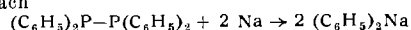


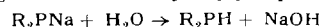
von überschüssigem Natrium auf Diphenylchlorphosphin in siedendem Diisopropyl- bzw. Dibutyläther bildet. Hierbei entsteht zunächst Tetraphenyldiphosphin



welches nach



in Diphenylphosphin-natrium übergeführt wird. Zersetzt man die Alkali-Verbindungen mit Wasser oder Alkohol, so kann man aus ihnen in recht guter Ausbeute Diphenylphosphin nach



gewinnen.

Eingegangen am 12. April 1957 [Z 456]

Versamlungsberichte

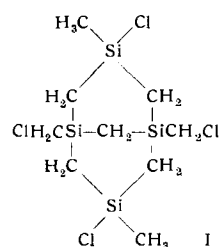
Chemisches Kolloquium Marburg/L.

am 15. Februar 1957

G. FRITZ, Marburg: Über neuere Ergebnisse in der Chemie des Siliciums.

Vollalkylierte Silane wie $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ oder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ sind thermisch wesentlich beständiger als SiH -haltige Alkylsilane. Solche, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$, zerfallen kurz oberhalb 400°C und bilden dabei neben flüchtigen Bestandteilen (H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , SiH_4) höher- und hochmolekulare silicium-organische Verbindungen, in denen die Silicium-Atome bevorzugt über $\text{Si}-\text{Si}$ -Bindungen verknüpft sind¹⁾. Bei vollalkylierten Alkylsilanen wie $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ oder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ wird der Zerfall erst oberhalb 550°C meßbar. Zersetzt man $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ bei 700°C und sorgt dafür, daß die Verweilzeit der Reaktionsprodukte in der Zersetzungszone etwa 2 min beträgt, so erhält man neben flüchtigen Verbindungen (H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , SiH_4) höher- und hochmolekulare silicium-organische Verbindungen. Es konnte eine kristalline Verbindung $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ ($\text{Fp} = 106-107^\circ\text{C}$) isoliert werden²⁾, die frei von $\text{Si}-\text{Si}$ - und $\text{Si}-\text{H}$ -Bindungen ist. In dieser Substanz, die nur cyclisch aufgebaut sein kann, sind alle Si -Atome über $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ verknüpft. Neben bisher noch nicht vollständig bekannten benzol-löslichen höhermolekularen silicium-organischen Verbindungen, deren geringe reduzierende Eigenschaften auf vereinzelte $\text{Si}-\text{Si}$ oder $\text{Si}-\text{H}$ -Bindungen zurückzuführen sind, bildet sich bei der Zersetzung des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ein gelbbraunes durchscheinendes unlösliches Produkt der Zusammensetzung $\text{Si}:\text{C}:\text{H} = 1:2:3$, das frei ist von elementarem Silicium sowie von $\text{Si}-\text{Si}$ und $\text{Si}-\text{H}$ -Bindungen. Ganz ähnliche höher und hochmolekulare silicium-organische Verbindungen mit $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ -Bindungen erhält man aus den chlorhaltigen Alkylsilanen wie CH_3SiCl_3 oder $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ bei deren Zerfall um 800°C . Neben relativ geringen Mengen gasförmiger Produkte bilden sich flüssige Substanzen verschiedener Viscosität, feste schmelzbare benzol-lösliche Stoffe, kristalline sublimierbare Verbindungen, sowie feste unschmelzbare unlösliche Substanzen. Die meisten von ihnen sind aus $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ -Bindungen aufgebaut. Aus den Zersetzungsprodukten des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ konnte bei 110°C und 1 mm Hg eine Verbindung der Zusammensetzung

$\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiR}_2-\text{CH}_2-\text{SiR}_3$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ oder Cl ; $\text{CH}_3 = 4$; $\text{Cl} = 4$] abgetrennt werden. Neben flüssigen und harzartigen Produkten erhält man aus dem $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ eine in schönen Nadeln kristallisierende farblose benzol-lösliche Verbindung, die oberhalb 200°C sublimiert. Ihre Lösungen zeigen keine reduzierenden Eigenschaften, so daß sie frei von $\text{Si}-\text{Si}$ - und $\text{Si}-\text{H}$ -Bindungen ist. Es kommt ihr die Summenformel $\text{Si}_4\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_{20}$ zu. Aber nur zwei der Cl -Atome sind an Silicium gebunden. Eine lineare Struktur ist durch Zusammensetzung und Eigenschaften ausgeschlossen. Aus sterischen Gründen ist die Strukturformel I am wahrscheinlichsten. Sie läßt sich als Kalottenmodell spannungsfrei aufbauen und gibt die experimentellen Beobachtungen richtig wieder. Das gleiche Grundgerüst müs-



sen wir für den kristallinen Silicium-Kohlenwasserstoff $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ ²⁾ aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ annehmen. Bei der Zersetzung des CH_3SiCl_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ bilden sich ebenfalls kristalline chlorhaltige Silicium-Kohlenwasserstoffe. Auffallend ist, daß man unter den Zersetzungsprodukten teilweise farbige, destillierbare, in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen findet. [VB 908]

¹⁾ G. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. 273, 275 [1953].

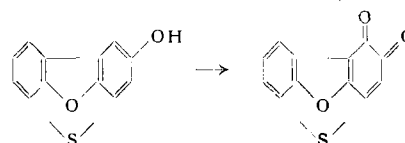
²⁾ G. Fritz u. B. Raabe, ebenda 286, 149 [1956].

