

beugungsdaten sichergestellt wurde. Vorläufige thermochemische Daten weisen dem Cyclobuten-dion-System eine beachtliche Mesomerie-Energie in der Größenordnung von 25–40 kcal zu. V kann als „Chinon“ des unbekannten Cyclobutadien-Systems betrachtet werden; die Reduktion zum entsprechenden „Hydrochinon“ gelang allerdings nicht.

Während VI eine farblose, neutrale Verbindung ist, gab sich VII als eine ungewöhnlich starke Säure ($K_a \sim 0,5$) zu erkennen; der farblosen Säure VII entsprach ein gelbes Natriumsalz.

Das weitere Studium dieser Verbindungen soll neue Erkenntnisse zu Spannungs- und Konjugationseigenschaften wie auch zur Reaktivität kleiner Ringe vermitteln. [VB 863]

Rundschau

Der Nachweis von ^{10}Be , welches als ein Spaltprodukt von Stickstoff- und Sauerstoff-Kernen, entstanden durch die Einwirkung der kosmischen Höhenstrahlung, zu gelten hat, gelang jetzt J. R. Arnold in verschiedenen aus dem Pazifik stammenden Tiefseesedimenten. Die Existenz dieses Kernes wurde schon vor längerer Zeit vorausgesagt. ^{10}Be wird wahrscheinlich analog dem Tritium und ^{14}C durch den Regen aus der Atmosphäre herausgewaschen. Der in den Ozean gelangende Anteil wird sich über eine echte Auflösung im Meerwasser partiell sedimentieren. — Der Nachweis des langlebigen ^{10}Be ist außerordentlich schwierig, da die zu messende Radioaktivität sehr gering und es notwendig ist, jeweils mehrere 100 g Tiefseeboden auf Beryllium (unter Zugabe einer kleinen Menge von Beryllium-Träger) aufzuarbeiten. In den 7 untersuchten Proben betrug die Zählrohraktivität im Mittel etwa 0,2 Teilchen pro Minute. Dies entspricht, umgerechnet auf den cm^3 Sediment, einer Aktivität von nur $\sim 6 \times 10^{-3}$ Zerfällen pro Minute. — Der Entdeckung darf man eine gewisse praktische Bedeutung zumessen, da sich das ^{10}Be zufolge seiner langen Halbwertszeit von $2,5 \cdot 10^6$ Jahren gut zu geologischen Altersbestimmungen verwenden lassen sollte und man gegebenenfalls auch Aussagen über die wichtige Frage der zeitlichen Konstanz der kosmischen Strahlung machen könnte. (Science [Washington] 124, 584 [1956]). — Mz. (Rd 442)

Die Reindarstellung der seltenen Isotope ^{21}Ne (99,6 %), ^{36}Ar (99,9 %) und ^{38}Ar (99,6 %) durch das Trennrohrverfahren beschreiben K. Clusius und Mitarb. Aus 60 l Neon wurde ein Konzentrat gewonnen mit maximal 12,6 % ^{21}Ne ; die weitere Anreicherung gelingt durch Zusatz deuterierter Methane (CD_4/HCD_3 , H_2CD_2) als Hilfs gas, wobei schließlich die Randisotope ^{22}Ne und ^{20}Ne beseitigt werden konnten und ein ^{21}Ne zurückbleibt, das nur noch 0,2 % der beiden Randisotope enthält. Die Anreicherung entspricht einem Trennfaktor von 96700. Aus 1000 l Argon wurde ein Konzentrat mit 14,4 % ^{38}Ar -Gehalt gewonnen. Die weitere Konzentration gelingt durch Zusatz eines Gemisches von DCl/HCl als Hilfs gas. Im Falle ^{38}Ar beträgt der totale Trennfaktor 296000, für ^{36}Ar 790000. Der Fremdgaszusatz erlaubt in beiden Fällen u. a. die Verwendung größerer Trennanlagen bei beschränkten Gasmengen. (Z. Naturforsch. 11a, 702, 709 [1956]). — Gä. (Rd 415)

Cellophan besitzt die optischen Eigenschaften eines Halbwellenlängen-Plättchens, wie E. F. Fahy und M. A. MacConaill zufällig an handelsüblichem Cellophan entdeckten. (Viertel- und Halbwellenlängen-Plättchen dienen zu Untersuchungen über und mit polarisiertem Licht). Ob die gefundenen Eigenschaften mit der Schichtdicke des Cellophans, in Verbindung mit ordentlichem und außerordentlichem Strahl erklärt werden können, lassen die Autoren offen, da bei der Herstellung von Cellophan wohl kaum eine so exakte Kontrolle gleichmäßiger Schichtdicke ausgeübt wird. Für einen reinen Oberflächeneffekt wiederum bilden die Eigenschaften achromatischer Halbwellenlängen-Plättchen keine ausreichende Erklärung. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. (Nature [London] 178, 1072 [1956]). — Gä. (Rd 447)

