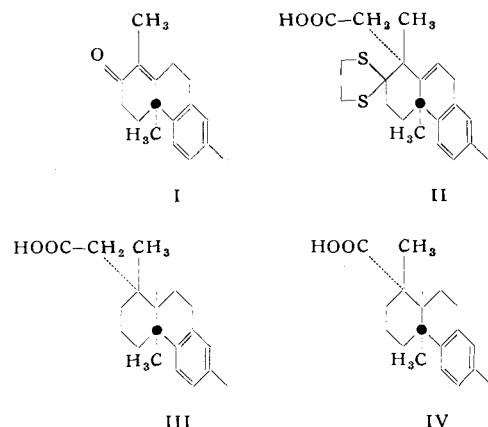
Die Konstitution der Lacto-N-tetraose, einem Tetrasaccharid in der Frauenmilch, haben Richard Kuhn und H. H. Baer aufgeklärt. Nachdem als Bauplan der Lacto-N-tetraose (F) > D-Glucose > D-Galactose > N-Acetyl-D-glucosamin > D-Galactose gefunden war, die eine bei der Hydrolyse entstehende Biöse als Lactose (A) und die zweite Biöse, Lacto-N-biose I, als B identifiziert werden konnte, blieb gerade die Konstitution der Lacto-N-biose II (C), die über die Verknüpfung der mittelständigen Galactose mit dem N-Acetyl-D-glucosamin Aufschluß geben sollte, infolge Materialmangels unbekannt. Diese Verknüpfung aufzuzeigen gelang nun an F selbst. Da aber F alkaliempfindlich ist, kann es nicht methyliert werden. Es kann jedoch zu Lacto-N-tetraose (F, an Stelle von D-Glucose: D-Sorbit) hydriert werden, das sich leicht zum Tetradekamethyl-äther permethylieren läßt. Dieser Äther liefert bei der Hydrolyse außer 1,2,3,5,6-Pentamethyl-D-sorbit, 2,3,4,6-Tetramethyl-D-galactose und 4,6-Dimethyl-D-glucosamin als wichtigstes Produkt die 2,4,6-Trimethyl-D-galactose, deren Entstehen beweist, daß die zentrale Bindung eine 1→3-Bindung ist. Da Lacto-N-biose II (C) leicht durch N-Acetyl-glucosaminidase

(aus *Aspergillus oryzae*), die keine α -Glykoside angreift, gespalten wird, folgt, daß diese Bindung β -glykosidisch ist. Somit kommt der abwärts mutarotierenden Lacto-N-tetraose die Konstitution F einer O- β -D-Galacto-pyranosyl-(1→3)-2-desoxy-2-acetamino-O- β -D-glucopyranosyl-(1→3)-O- β -D-galactopyranosyl-(1→4)-O- α -D-glucopyranose zu. Dadurch ist auch die Konstitution der Lacto-N-



biose II (C) und der beiden bei der partiellen Säurehydrolyse entstehenden Triosen, der Lacto-N-triose I (E) und Lacto-N-triose II (D) bekannt. (Chem. Ber. 89, 504 [1956]). —Bm. (Rd 66)

Die Totalsynthese der DL-Dehydro-abietinsäure durch G. Stork und J. W. Schulenberg ist die erste Synthese einer Harzsäure der Diterpen-Reihe. 2-Isopropyl-naphthalin wurde über die 6-Sulfonsäure und das 6-Sulfonamid in 6-Isopropyl-naphthol-(2) übergeführt, das mit Na in flüssigem NH_3 zu 6-Isopropyl-tetralon-(2) reduziert wurde. Dieses β -Tetralon ließ sich als Pyrrolidin-Enamin mit Methyljodid zu 6-Isopropyl-1-methyl-tetralon-(2) methylieren, das mit 1-Diäthylamino-pentan-3-ol oder Äthyl-vinyl-keton zu 4,4a,9,10-Tetrahydro-1,4a-dimethyl-7-isopropyl-2(3H)-phenanthron (I) kondensiert werden konnte. I wurde mit Bromessigsäure-äthylester alkyliert, mit Äthandithiol in das Thioether überführt, dessen Hydrolyse II lieferte, das als Methyl-ester mit Raney-Nickel desulfuriert, verseift und dann zu III hydriert wurde.



III hatte das gleiche IR-Spektrum wie die durch Arndt-Eistert-Synthese aus D-Dehydro-abietinsäure erhaltene Homosäure und ließ sich durch Barbier-Wielandschen Abbau über das Diphenylcarbinol und Diphenyläthylen in die DL-Dehydro-abietinsäure IV überführen. (J. Amer. chem. Soc. 78, 250 [1956]). —Bm. (Rd 64a)