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

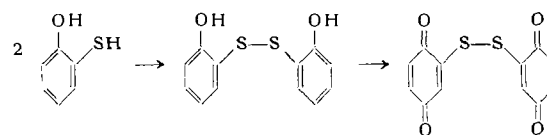
am 13. März 1957

H.-J. TEUBER, Frankfurt a. M.: Oxydationsreaktionen mit Kalium-nitrosodisulfonat.

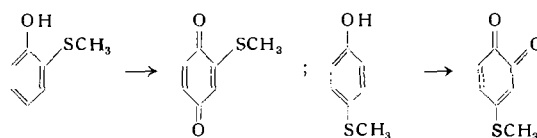
3-Oxy-biphenylenoxyd und 3-Oxy-biphenylensulfid gehen mit 2 Mol Kalium-nitrosodisulfonat in rote o-Chinone über. Das entsprechende Carbazolechinon-(3,4) ist fast schwarz (zarte Prismen).



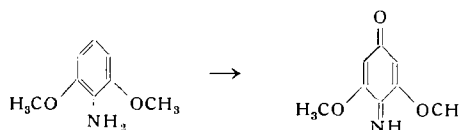
Thiophenole reagieren gewöhnlich zu Diaryldisulfiden. Aus mehrwertigen Thiophenolen erhält man keine „Thiochinone“, sondern polymere Produkte. Monothio-brenzcatechin bildet über die Zwischenstufe des Disulfids das Di-p-chinon (H. Waider):



o- und p-Methyl-mercapto-phenol werden zu einem braunen p- bzw. roten o-Chinon oxydiert. Letzteres zeigt zum Unterschied von anderen o-Benzochinonen im festen Zustand keine Polymerisationsneigung.



2,6-Dimethoxy-anilin liefert aus wäßriger Lösung das gut kristallisierte, gelbe p-Chinonimin, das auffallend beständig ist und durch Vakuumsublimation gereinigt werden kann. Die benachbarten Methoxy-Gruppen beeinträchtigen hier die Hydrolyse der Imino-Gruppe.



[VB 910]

Rundschau

Die komplexometrische Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Magnesium ist wie R. W. Schmid und C. N. Reilly mitteilen, unter Verwendung von Äthylenglykol-bis-(β-aminomethyläther)-N,N'-tetraessigsäure (EGTA) möglich. Die Unterschiede in den p_K -Werten der entsprechenden Ca- ($p_K = 10,7$) und Mg- ($p_K = 5,4$) Verbindungen sind so groß, daß es nicht, wie sonst bei der komplexometrischen Bestimmung mit Äthylendiamin-tetraessigsäure, notwendig ist, das Mg als Hydroxyd auszufällen. Bei Beginn der Titration soll der p_H -Wert der mit N,N',N''-Nitrilotriäthanol-Essigsäure gepufferten Probelösung etwa 8,5 betragen. Der Titrationsendpunkt wird potentiometrisch nach Zugabe einer

kleinen Menge Hg-EGTA unter Verwendung einer Quecksilber- und einer Kalomelektrode ermittelt. Die Ca-Bestimmung ist noch bei Anwesenheit der 20fachen Mg-Menge möglich. Das in der Probe vorhandene Mg kann nach Titration der Summe $\text{Ca} + \text{Mg}$ mit Äthylendiamin-tetraessigsäure aus der Differenz ermittelt werden. (Analytic. Chem. 29, 264 [1957]). —Bd. (Rd 576)

Phosphoreszenzmessung als analytisches Verfahren wird von R. J. Keirs, R. D. Britt und W. E. Wentworth vorgeschlagen. Zahlreiche organische Substanzen phosphoreszieren, wenn sie bei tiefen Temperaturen nach Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel in

den Glaszustand überführt werden. Die theoretischen Grundlagen des Verfahrens werden kurz dargestellt und das Prinzip einer Apparatur erläutert, mit deren Hilfe solche Messungen möglich sind. Zur Charakterisierung der Art und Menge einer phosphoreszierenden Substanz dient die Wellenlänge der Phosphoreszenzstrahlung, die Dauer der Phosphoreszenz und die Intensität der Phosphoreszenzstrahlung beim Bestrahlen der Substanz mit Licht von geeigneter Wellenlänge. Als Beispiel einer Anwendung wird die Analyse von Mischungen aus Benzaldehyd, Benzophenon und 4-Nitro-biphenyl beschrieben. (Analytic. Chem. 29, 202 [1957]). —Bd. (Rd 577)

Eine ferroelektrische Verbindung, die keinen Sauerstoff enthält, haben R. Pepinsky und F. Jona entdeckt. Bisher war die Frage offen, ob der Sauerstoff für das ferroelektrische oder antiferroelektrische Verhalten in ionischen Kristallen verantwortlich ist. Die Autoren haben im $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ einen ionischen Kristall gefunden, der keinen Sauerstoff enthält. Die Verbindung zeigt bei -100°C ein sprunghaftes Ansteigen der Dielektrizitätskonstanten um den Faktor 10. Der Bereich der spontanen Polarisation ist schmal und erstreckt sich von $-94,7^\circ\text{C}$ bis $-99,0^\circ\text{C}$. Die Autoren führen die ferroelektrischen Eigenschaften auf besondere Bindungsverhältnisse innerhalb der Molekel zurück. (Physic. Rev. 105, 341 [1957]). —Wi. (Rd 593)