Hochgereinigtes Silicium für Halbleiterzwecke stellen B. Rubin und Mitarbeiter auf folgendem Weg her: Jod-Dampf von 110°C streicht über auf 810°C erhitztes Silicium. Das gebildete SiJ_4 wird aus gereinigtem Toluol umkristallisiert, anschließend bei 100°C sublimiert. Weitere Reinigung gelingt durch Zonenschmelzverfahren, wobei schließlich ein SiJ_4 mit nur $5 \cdot 10^{-9}$ % Verunreinigungen anfällt, das dann bei 1000°C im Vakuum thermisch zerlegt wird. (Chem. Engng. News 34, 5007 [1956]). — Gä. (Rd 467)

Zur qualitativen Analyse von Gasen durch Gas-Chromatographie wurde eine Methode von J. S. Lewis, H. W. Patton und W. I. Kaye ausgearbeitet. Innerhalb einer homologen Reihe von Verbindungen genügt bei einer gegebenen Kolonne und unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Durchgangszeit durch die Kolonne, um einen Stoff zu charakterisieren. Wenn es sich hingegen um Gemische von Stoffen aus verschiedenen homologen Reihen handelt, ist das nicht mehr der Fall. Trennt

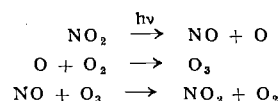
man jedoch Anteile der Probe an zwei Kolonnen unterschiedlicher Charakteristik und trägt die an den beiden Kolonnen für jeden Stoff erhaltenen Durchgangszeiten gegeneinander auf, so erhält man für jeweils eine homologe Reihe eine charakteristische Kurve. Ein solches Diagramm kann, wenn es einmal für ein gegebenes Kolonnenpaar bestimmt ist, zur Feststellung der qualitativen Zusammensetzung einer Gasprobe verwendet werden. Verff. benutzen Kolonnen, die einmal mit Trikresylphosphat zum anderen mit einem hochsiedenden Vakuumöl, jeweils auf Kieselgur als Trägermaterial, beschickt sind. Es gelingt auf diese Weise Alkane, Cycloalkane, Ester, Aldehyde, Ketone und Alkohole in Gemischen zu identifizieren. (Analytic. Chem. 28, 1370 [1956]). — Bd. (Rd 439)

„Kapillar-Filter“ veränderlicher Porenweite stellt L. Akobjanoff aus Bündeln parallel gelegter Textilfasern her, die er in ein Stückchen Schlauch einführt. Die Porenweite (etwa $0,01 \mu$) — einheitlich und von bekannter Größe — läßt sich nicht nur durch die Dicke der Fasern (etwa $2-20 \mu$) variieren, sondern auch innerhalb gewisser Grenzen durch eine Schlauchklammer. Als Filtermaterial eignen sich Daeron, Orlon, Nylon, Glas, Kunstseide und Casein. Durch die Druckklammer kann auch die Filtrier- (und Diffusions-) Geschwindigkeit reguliert werden. Alle Fasern bilden mit H_2O — entweder durch Aufnahme oder durch Adsorption — nach einiger Zeit eine stationäre Phase aus, nach der der Wasserablauf in der Zeiteinheit sich nicht mehr ändert. (Nature [London] 178, 1041 [1956]). — Gä. (Rd 448)

Den Einfluß hohen Druckes (bis zu 12000 atm) auf die Ionisation schwacher Elektrolyte in nichtwäßrigen Lösungsmitteln untersuchen S. D. Hamann und W. Strauß. Sie fanden, daß die Dissoziationskonstante K von Piperidin in Methanol von $2,8 \cdot 10^{-6}$ bei 1 atm auf $3100 \cdot 10^{-6}$ bei 12000 atm (45°C) ansteigt. Die Ursache dürfte z. T. die größere DK des Methanols bei hohen Drucken sein, zum anderen aber auch in der Änderung der Ionenradien durch den hohen Druck bedingt sein. Für das System Piperidin/ H_2O bei 1 atm beträgt K $1,2 \cdot 10^{-3}$ (45°C). Man könnte daher sagen, daß Methanol bei 12000 atm ein besser ionisierendes Lösungsmittel ist als H_2O bei 1 atm. (Discuss. Faraday Soc., 20/21. Sept. 1956). — Gä. (Rd 418)

