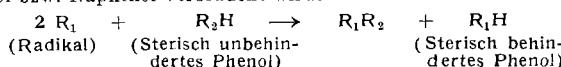


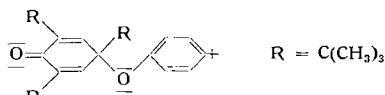
Raumnetzstruktur bei der *Millonschen* Base und deren Salzen vorhanden. Von gleicher Konstitution sind Verbindungen aus Quecksilber(II)-salzen und anderen Aminen wie Hydrazin, Piperidin, Athylenediamin u. a. Die Stabilität der Hg-N-Bindung in diesen Hg-N-Verbindungen steigt mit wachsender Basenstärke des Amins. Merkurierte Amide enthalten infolge ihrer N-H-Acidität im Unterschied zu merkurierten Aminen dreibindige Stickstoffatome, z. B. Quecksilber(II)-acetamid, -phthalimid, -succinimid, HgNSO_3K , $\text{Hg}(\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2)_2$ u. a. Aus diesen Konstitutionsbestimmungen lässt sich ein einfaches Strukturprinzip ableiten.

EUGEN MÜLLER und **K. LEY**, Tübingen: *Über stabile Sauerstoff-Radikale und deren Reaktion mit Phenolen und Thienophenolen* (vorgetr. von K. Ley).

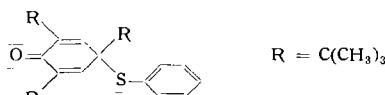
Alle bisher dargestellten Sauerstoff-Radikale reagieren mit Phenolen und Naphthalenen unter Entfärbung der farbigen Radikal-Lösungen, wobei, wie für eine Titration, auf zwei Radikale ein Phenol bzw. Naphthol verbraucht wird:



Die neuen Verbindungen $\text{R}_1 \text{R}_2$ wurden nach chemischen und physikalischen Befunden als Chinoläther erkannt, z. B.



Mit Thiophenolen entstehen bei der Umsetzung mit Aroxylen analog Thiochinoläther:



A. KNAPPWOST, Tübingen: *Magnetische Untersuchungen über die Entmischung metallischer Mischkristalle*.

Für die Untersuchung der Kinetik der Entmischung metallischer Mischkristalle mit annähernd gleicher Kernladungszahl der Komponenten wurde die magnetochemische Methodik herangezogen.

Bei der Entmischung der Mischkristalle der Systeme Cu-Fe und Cu-Co sollte nach dem Zustandsdiagramm praktisch reines ferromagnetisches α -Fe und ferromagnetisches Co entstehen. Die komplizierte Kinetik der Entmischung führt im System Cu-Fe zu kubischflächenzentriertem Fe. Diese kubischflächenzentrierten Bereiche (Cumuli) werden durch das Basisgitter des Kupfers stabilisiert. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs tritt quasimartensitische Umwandlung in ferromagnetische Cumuli ein.

Während im System Cu-Fe die Suszeptibilität im Laufe der Entmischung infolge der Bildung der antiferromagnetischen Cumuli gegenüber der des homogenen Mischkristalls absinkt, tritt bei der Entmischung im System Cu-Co sehr starker Paramagnetismus auf. Es ließ sich zeigen, daß es sich hierbei um den Kollektivparamagnetismus spontan magnetisierter Co-Cumuli ohne *Bloch*-Wände handelt. Ihr magnetisches Moment ergibt sich als Produkt aus spontaner Magnetisierung I_{sp} und Volumen V der Bereiche.