Eine neue Art von Zinksulfid-Kristallen fand A. Addamiano bei der Sublimation von ZnS in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Die Kristalle haben die Form einer etwas ungeordneten Bandspirale. Von dem spiroidalen Zinksulfid¹⁾ unterscheiden sie sich dadurch, daß sie nicht planar sind, daß sie die Wachstumsrichtung häufig ändern und daß jeweils nach einigen Windungen eine Verzweigung auftritt. Die Kristalle wurden mit einem ZnS erhalten, das vorher durch Erhitzen im H_2S -Strom bei 700°C von Spuren ZnO und S befreit worden war. Das gleiche, nicht vorbehandelte ZnS ergab bei der Sublimation hexagonale Nadeln. (Nature [London] 179, 493 [1957]). —Eb. (Rd 580)

Zur Bestimmung von Titan in Polyäthylen versucht R. A. Anduze 1,5 g Probe mit Sauerstoff in einer Parr-Bombe, spült die Asche mit Wasser auf ein Filter und schließt die Filterasche mit 0,3 g KH_2SO_4 auf. Das zuerst erhaltene Filtrat und das Filtrat von der Lösung der Schmelze in Wasser werden vereinigt, mit 0,5 ml konz. H_2SO_4 versetzt und auf ein Volumen von 20 ml gebracht. Man setzt 1 ml 0,1 m Zr-sulfat-Lösung (in 2,4 n HCl) und 1 ml 1,5 m As_2O_5 -Lösung (in Wasser) zu, zentrifugiert nach 3 min das Zr-arsenat, welches das Ti quantitativ mitreißt, ab und wäscht mit 10 ml 0,015 m As_2O_5 -Lösung (in 2,4 n HCl). Der Niederschlag wird in 2,5 ml konz. H_2SO_4 gelöst, mit 15 ml Wasser in einen 25 ml Meßkolben gebracht und nach Abkühlen mit 5 ml 3proz. H_2O_2 versetzt. Nach Auffüllen mißt man bei 410 m μ gegen Wasser. Gehalte von $3 \cdot 10^{-4}\%$ und mehr können bestimmt werden. (Analytic. Chem. 29, 90–91 [1957]). —Bd. (Rd 571)

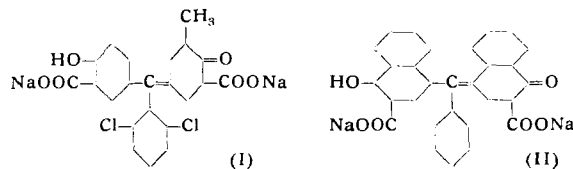
Photometrische Bestimmung kleiner Mengen Bor in wässriger Lösung ist nach D. F. Kuemmel und M. G. Mellon mit Hilfe von Chromotropsäure möglich und beruht darauf, daß das Absorptionsspektrum einer wässrigen Chromotropsäure-Lösung durch Hinzugeben von Borsäure verändert wird. Die auf einen pH -Wert zwischen 4,5 und 6,5 gebrachte Probelösung (Volumen ≤ 15 ml) wird mit 25 ml Reagenslösung (0,00028 m an Dinatriumsalz der Chromotropsäure) und 10 ml 2 m Na-acetat-Lösung versetzt, auf 50 ml aufgefüllt und gemischt. Der pH -Wert der Analysenlösung muß nun zwischen 6,8 und 7,0 liegen. Intensive Belichtung führt zur Zersetzung der Lösung. Man mißt die Extinktionsabnahme gegenüber einer in gleicher Weise hergestellten bor-freien Vergleichslösung bei 361,5 m μ . Sehr gute Reproduzierung der Wellenlängeneinstellung ist wesentlich. 5–120 μg B/50 ml sind bestimmbar. Der Einfluß anderer Ionen, die mit Chromotropsäure reagieren wurde nicht untersucht, da B von diesen z. B. durch Destillation leicht abzutrennen ist. Das Verfahren erreicht zwar nicht ganz die Empfindlichkeit der Verfahren, die bisher angewendet werden und bei denen fast stets in konzentriert schwefelsauren Lösungen gearbeitet wird, ist aber angenehmer und schneller. (Analytic. Chem. 29, 378 [1957]). —Bd. (Rd 573)

Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Papier und Materialien der Papierindustrie. An Hand der Literatur und eigener Versuche wird die Eignung folgender Reagentien für die quantitative photometrische Bestimmung kleiner Kupfer-Mengen verglichen: Dithizon, Pyridin-Rhodanid, p-Ansindin, 1,5-Diphenyl-carbohydrazid, Di-2-naphthyl-thiocarbazon, Bis-cyclohexanon-dioxalylid-hydrazon, Rubanwasserstoffsäure, 2,2'-Bichinoly, Neocuproin (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin), Bathocuproin (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin), Diäthylammonium-diäthyl-

thiocarbaminat bei Anwesenheit von Äthylendiamin-tetraessigsäure, Zink-dibenzyl-dithiocarbaminat. Die drei zuletzt genannten Reagentien werden als besonders geeignet empfohlen. Genauigkeit und Empfindlichkeit der Bestimmung sowie der erforderliche Arbeitsaufwand ist bei den drei Reagentien kaum unterschieden. Beim trockenen Veraschen von Papier (Temp. $< 500^\circ\text{C}$) sind weder in Porzellan- noch in Platintiegeln reproduzierbare Werte für Cu zu erhalten; nasse Veraschung wird empfohlen. (Analytic. Chemistry 29, 414 [1957]). —Bd. (Rd 575)