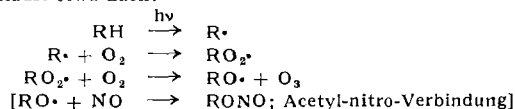
Als Chemilumineszenz-Indikator für Neutralisationstiteration kann nach L. Erdey und L. Buzds „Lophin“ (2,4,5-Triphenyl-imidazol) verwendet werden. Es läßt sich bequem durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von gleichem Molgehalt an Benzil und Benzaldehyd mit Ammoniak darstellen. Lophin wird als 0,4 proz. alkoholische oder 1 proz. Aceton-Lösung verwendet. Der Chemilumineszenz-Bereich wurde potentiometrisch bestimmt. Danach setzt die Lichtabgabe in Gegenwart eines Oxydationsmittels (H_2O_2) und eines Katalysators ($[\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]]$) bei p_{H} 8,9 bis 9,4, also im gleichen p_{H} -Bereich wie der Umschlag des Phenolphthaleins, ein und wird bei zunehmendem p_{H} noch intensiver. Der mittlere Fehler beträgt für 1 n-Lösung $\pm 0,4$ %, bei 0,1 n-Lösung 1–2 %. (Analyt. chim. Acta 15, 322 [1956]). — Eb. (Rd 450)

Die Chemie des Smogs. Nachdem Smog- und Ozon-Bildung miteinander in Korrelation gebracht werden konnten und auch die bei Sonnen- bzw. UV-Bestrahlung von Kohlenwasserstoff/ NO_2 -Gemischen auftretenden Reaktionsprodukte in ihren funktionellen Gruppen aufgeklärt waren, verblieb die Klärung des Chemismus. Gestützt auf experimentelle Ergebnisse werden heute folgende (radikalischen) Mechanismen postuliert:



Daß in der Atmosphäre trotzdem Ozon auftritt wird auf die Reaktion freier organischer Radikale mit Stickoxyd zurückgeführt, dies somit für die Reaktion mit O_3 ausfällt. Dies wurde erhärtet durch das Auffinden einer Substanz, die sich als Acetyl-

nitro-Verbindung (Acetylnitrat, Acetyl-peroxy-nitrit, Acetylnitrit) erwies; ihre Photolyse führt wiederum zu O_3 . Die Radikalbildung verläuft etwa nach:

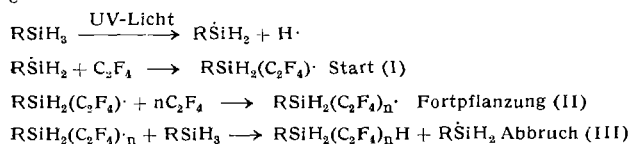


Als wirksamste Ozon-Bildner erwiesen sich im allgem. Olefine mit mittelständiger Doppelbindung, ferner α -Olefine mit β -C-Verzweigungen, außerdem die niedrigen Aldehyde und Diacetyl, alles Substanzen, die z. B. in Autoabgasen nachgewiesen wurden. (A. J. Haagen-Smit, H. S. Johnston, F. E. Littman, E. R. Stephens, P. Mader und Mitarbb., Ind. Engng. Chem. 48, 1483–1521 [1956]). — Gä. (Rd 465)

Die Umsetzung von Silicium mit Kupfer(I)-chlorid, eine wichtige Teilreaktion der Müller-Rochow-Synthese, untersuchten H. W. Kohlschütter, H. Schifferdecker und O. Klump. Si und CuCl wurden als Preßlinge im Molverhältnis 1 : 2,8 verwendet und im Hochvakuum auf 400 °C erhitzt. Die Hauptreaktion spielt sich beim sog. Sprungpunkt ab, einer Temperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit einen Schwellenwert überschreitet und sich das System plötzlich stark überhitzt. Der Sprungpunkt hängt von allen Bedingungen ab, die im heterogenen System die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen können. Bei der Reaktion bildet sich vorwiegend $SiCl_4$, daneben entstehen kleinere Mengen höhermolekularer Si-Chloride. Vorbehandlung des Systems Si/CuCl durch längere Einwirkung von Temperaturen unter oder über der des Reaktionsbeginns erhöhen den Sprungpunkt nachhaltig, ganz besonders stark bei Anwesenheit eines inerten Gases. Die Oberfläche des Si scheint dabei durch nicht- oder schwerflüchtige Si-Chloride inaktiviert zu werden, wobei sich abhängig vom Druck des inerten Gases eine Diffusionsschicht ausbildet und die Bildung höhermolekularer Si-Chloride begünstigt wird. (Z. anorg. allg. Chem. 283, 257 [1956]; 286, 193 [1956]). — Eb. (Rd 451)

