

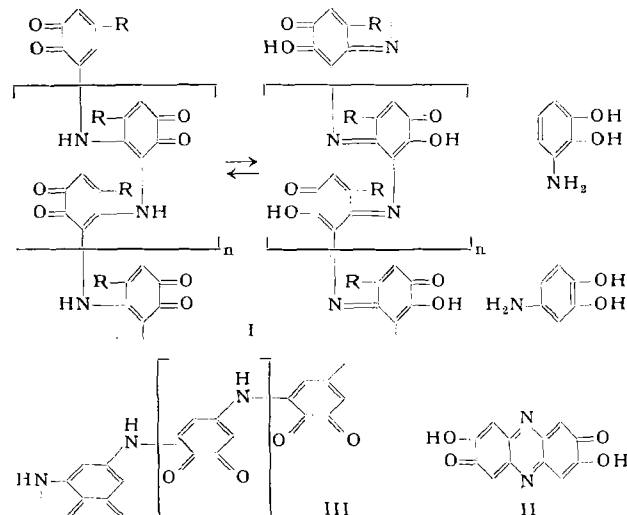
am 15. März 1957

L. HORNER, Mainz: Die Chemie der o-Chinone und ihre Beziehung zum Melanin-Problem.

Zusammenfassend wurde über Darstellung, physikalische und chemische Eigenschaften der o-Chinone, ihre Dimerisierungsprodukte und o-chinon-analoge Verbindungen berichtet und der heutige Stand der Melanin-Forschung umrissen (G. R. Clemo und I. Harley-Mason). Wenn man aus dem Dehydrierungspolymerisat des 5,6-Dihydroxyindols, (welches schematisch stark vereinfacht durch Verknüpfung der nucleophilen 3-Stellung einer Molekel 5,6-Indol-o-chinon mit der elektrophilen 7-Stellung einer zweiten gleichen Molekel usw. zustande kommen soll<sup>1)</sup>) jeweils die Indol-Doppelbindung herausnimmt, so erhält man die Formel des „Des-vinylmelanins I<sup>2)</sup>“.

Es wird versucht, dieses nochmals stark vereinfachte Modell durch dehydrierende Polymerisation des 3- bzw. 4-Aminobrenzcatechins zu erhalten. 4-Aminobrenzcatechin liefert bei der Autoxydation — im Kurzschluß — 3,7-Dihydroxy-phenazinechinon-2,6 (II); 3-Aminobrenzcatechin gibt ein Dehydrierungspolymerisat der möglichen Struktur III bzw. dessen Tautomeren. Auf gleichartige elektronische Wechselbeziehungen bei der Oxydation von 4-Aminobrenzcatechin, 5,6-Dihydroxy-indol und Coniferylalkohol

wird hingewiesen und auf diesem Wege gemeinsame Merkmale der Melanin- und Lignin-Bildung herausgestellt.



[VB 907]

<sup>1)</sup> I. D. Bu-Lock u. Harley-Mason, J. chem. Soc. 1951, 703.  
<sup>2)</sup> Erscheint demnächst in Liebigs Ann. Chem.

## Rundschau

**Über eine schwere Silberperchlorat-Explosion** berichtet F. Hein. Zur Darstellung wurde Silberoxyd — aus  $\text{AgNO}_3$  mit Natronlauge bereitet — in 70proz.  $\text{HClO}_4$  gelöst und die Lösung eingedampft, ohne daß sich Zersetzungserscheinungen zeigten. Dann wurde die Kristallmasse über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und aus Äther umkristallisiert, der über Benzophenon-Natrium gereinigt war. Die  $\text{AgClO}_4$ -Krusten wurden auf einer Fritte mit einem Glasspatel zerkleinert, mit Äther gewaschen und trocken gesaugt. Anschließend wurde das äther-freie Produkt (17 g) in einer Reibschale zerdrückt, wobei es heftig explodierte. Der betreffende Student erlitt schwere Verletzungen an beiden Händen und Verätzungen an einem Auge. — Silberperchlorat ist als stabile Substanz bekannt (angeblich läßt es sich unzersetzt schmelzen) und wird heute in steigendem Maße bei chemischen Arbeiten verwendet. (Chem. Techn. 9, 97 [1957]). — Eb. (Rd 560)

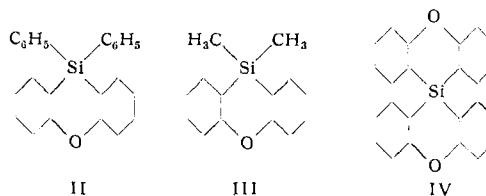
**Reinigung von Ozon.** Die Mischung von 2% Ozon mit Sauerstoff, die für chemische Umsetzung meist verwendet wird, ist wegen des hohen, nicht genützten  $\text{O}_2$ -Gehaltes unrationell. Nach einer Methode von G. A. Cook (Linde Air Products) läßt sich das Ozon durch Adsorption an Kieselgel abtrennen. Durch Stickstoff, Argon sowie flüssige Lösungsmittel oder, um reines Ozon zu erhalten, im Vakuum, wird es wieder desorbiert. In adsorbierter Form läßt sich Ozon bequem handhaben und auch versenden. (Chem. Engng. News 34, 6173 [1956]). — Eb. (Rd 561)