Die flammenphotometrische Bestimmung von Kupfer in Pflanzenteilen gelingt H. F. Massey, indem er die in üblicher Weise durch Behandeln der Probe mit HNO_3 und HClO_4 erhaltene Aschelösung auf eine HCl-Konzentration von 0,1 n bringt und nun das Kupfer mit einer Dithizon-Lösung in Chloroform-Petroleum (kerosine) (1:1) extrahiert. Der erhaltene organische Extrakt wird direkt in die Flamme gesprüht. Arbeitsbedingungen für Beckmann DU: Spalt 0,3; H_2 -Druck 2,5; O_2 -Druck 20,0; Wellenlänge 324,8 m μ . Bestimmbare Mengen: 0–200 μg Cu/10 ml Extrakt. (Analytic. Chem. 29, 365 [1957]). —Bd. (Rd 574)

Nachweise für Aluminium und einige Triphenylmethan-Farbstoffe sind von F. Feigl und D. Goldstein angegeben worden. Sie beruhen auf der Tatsache, daß Verbindungen zwischen diesen Farbstoffen und Aluminium sich zwar nur in alkalischen Lösungen bilden, aber durch Salzsäure oder Schwefelsäure nur langsam zersetzt werden. Als besonders geeignet werden „Chrome-fast pure Blue B“ (I) und Naphthochrome green G“ (II) empfohlen, die beide als Farbstoffe im Handel sind. Sie werden als 5proz. wässrige



Lösungen verwendet. Zum Nachweis wird die auf Al zu prüfende Lösung alkalisch gemacht und dann nach Reagenszusatz angesäuert. Überschüssiger Farbstoff wird mit Äther extrahiert. Bleibende Färbung der wässrigen Phase beweist die Anwesenheit von Al. Wird zum Alkalischmachen MgO und zum Ansäuern Schwefelsäure (1:1) verwendet, so stört nur Cr(III) , das aber leicht vorher als Chromat abgetrennt werden kann, wobei zweckmäßig Fe(III)-hydroxyd als Spurenfänger für Al verwendet wird. Arbeitsanweisungen für den Nachweis von Al neben verschiedenen Elementen, sowie Grenzkonzentrationen (maximal 1:500000) und Nachweisgrenzen (maximal 0,1 μg Al) für verschiedene Arbeitsbedingungen werden angegeben. Die Reaktion läßt sich reziprok zum Nachweis einiger Triphenylmethan-Farbstoffe verwenden. (Analytic. Chem. 29, 456 [1957]). —Bd. (Rd 572)

Phosphor-, Arsen- und Antimon-Homologe des Anilins und Diphenylamins erhielten E. Wiberg und Mitarb. durch Reduktion der entspr. Phenylhalogenide mit LiBH_4 , das bessere Ausbeuten als LiAlH_4 lieferte. „Phospho-Anilin“ entsteht durch Umsetzung von Phenyl-phosphochlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ mit LiBH_4 in Äther als Borin-Addukt $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2\cdot\text{BH}_3$. Aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ bilden sich bei -60°C mit LiBH_4 die Phenylarsine $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$, die aber wesentlich leichter oxydierbar sind als die Stickstoff-Homologen. Analog entstehen $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbH}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbH}$, die mit Sauerstoff zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sb(OH)}_2$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbOOH}$ reagieren. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbH}_2$ gibt mit ätherischer Jod-Lösung einen gelben Niederschlag von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbJ}_2$; mit überschüssigem $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbH}_2$ bildet sich bei Zimmertemperatur hochmolekulares „Stibiobenzol“ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Sb})_x$. Die Wismut-Homologen des Anilins und Diphenylamins sind auch bei tiefen Temperaturen nicht beständig und gehen unter H_2 -Abspaltung in schwarzes Bismutobenzol $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Bi})_x$ über, das mit Sauerstoff weißes $\text{C}_6\text{H}_5\text{BiO}$, mit Brom gelbes $\text{C}_6\text{H}_5\text{-BiBr}_2$ bildet. Ferner wurden Arso-piperidin $(\text{CH}_2)_5\text{AsH}$ und Arso-pyrrolidin $(\text{CH}_2)_4\text{AsH}$ als farblose, sauerstoff-empfindliche Substanzen dargestellt. (Z. Naturforsch. 12b, 123 [1957]). —Eb. (Rd 578)

Einfache katalytische Methode zur Äthylalkohol-Bestimmung. Zur Bestimmung von Äthylalkohol im Blut stand bisher als spezifische Methode nur das ADH-Verfahren zur Verfügung¹⁾. In der Oxydation des Äthylalkohols zum Acetaldehyd wurde nun eine weitere quantitative Mikrobestimmung ausgearbeitet. Die anschließende kolorimetrische Bestimmung des Aldehyds ist außerordentlich empfindlich und spezifisch. In einer aus Jenaer Glas gefertigten Apparatur werden die aus 0,1 ml Blut- oder Serum entwickelten alkohol-haltigen Dämpfe an einer verkupferten Spirale aus Widerstandsdraht im Luftstrom quantitativ zu Acetaldehyd oxydiert. Die Strömungsgeschwindigkeit soll etwa 1 l/h betragen;

¹⁾ W. W. Piper u. W. L. Roth, Nature [London] 173, 38 [1957].