Umsetzung von Titantrichlorid mit Phenolen liefert unter Chlorwasserstoff-Entwicklung gut kristallisierende Verbindungen, in denen je nach Reaktionsbedingungen 1 bis 4 Chlor-Atome durch Phenol ersetzt sind, wie H. Funk, A. Schlegel und K. Zimmermann fanden. Reaktion von $TiCl_3$ mit Brenzcatechin liefert die den Schendelschen Brenzcatechintitanaten zugrundeliegende Säure $H_2[Ti(O_2C_6H_4)_2]$ als beständige, rote Verbindung, die beim Erhitzen auf 165 °C Brenzcatechin abgespalten und in $Ti(O_2C_6H_4)_2$, ein feinkristallines, schwarzbraunes Pulver übergeht. (J. prakt. Chem. 275, 320 [1956]). — Eb. (Rd 464)

Einen neuen Weg zur Darstellung von Polyfluoralkyl-siliconen durch einen radikalischen Reaktionsmechanismus weisen A. M. Geyer und R. N. Haseldine. Alkylsilane, die leicht relativ stabile freie Radikale bilden, reagieren mit Polyfluor-olefinen nach folgendem Kettenschema:

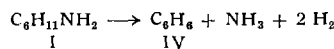


Diradikale vom Typ $RSiH(C_2F_4)\cdot$ treten wahrscheinlich nicht auf, d. h. Reaktion (II) verläuft schnell und bevorzugt. Die Verbindung $RSiH_2(C_2F_4)_nH$ kann mit gleichem oder verschiedenem Olefin die obige Kettenreaktion wiederholen, so daß man je nach Wunsch zu sehr unterschiedlich substituierten Siliconen gelangt. — Die Reaktionen lassen sich evtl. auf weitere anorganisch-kovalente Hydride ausdehnen; so könnte man schließlich zu Verbindungen des Typs $P[(C_2F_4)_nH]_3$, $Al[(C_2F_4)_nH]_3$ usw. gelangen. (Nature [London] 178, 809 [1956]). — Gä. (Rd 443)

Allene reagieren mit Dikobalt-octacarbonyl bereits bei Zimmertemperatur, wie H. Greenfield, I. Wender und J. H. Wotiz berichten. Die Reaktionsprodukte sind, je nach den Mengenverhältnissen, hochviscose Flüssigkeiten oder feste Substanzen. In den IR-Spektren konnten weder die Banden der Allenkohlenwasserstoffe noch die des Dikobalt-octacarbonyls nachgewiesen werden. Mutmaßlich tritt als Zwischenprodukt — in Analogie zu der entsprechenden Reaktion von Alkinen — ein organometallischer Komplex mit polymerisationskatalysierenden Eigenschaften auf. (J. org. Chemistry 21, 875 [1956]). — K6. (Rd 436)

Eine ungewöhnliche katalytische Dehydrierung fanden R. L. Moss und C. Kemball bei der Zersetzung von Cyclohexylamin (I) über aufgedampften Platin-Filmen bei 134 °C in Gegenwart von H_2 . Massenspektrometrisch wurden nicht nur die (erwarteten)

Produkte Cyclohexan (II) und NH_3 (III) gefunden, sondern auch Benzol (IV) (identifiziert durch Gasphasen-Chromatographie). Es zeigte sich, daß, nachdem (I) fast verbraucht war, (IV) aus dem Reaktionsgemisch zu Gunsten der Bildung von (II) verschwand. Die Reaktion



wurde also durch die normale katalytische Hydrierung von (IV) fortgesetzt. Es ist zwar bekannt, daß gesättigte Kohlenwasserstoffe im angeführten Temperaturbereich über Katalysatoren vom Typ der Übergangsmetalle H_2 abgeben, daß aber Amine die Hydrierung von Benzol inhibieren können ist neu. (Nature [London] 178, 1069 [1956]). — Gä. (Rd 449)

Ein einstufiges Verfahren zur Darstellung substituierter Phthalsäureanhydride beschreibt W. W. Prichard. Die Herstellung einer Reihe substituierter Phthalsäureanhydride gelingt durch Umsetzung substituierter Brom- oder Chlorbenzole mit Na_2CO_3 und CO in Gegenwart katalytischer Mengen Nickelcarbonyl. Eine Zwischenstufe, wahrscheinlich ein Benzoessäureanhydrid, erleidet unter den Reaktionsbedingungen (250–375 °C, 100 bis 600 atm) Disproportionierung zu Phthalsäureanhydrid und Benzol. Geeignete Substituenten sind Alkyl, Aryl und Alkoxy. Die Disproportionierung von Benzoessäureanhydrid wurde auch auf die Umwandlung von N,N-Dibenzoylanilin zu N-Phenylphthalimid und Benzol ausgedehnt. (Chem. Engng. News 34, 4888 [1956]). — Ma. (Rd 432)