**Einen neuen Indikator zur komplexometrischen Titration von Calcium in Gegenwart von Magnesium,** Calcon CI 202 (Eriochromblauschwarz-R; o,o'-Dihydroxy-azonaphthalin-sulfonsäure-Derivat), beschreiben G. P. Hildebrand und C. N. Reiley. Zunächst wird der Gesamtgehalt  $\text{Ca} + \text{Mg}$  durch Titration der Probe im Ammoniak-Puffer mit Äthylendiamin-tetraessigsäure und Eriochromschwarz T als Indikator ermittelt. Zur Ca-Bestimmung wird dann die Probe mit Diäthylamin versetzt ( $\rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ ), Indikator zugefügt und bei  $\text{pH}$  12,5 mit Äthylendiamin-tetraessigsäure auf Farbumschlag von rot nach blau titriert. Bis zu Molverhältnissen von  $\text{Ca}:\text{Mg} = 1:10$  ließ sich gut titrieren, danach behinderte der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Niederschlag jedoch die Titration. Durch Verdünnen und gutes Rühren ließ sich der Endpunkt besser erkennen. (Analyt. Chem. 29, 258 [1957]). — Gä. (Rd 550)

**Die Darstellung von Monofluoroarsenaten(V) des Typs  $\text{M}_2\text{I}[\text{AsO}_3\text{F}]$  und  $\text{MI}[\text{AsO}_3\text{F}]$**  gelang N. K. Dutt und A. K. Gupta.  $\text{K}_2[\text{AsO}_3\text{F}]$  wurde durch mehrstündiges Erhitzen von  $\text{KAsO}_3$  mit KF auf 800 °C erhalten. Das farblose Salz bildet mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  Mischkristalle. Doppelte Umsetzung mit geeigneten Salzen anderer Metalle gab aus wäßriger Lösung:  $\text{Na}_2\text{AsO}_3\text{F} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoAsO}_3\text{F} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiAsO}_3\text{F} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdAsO}_3\text{F} \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuAsO}_3\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnAsO}_3\text{F} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaAsO}_3\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaAsO}_3\text{F}$ ,  $\text{PbAsO}_3\text{F}$ . Die Salze sind bezüglich Kristallwassergehalt und Löslichkeit in Wasser den entspr. Sulfaten analog. (Z. anorg. allg. Chem. 285, 921 [1956]). — Ma. (Rd 547)

**Über Wasserstoff-Verbindungen des Indiums** berichten E. Wiberg und Mitarbeiter. Indium(III)-halogenide reagieren in ätherischer Lösung bei -25 °C mit Lithiumhydrid zu ätherlöslichem Lithiumindanat  $\text{LiInH}_4$ , während in siedendem Äther ein festes, polymeres äther-unlösliches  $(\text{InH}_3)_x$  entsteht. Als Zwischenprodukte treten Verbindungen des Typs  $\text{LiInX}_3\text{H}$  auf, die isoliert werden konnten.  $(\text{InH}_3)_x$  ist instabil und geht im Lauf von Tagen unter Wasserstoff-Abspaltung in  $(\text{InH})_x$  über. Indiumboranat  $\text{In}(\text{BH}_4)_3$  wurde aus Indium(III)-methyl und Diboran in Äther/Tetrahydrofuran-Lösung als Tetrahydrofuranat erhalten. (Z. Naturforsch. 12b, 54 [1957]). — Eb. (Rd 519)

**Die Synthese eines silicium-haltigen heterocyclischen Ringsystems, Phenoxasilin,** gelang K. Oila und H. Gilman. Die Autoren metallieren Diphenyläther mit n-Butyl-Li zu 2,2'-Dilithiumdiphenyläther, I. I gab mit Diphenyl-dichlorsilan 10,10-Diphenylphenoxasilin (II, 34%, Fp 178 °C), mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  10,10-Dimethylphenoxasilin (III, 25%, Fp 79 °C) und mit  $\text{SiCl}_4$  10,10'-Spiro-triphenoxasilin (IV, 24%, Fp 284 °C). II und III werden



durch Lithium (in Dioxan) zu o-Hydroxyphenyl-triphenylsilan bzw. zu Bis-(o-hydroxyphenyl)-diphenylsilan gespalten. Die IR-Spektren von II, III und IV zeigen bei 13,2  $\mu$  die o-disubstituierten Benzol entspr. Banden, das von III sehr deutlich die aliphatischen CH-Schwingungen bei 3,4  $\mu$ . Die Phenoxasiline stellen Xanthen-Analoga dar. (J. Amer. chem. Soc. 79, 339 [1957]). — Gä. (Rd 540)

**Zur Bestimmung von Bleispuren in Benzin und Erdölen,** die als natürliche Verunreinigungen oder als Bleitetraäthyl (Additive) vorliegen, haben L. J. Snyder und Mitarb. zwei Verfahren ausgearbeitet. 1.) Die Probelösung wird mit  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  behandelt, das entstehende  $\text{Pb}^{2+}$  wird mit 0,8%  $\text{HNO}_3$  extrahiert; aus der wäßrigen Phase wird das Blei mit Dithizon/ $\text{HCCl}_3$  bei  $\text{pH}$  9,5 — 10,5 extrahiert und die (rote) Lösung gegen eine Standardlösung spektrophotometriert. 2.) Beim zweiten Verfahren wird aus der wie bei 1.) behandelten Lösung das Blei bei  $\text{pH}$  10,9 — 11,0 extrahiert und die Blei-Konzentration durch Vergleich der Farbintensität der Probe mit Standardglasscheibchen festgestellt. Die Genauigkeit beider Methoden hängt von der genauen  $\text{pH}$ -Kontrolle ab und beträgt ~ 1 ppm im Bereich 1 — 10 ppm. Die spektrophotometrische Analyse eignet sich für Reihenuntersuchungen, Verfahren 2.) für Einzelanalysen (Dauer 10 min). (Analyt. Chem. 29, 190 [1957]). — Gä. (Rd 556)