¹⁾ Th. Bücher u. H. Redetzky, Klin. Wschr. 29, 615 [1951].

Temperatur der Spirale 280 °C (gemessen durch Aufbringen von Substanzen mit geeignetem Schmelzpunkt). Die Abgabe des Kupferkontaktes treten dann in eine mit Eis gekühlte Vorlage, in der sich eine Mischung von gleichen Teilen 0,85proz. Nitroprussidnatrium-Lösung und 8proz. Lösung von Morpholin in 0,1 n HCl befindet. Je nach Alkohol-Gehalt rufen sie dort eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung hervor. Innerhalb des physiologischen Bereiches ist dabei das *Lambert-Beersche* Gesetz erfüllt. Die Genauigkeit der Bestimmung läßt sich mittels eines einfachen lichtelektrischen Kolorimeters ohne Schwierigkeiten auf $\pm 0,1\%$ Alkohol bringen. Soweit bisher festgestellt wurde, stören weder Methanol, noch iso-Propanol und höhere Alkohole die Reaktion, auch Äther und Aceton sind ohne Einfluß auf die Bestimmung (*E. Pfeil u. H.-J. Goldbach, Klin. Wschr. 35, 191 [1957]*). — Pf. (Rd597)

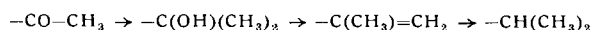
Carbonsäure-chloride aus den Hydraziden stellt man nach *L. A. Carpino* dar durch Einleiten von Chlor und Chlorwasserstoff in die Nitromethan-Lösung des Hydrazids. Wenn die Ester (und somit die Hydrazide) leichter zugänglich sind als die Säuren oder wenn andere Methoden versagen bietet sich hier ein neuer Weg. Die Ausbeuten betragen meist 60–80%. (*J. Amer. chem. Soc.* 79, 96 [1957]). —Bm. (Rd 570)

Eine neue Umlagerung des N-Bromsuccinimids (I) fanden *Harry W. Jones jr.* und *D. E. Bublitz*. Wenn man I mit Allylchlorid, -bromid oder β -Methallylchlorid und Spuren Benzoylperoxyd (in HClCl_3) kocht, entsteht β -Brom-propionyl-isocyanat (II), $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CO-NCO}$, Kp 68–69°C/10 Torr, n_D^{25} 1,4915. IR-Banden liegen u. a. bei 2250, 1735 und 1400 cm^{-1} . Das massenspektrometrisch ermittelte Molgewicht stimmt mit dem berechneten (177) überein. Reaktionen von II: Mit $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ und β -Brompropionamid, Fp 115°C; mit Methanol \rightarrow Methyl- β -brompropionyl-carbamate, Fp 137°C; mit Anilin (in CH_2Cl_2) entsteht N-Phenyl-N'- β -brompropionyl-harnstoff, Fp 181–83°C. Synthese von II: β -Propionsäure + $\text{PBr}_3 \rightarrow \beta$ -Brompropionyl-bromid (59%, Kp_{atm} 50–52°C). Dieses liefert mit AgCNO II zu 40%. Die Umlagerung von I \rightarrow II geht nur in HClCl_3 -Lösung vor sich. Pikrinsäure oder Trinitrobenzol inhibieren die Reaktion. Die Autoren vermuten, daß die Reaktion über einen freien-Radikal-Mechanismus verläuft. (*J. Amer. chem. Soc.* 79, 753 [1957]). —Gä. (Rd 589)

α -Naphthylamin-diazonium-hydrochlorid zur papierchromatographischen Bestimmung von Methionin benutzt *V. Blazsek*. Da sich Methionin und Valin bei Gebrauch der üblichen Phenol- und Butanol-Lösungsmittel nicht voneinander trennen lassen (die *R_F*-Werte liegen zu nahe beieinander), wird als spezifisches Methionin-Reagens α -Naphthylamin-diazonium-hydrochlorid vorgeschlagen. Die 0,1 % α -Naphthylamin-Lösung in 10 % HCl wird mit 0,5 % NaNO₂-Lösung gemischt (1:1). Das Chromatogramm wird mit dem frisch bereiteten Reagens besprüht, getrocknet und 5 min auf 80 °C erwärmt. Methionin entwickelt eine orangefarbene Farbe, bei UV-Bestrahlung eine dunkelrote Fluoreszenz. 1 γ Methionin läßt sich so noch nachweisen. Tryptophan gibt eine grau-blaue Farb-reaktion, die bei UV-Bestrahlung gelblich fluoresziert. Andere Aminosäuren zeigen keine analoge Farbreaktion. (Naturwissenschaften **44**, 114 [1957]). —Gä. (Rd 590)