Wachse und Öle auf der Haut reifer Äpfel der Species „Granny Smith“ (Australien) untersucht J. B. Davenport. Die Ölfraction reicht sich bei der Lagerung der Früchte nach einigen Wochen auf das 3–4fache der Anfangskonzentration an. Nach Extraktion der (ganzen) Früchte mit Petroläther, Trennung des Wachs/Öl-Gemisches durch fraktionierte Kristallisation, Verseifung des Ölteiles (Äthanol/KOH) und fraktionierte Kristallisation bei –20 °C zur Trennung der gesättigten von den Oxy Säuren, wurde mit Diazomethan verestert und an der Drehband-Kolonne fraktioniert (1 mm Hg; Bereich 150–190 °C). Die Ester wurden entweder in Hydroxamsäuren verwandelt oder verseift. Gefunden wurden: Stearin-(45%), Arachidin-(39%), Behenin-(6%), Palmitinsäure-(4%), außerdem rd. 7% höhere Säuren. Der Anteil gesättigter Säuren am Öl-Gehalt betrug 10%. Verzweigte und ungeradzahlige Säuren wurden nicht gefunden. (Austral. J. Chem. 9, 416 [1956]). — Gä. (Rd 466)

„Ortho“-Tyrosin als Bestandteil der Haut von Insektenlarven (*Calliphora vomitoria*) fand R. Denell. Der Nachweis gelang papierchromatographisch durch Vergleich mit einem Präparat authentischen o-Tyrosins. o-Tyrosin ist nur in den ersten 7 Tagen der Larvenentwicklung vorhanden, bereits im weißen Puppenstadium nicht mehr, während von anderen aromatischen Aminosäuren bekannt ist, daß ihre Konzentration in diesem Stadium noch nicht abgenommen hat, sondern daß sie erst bei Erhärtung der Haut verschwinden. Welche Bedeutung das o-Tyrosin während eines so frühen Entwicklungs-Stadiums besitzt, ist unbekannt. (Nature [London] 178, 922 [1956]). — M6. (Rd 475)

Die günstige Wirkung von Fructose bei Diabetes mellitus beruht vielleicht nicht nur darauf, daß ihr Stoffwechsel beim Diabetiker nicht gestört ist, sondern auch auf einer Normalisierung des Brenztraubensäure-Stoffwechsels. C. R. Rossi, F. Rossi und C. S. Rossi fanden bei mit Alloxan diabetisch gemachten Ratten, daß die erniedrigte Carboxylase-Aktivität der Leber durch Fructose-Injektionen wieder auf den Wert gesunder Tiere gebracht werden kann. Sie nehmen an, daß Fructose eine Steigerung der Synthese von Adenosintriphosphorsäure hervorruft, wodurch wiederum die Phosphorylierung von Aneurin verstärkt und letztlich der decarboxylatische (bzw. oxydativ-decarboxylatische) Umsatz der Brenztraubensäure erhöht wird. (Experientia 12, 389 [1956]). — M6. (Rd 470)

Die Verwendung von Phosphin als Phosphat-Düngemittel untersuchten F. Hunter und I. Thornton. Da NH_3 -Gas ein wirksames N-Düngemittel ist, wurde Phosphin, trotz seiner offensichtlichen Nachteile, ebenfalls als P-Düngemittel geprüft. PH_3 ist bezüglich des P-Gehaltes 10fach konzentrierter als Superphosphat. Treibhausversuche mit Rettich und Weizen zeigten, daß PH_3 Keimung und Wachstum nicht toxisch beeinflusst, wenn normale P-Mengen angewendet werden. Erst bei ca. 138 kg Superphosphat-Äquivalenten/ha tritt etwas Blattverfärbung ein. Die Bodenretention ist bei PH_3 nicht so günstig wie bei NH_3 . Bei hohen Phosphin-Konzentrationen war die P-Aufnahme besser als aus äquivalenten Mengen Superphosphat (> doppelt so gut). PH_3 wird im Boden anscheinend weniger fest als Superphosphat gebunden. (Nature [London] 178, 866 [1956]). — Ma. (Rd 430)