

am 15. März 1957

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

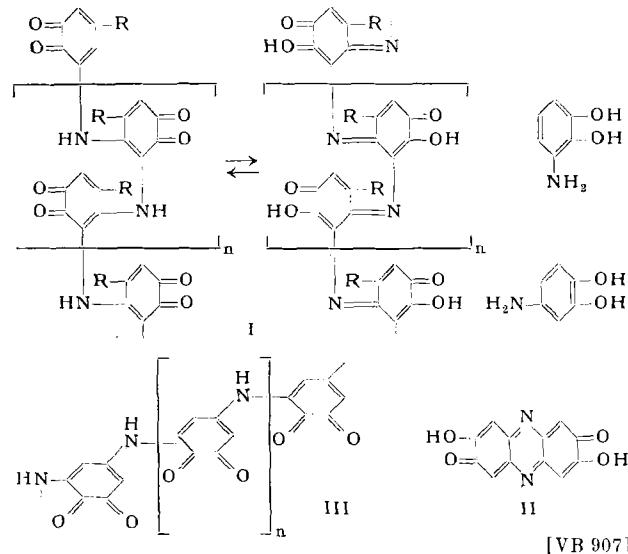
Zusammenfassend wurde über Darstellung, physikalische und chemische Eigenschaften der o-Chinone, ihre Dimerisierungsprodukte und o-chinon-analoge Verbindungen berichtet und der heutige Stand der Melanin-Forschung umrissen (G. R. Clemo und I. Harley-Mason). Wenn man aus dem Dehydrierungspolymerat des 5,6-Dihydroxyindols, (welches schematisch stark vereinfacht durch Verknüpfung der nucleophilen 3-Stellung einer Moleköl 5,6-Indol-o-chinon mit der elektrophilen 7-Stellung einer zweiten gleichen Moleköl usw. zustande kommen soll¹⁾) jeweils die Indol-Doppelbindung herausnimmt, so erhält man die Formel des „Desvinylmelanins I²⁾.

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

¹⁾ I. D. Bu-Lock u. Harley-Mason, J. chem. Soc. 1957, 703.

²⁾ Erscheint demnächst in Liebigs Ann. Chem.

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



[VB 907]

Rundschau

Über eine schwere Silberperchlorat-Explosion berichtet F. Hein. Zur Darstellung wurde Silberoxyd — aus AgNO_3 mit Natronlauge bereitet — in 70 proz. HClO_4 gelöst und die Lösung eingedampft, ohne daß sich Zersetzungsscheinungen zeigten. Dann wurde die Kristallmasse über P_2O_5 getrocknet und aus Äther umkristallisiert, der über Benzophenon-Natrium gereinigt war. Die 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 am 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)

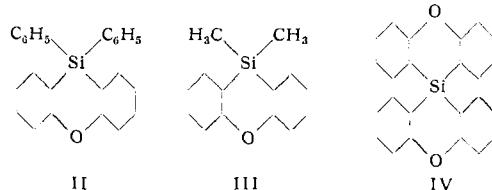
Reinigung von Ozon. Die Mischung von 2 % Ozon mit Sauerstoff, die für chemische Umsetzung meist verwendet wird, ist wegen des hohen, nicht genützten O_2 -Gehaltes unrationell. Nach einer Methode von G. A. Cook (Linde Air Products) läßt sich das Ozon durch Adsorption an Kieselgel abtrennen. Durch Stickstoff, 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 Ca + 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 Diethylamin versetzt ($\rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$), Indikator zugefügt und bei pH 12,5 mit Äthylendiamin-tetraessigsäure auf Farbumschlag von rot nach blau titriert. Bis zu Molverhältnissen von Ca: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. (Analytic. Chem. 29, 258 [1957]). — GÄ. (Rd 550)

Die Darstellung von Monofluoroarsenaten(V) des Typs $\text{M}_2\text{I}\text{-AsF}_5$ und $\text{MII}\text{-AsF}_5$ gelang N. K. Dutt und A. K. Gupta. $\text{K}_2\text{-AsF}_5$ wurde durch mehrstündigiges Erhitzen von KAsO_3 mit KF auf 800 °C erhalten. Das farblose Salz bildet mit K_2SO_4 Mischkristalle. Doppelte Umsetzung mit geeigneten Salzen anderer Metalle gab aus wässriger Lösung: $\text{Na}_2\text{AsO}_3\text{F} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoAsO}_3\text{F} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiAsO}_3\text{F} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdAsO}_3\text{F} \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuAsO}_3\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnAsO}_3\text{F} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaAsO}_3\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaAsO_3F , PbAsO_3F . 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 Lithium-indanat LiInH_4 , während in siedendem Äther ein festes, polymeres äther-unlösliches $(\text{InH}_3)_x$ entsteht. Als Zwischenprodukte treten Verbindungen des Typs LiInX_3H 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, Phenoxyasilin, gelang K. Oila und H. Gilman. Die Autoren metallieren Diphenyläther mit n-Butyl-Li zu 2,2'-Dilithium-diphenyläther, I. I gab mit Diphenyl-dichlorsilan 10,10-Diphenyl-phenoxyasilin (II, 34 %, Fp 178 °C), mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 10,10-Dimethyl-phenoxyasilin (III, 25 %, Fp 79 °C) und mit 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 μ die o-disubstituierten Benzol-Banden, das von III sehr deutlich die aliphatischen CH-Schwingungen bei 3,4 μ . Die Phenoxyasiline 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 Bleiteträthyl (Additive) vorliegen, haben L. J. Snyder und Mitarb. zwei Verfahren ausgearbeitet. 1.) Die Probelösung wird mit Br_2/CCl_4 behandelt, das entstehende Pb^{2+} wird mit 0,8 % HNO_3 extrahiert; aus der wäßrigen Phase wird das Blei mit Dithizon/HCCl₄ bei 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 pH 10,9–11,0 extrahiert und die Blei-Konzentration durch Vergleich der Farbintensität der Probe mit Standardglasscheiben festgestellt. Die Genauigkeit beider Methoden hängt von der genauen 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). (Analytic. Chem. 29, 190 [1957]). — GÄ. (Rd 556)