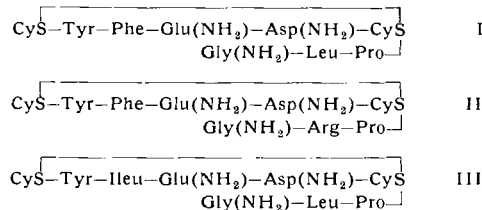
Die Totalsynthese des (\pm)-Ferruginols (IV), die erste Synthese der racemischen Form eines natürlichen tricyclischen Triterpens, gelang *F. E. King, T. J. King* und *J. G. Topliss*. 2,2,6-Trimethylcyclohexanon liefert mit *p*-Methoxyphenyl-acetylen-natrium in

fluss. Ammoniak den Acetylenalkohol I, der zu II hydriert wurde. Bei der Cyclisierung nach *Bogert-Cook* entstand daraus das Isomerenpaar von III ($R = H$). Mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ wurde in 7-Stellung die Acetyl-Gruppe (III; $R = CH_3CO-$) eingeführt. Das richtige Isomere konnte durch Kristallisation der Semicarbazone erhalten werden. Umwandlung der Seitenkette R auf folgendem Weg:



und anschließende Entmethylierung ergab IV. (J. chem. Soc. [London] 1957, 573). — Bm. (Rd 569)

Oxypressin (I), ein synthetisches Octapeptid-amid mit Hormoneigenschaften beschreibt *P. G. Katsouranis*. Es besitzt den gleichen Pentapeptidamid-Ring wie das Arginin-Vasopressin (II). Die Tripeptidamid-Seitenkette ist identisch mit der des Oxytocins (III).



I hat die gleichen Hormoneigenschaften wie II und III. Die Aktivitäten weichen jedoch quantitativ gesehen von denen die bei II und III gefunden wurden ab. (J. Amer. chem. Soc. 79, 109 [1957]).
—Bn. (Rd 568)

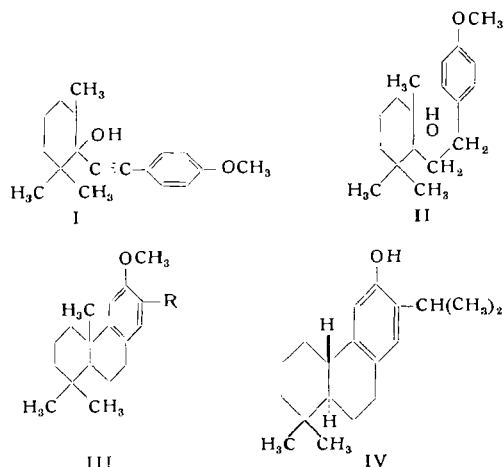
Eine neue Methode zur katalytischen Oxydation von Vitamin A mit Sauerstoff und Platin zu Vitamin-A-Aldehyd beschreiben *P. Karrer* und *W. Hess*. Während die Überführung von Vitamin A in seinen Aldehyd (Retininal) bisher längere Zeit beanspruchte (Oxydation mit MnO_2 , 6–8 Tage!) wird die Oxydation des Vitamins jetzt mit O_2 /Platin in Eisessig-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Stunden ausgeführt. Die O_2 -Aufnahme ist quantitativ. Aus der Lösung wird der Aldehyd chromatographisch (Al_2O_3 -Säule) isoliert. Die Ausbeute an Retininal ist nicht quantitativ, jedoch vergleichbar mit den bisherigen Verfahren, wahrscheinlich enthält die Mutterlauge (der Kristallisation) noch Stereoisomere. (*Helv. chim. Acta* 40, 265 [1957]). — G. (Rd 587)

Elektrophoretische Trennung von Polysacchariden in Borat-Lösung (0,05 molar, pH 9,2) ist im mikropräparativen Maßstab möglich. In der von Porath²⁾ beschriebenen Säulenapparatur diente B. J. Hocevar und D. M. Northcole Glaspulver, das durch Mahlen von Glaswolle unter Wasser hergestellt wird, als Träger. An der 80 cm hohen Füllung des 2,5 cm dicken Rohrs trennte sich eine Mischung von 20 mg Hefeglykogen und 10 mg Hefemannan, der als Leitsubstanz etwas Bromkresolgrün zugesetzt wurde, bei $1,8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ in 24 h sauber in die Komponenten, die durch anschließende Elution der Säule im Fraktionskollektor aufgefangen wurden. Auch bei der Mischung von Inulin, Hefeglykogen, Hefemannan und Schneekengalactan konnte eine befriedigende Auftrennung erzielt werden. (Nature [London] 179, 488 [1957]). — TW. (Rd 596)

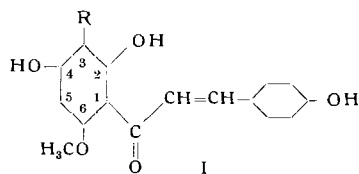
Ein aktives Enzymprotein, das an Stelle von Methionin „Selenomethionin“ enthält, konnten *G. N. Cohen* und *D. B. Cowie* auf biologischem Wege synthetisieren. Bei einer Methionin-Mutante von *Escherichia coli* ist Methionin als Wuchsstoff vollständig durch das Selen-Analogon zu ersetzen (auch in vielen Passagen), wobei die Wachstumsgeschwindigkeit nur um 30% reduziert ist. Gibt man das Sulfat des Nährmediums (das zur Synthese anderer S-haltiger Verbindungen vorhanden sein muß) in radioaktiver Form zu ($^{35}\text{SO}_4^{2-}$), so läßt sich bei alleiniger Ernährung mit Selenomethionin keine Spur von radioaktivem Methionin im Hydrolysat der Eiweiß-Fraktion nachweisen. Selenomethionin hat also vollständig das natürliche Methionin im Eiweiß ersetzt. Für den speziellen Fall der induzierten Synthese von β -Galactosidase, die sich ebenfalls noch bei alleiniger Ernährung mit Selenomethionin vollzieht, muß dies ebenfalls gelten. Allerdings wird mit den „Selenomethionin“-Zellen nur 35% der normalen Galactosidase-Aktivität erhalten. Es ist eine interessante Frage, ob tatsächlich das „Selenomethionin-Enzym“ selbst kleinere Aktivität besitzt, oder ob dasselbe nur in geringerem Ausmaß synthetisiert wird, dabei aber dem natürlichen Enzym an Aktivität gleichkommt. (*C. R. heb. Séances Acad. Sci. 244, 680 [1957]*). — M6. (Rd 562)

¹⁾ S. Ball, T. W. Goodwin u. R. A. Morton, Biochem. J. 42, 516 [1948].

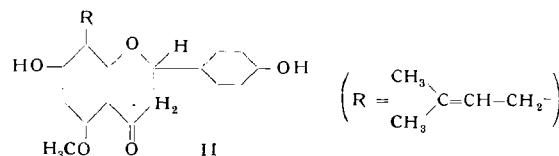
²) Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 22, 151 [1956].



Xanthohumol (I), ein gelber Inhaltsstoff des Hopfens, wurde von F. Govaert, M. Verzele, M. Anteunis, F. Fontyn und J. Stock untersucht. Xanthohumol, Fp 172 °C, ist ein Chalkon, das in kalter



alkalischer Lösung zum Flavanon, Isoxanthohumol (II), Fp 198 °C, isomerisiert; es stellt sich dabei ein alkali-konzentrations-abhängiges Gleichgewicht ein.



Die Stellung von R an C₃ ist noch nicht ganz gesichert, auch C₅ kommt noch dafür in Frage. I besitzt drei, II zwei aktive H-Atome. Bei katalytischer Hydrierung (Pt) verbraucht I zwei, II nur ein Mol H₂. Alkalische Hydrolyse von I liefert p-Hydroxy-benzaldehyd, Essigsäure und Methyl-isoprenyl-phloroglucinol (III, Fp 55 °C). I, II und III ergeben durch Ozonolyse Aceton. III liefert bei Alkalischemelze Isovaleriansäure und Essigsäure. (Experientia 13, 105 [1957]). — Gä. (Rd 588)

Literatur

Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Herausgeg. von A. Eucken †. 1. Band: Atom- und Molekularphysik. 4. Teil: Kristalle. Herausgeg. von K. H. Hellwege. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955. 6. Aufl. der „Physikal.-chem. Tabellen“. XI, 1007 S., 930 Abb., geb. DM 318.—.

Die Tabellen in diesem Band behandeln: Kristallstrukturen (Th. Ernst, E. Hertel), Ionen- und Atomradien (W. Biltz, W. Fischer, S. Koritnig), Gitterenergien im Kristall (K. Molière), Innere Schwingungen von Kristallen (H. Seidel, G. Leibfried), Elektronen-Emission von Metallen und Metalloiden (R. Suhrmann), Energiebänder in Festkörpern (W. Döring), Röntgenspektrum und Bindungszustand (A. Faessler), Elektronen-Spektren von Kristallen (H. Pick, A. W. Hellwege, W. Schröck-Vietor), Hochfrequenzspektren in Kristallen (H. Krüger, U. Meyer-Berkhout) und durch Gitterstörungen erzeugte Absorptionen in Alkalihalogenid-Kristallen (F. Stöckmann).

Der Tabelle über die Kristallstrukturen ist noch ein Kapitel über Symmetrie-Elemente, Kristallklassen und Raumgruppen vorangesetzt. Man könnte im Zweifel darüber sein, ob dieser Teil nicht bereits über den eigentlichen Rahmen des Landolt-Börnstein hinausgeht, dessen Hauptaufgabe ja darin besteht, dem Forscher Zahlenmaterial in übersichtlicher, kritischer und leicht auffindbarer Form zur Verfügung zu stellen, ohne die mühsame Arbeit der Literaturdurchsicht. Zweifellos wird ein großer Teil von dem in diesem Kapitel Gebotenen in jedem einschlägigen Lehrbuch der Kristallographie gefunden. Auf der anderen Seite ist aber eine tabellarische Zusammenstellung wie z. B. die der Raumgruppensymbole außerordentlich nützlich. Diese Tabelle enthält neben der alten Schoenflies'schen Bezeichnung der Raumgruppen die Hermann-Mauguin'sche für verschiedene Aufstellungen und die Bezeichnungen nach dem Standard für 1952. Eine derartige Tafel und besonders die Erklärung der Hermann-Mauguin'schen Nomenklatur, die in neuerer Zeit fast ausschließlich verwendet wird, wird jedem Benutzer, der nicht Spezialist ist, außerordentlich willkommen sein.

Die Kristallstrukturen selbst sind zunächst einmal in anorganische und organische Substanzen unterteilt worden. Die anorganischen Substanzen sind wiederum in Elemente und Verbindungen aufgegliedert. Die Daten der Kristallstrukturen beider Teile sind nach dem Vorbild des Ewald-Hermann'schen Strukturberichtes in je zwei Tabellen gegeben. Die eine beschreibt die verschiedenen Gittertypen (Typentabelle). Die andere (Substanztabelle) enthält neben der Substanzbezeichnung Angaben über deren Gittertyp, die Raumgruppe und die Gitterkonstanten sowie die zugehörigen Literaturzitate.

Im anorganischen Teil weist die Tabelle der Gittertypen für viele Typen ausgezeichnete Zeichnungen auf, die einen so guten räumlichen Eindruck vermitteln, daß sie in vielen Fällen ein räumliches Modell ersetzen können. Es ist nur bedauerlich, daß solche Zeichnungen nicht für alle Gittertypen vorhanden sind. Ferner sind die charakteristischen Eigenschaften eines jeden Typs kurz beschrieben und außerdem die Substanzen, die in ihm kristallisieren, mit der Nummer aufgeführt, unter der sie in der Substanztabelle zu finden sind. Es fehlen aber Angaben über die Parameter der Atomlagen. Man muß also in vielen Fällen, besonders wenn auch eine Zeichnung in der Typentabelle fehlt, auf den Strukturbericht zurückgreifen, dessen genaues Zitat übrigens bei jedem Strukturtyp angegeben ist. Dieser Mangel wird gemildert durch die erwähnte Beschreibung des Typs und dadurch, daß nächste Atom-Abstände und Koordinationszahlen angegeben sind. (Auf S. 77 fand Ref. zufällig zwei Druckfehler: Das Zitat des Struktur-

berichtes für den S 4₅-Typ muß richtig 2, 139 heißen und statt M = 2 ist dort M = 8 zu setzen).

Im organischen Teil ist die Einteilung ein wenig anders. Da hier die Zusammenfassung zu Strukturtypen nicht möglich ist, sind in der Typentabelle die Gitter nach der Symmetrie geordnet, und diese Tabelle ist der eigentlichen Strukturtabelle nachgestellt. Die Reihenfolge ist also umgekehrt wie im anorganischen Teil. Andererseits ist die Strukturbeschreibung im organischen Teil insofern ausführlicher als hier auch die Parameter der Atomlagen angegeben sind, sowie ferner die Methode, nach der die Struktur bestimmt ist. Manchmal sind die Parameter auch für verschiedene Aufstellungen gegeben, z. B. wenn dadurch ein Vergleich zweier Strukturen erleichtert wird. Auch die Literaturverzeichnisse beider Abteilungen unterscheiden sich dadurch, daß im organischen Teil auch die Verfassernamen angegeben sind. Ferner sind die Arbeiten in alphabetischer Reihenfolge (nach dem Namen des erstgenannten Verfassers) geordnet, so daß das Verzeichnis auch für andere Zwecke brauchbar ist. Dieses nützliche Prinzip ist übrigens bei der überwiegenden Zahl aller Literaturverzeichnisse zu finden. Daß die Namensnennung der Verfasser grundsätzlich vorteilhaft ist, braucht wohl nicht begründet zu werden. Ein besonderer Vorteil der Substanztabelle des organischen Teiles wird auch darin gesehen, daß der Bearbeiter in der Spalte, die alle Literaturhinweise enthält, die maßgeblichen Zitatnummern fett gedruckt anführt. Diese Kritik wird dem Benutzer sehr willkommen sein.

Dem Referenten schiene es wünschenswert, den anorganischen Teil dem organischen mehr anzugleichen. Es wäre z. B. vorteilhaft, wenn wenigstens für die Mustersubstanz eines Typs die Lagenparameter angegeben würden, insbes. wenn eine Zeichnung fehlt. Selbstverständlich ist es für ein solches Tabellenwerk von besonderer Wichtigkeit, die gewünschten Informationen leicht auffinden zu können. Der Chemiker wird in dieser Beziehung keine Schwierigkeiten haben. Der Landolt-Börnstein wird jedoch auch viel von Physikern benutzt und für diese bietet das Laufschemata, nach dem die anorganischen Verbindungen angeordnet sind, eine nicht zu unterschätzende Schwierigkeit, während das Schema, nach dem die organischen Verbindungen geordnet sind, für jedermann klar genug ist. Der Referent ist sich der Schwierigkeiten wohl bewußt, die eine Anordnung der anorganischen Verbindungen in einer Weise, die auch dem Nicht-Chemiker schnell hilft, mit sich bringt. Jedoch ist schon die alphabetische Anordnung wie sie sich etwa im D'Ans-Lax findet, viel besser. Aber manche Verbindungen können auch in ein solches Schema nicht völlig eindeutig eingeordnet werden. Man könnte daher für spätere Auflagen erwägen, die dem Chemiker sicherlich sehr unsympathische Klassifizierung der anorganischen Verbindungen nach dem strikten alphabetischen Schema ohne jede Rücksicht auf die chemische Konstitution vorzunehmen, so wie es in den neueren Bänden der Structure Reports geschehen ist, wo man z. B. die Verbindung (PtCl₄)K₂ unter Cl₄K₂Pt findet. Dieses Verfahren ist stets eindeutig.

Von allen Benützern der Strukturberichte wird dieser Teil des Landolt-Börnstein auch deswegen sehr begrüßt werden, weil er das immer noch fehlende Generalregister dieser Berichte und der sie fortsetzenden Structure Reports ersetzt und außerdem zeitlich auch über die Structure Reports hinausgeht, da im Landolt-Börnstein die Literatur bis 1952 berücksichtigt ist.

Auf die Tabelle der Kristallstrukturen folgt eine sehr nützliche Tabelle über Ionen- und Atomradien und van der Waals'sche Radien. Diese enthält auch die univalenten Radien nach Zachariasen und Pauling sowie eine Tabulierung der Terme der Zachariasen'schen Funktion zur Berechnung von Atomabständen aus univalenten Radien. Leider ist die von Zachariasen 1950 angege-