Aus der *Langevin*-Funktion bzw. dem *Curieschen* Gesetz, das als gültig gefunden wurde, ließ sich das Produkt $I_{sp} \cdot V$ bestimmen, wobei die Abhängigkeit von I_{sp} von der Atomlagenzahl durch ein Iterationsverfahren berücksichtigt werden konnte. Das neue Verfahren der magnetischen Teilchengrößenbestimmung in Festkörpern ist sehr genau und liefert für die Ausdehnung der Cumuli Werte von etwa 20 Å. Eine spontane Magnetisierung zeigt sich erstmalig bei einer Ausdehnung von 11,4 Å. In den Anfangsstadien des Wachstums ändert sich die magnetische Suszeptibilität zeitlich-periodisch. Jede Periode zeigt den Anbau einer neuen Atomschicht, wodurch die spontane Magnetisierung fast diskontinuierlich wächst.

J. CUEILLERON und **R. BLANCHARD**, Lyon: *Untersuchung des Schmelzdiagramms W-Si* (vorgetr. von J. Cueililon).

Es wurde die chemische Zusammensetzung und der Schmelzpunkt einer sehr großen Zahl von W-Siliciden bestimmt, die durch Schmelzen von Mischungen aus Silicium und Wolfram im Lichtbogen erhalten wurden. Dies erlaubte das Phasendiagramm aufzuzeichnen, das bestätigt wurde durch Röntgenstrahl-Untersuchungen und durch Beobachtungen mit dem Mikroskop. Es konnte dadurch auch gezeigt werden, daß einige Silicide, die in der Literatur beschrieben werden, nicht existieren. Ferner konnte WSi_2 isoliert werden.

[VB 965]

Rundschau

Nobelium, das vorletzte Actiniden-Element wurde von Physikern des Argonne National Laboratory, USA, des Atomic Energy Research Institute, Harwell/England und des Nobel-Instituts für Physik in Stockholm durch Beschuß von Curium mit ^{134}C dargestellt. Das neue Element, Ordnungszahl 102, Massenzahl 253, ist ein α -Strahler mit der Halbwertszeit von 10–12 min. Alle physikalisch-chemischen Reaktionen zur Identifizierung mußten daher in wenigen Minuten ausgeführt werden. Ein ^{244}Cm -Film (auf Al-Folie) wurde mir $^{134}\text{C}^{4+}$ beschossen, das gebildete Zwischenelement verliert 4 (oder 6?) Neutronen, es entsteht Nobelium. Dieses wurde in dünnen organischen Folien aufgefangen, letztere auf Pt-Blechen mit Aceton weggelöst und der Rückstand (!) mit dem Zählrohr geprüft. Die chemische Analyse verlief über Chromatographie an Zeo-Karb-Säulen und Elution mit α -Hydroxy-i-buttersäure. Die Experimente waren reproduzierbar. (Chem. Engng. News 35, Nr. 29, 15 [1957]). —Gä. (Rd 793)

Francevillit, ein neues Uranmineral, untersuchten G. Branche, M.-E. Ropert, F. Chantret, B. Morignat und R. Pouget. Das in Französisch-Äquatorialafrika gefundene Mineral ist ein hydratisiertes U-Ba-Pb-Vanadat der Zusammensetzung $(\text{Ba}, \text{Pb})_2 \text{O}_2 \text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ba} : \text{Pb} = 2 : 1$). In einem Falle wurde eine Pb-freie Form aufgefunden. Es ist orthorhombisch, Härte 3. Die Brechungsindizes sind für die Pb-haltige Form: $\alpha = 1,785 \pm 0,005$, $\beta = 1,952 \pm 0,005$, $\gamma = 2,002 \pm 0,005$, 2 V (ber.) $53 \pm 1^\circ$, 2 V (gemessen) $52 \pm 1^\circ$; optische Orientierung $X = c$, $Y = b$, $Z = a$. (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 245, 89 [1957]). —Ma. (Rd 756)

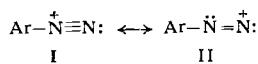
Eine Übersicht über die Gewinnung reiner Uran-Verbindungen aus den Erzen gibt H. Ley. Die mittlere Massenhäufigkeit des U (es ist rd. 1000 mal häufiger als Au) ist etwa 4 g/t (etwa wie Blei). Die rentable Ausbeutegrenze liegt heute bei 0,01% und weniger. Entsprechend dem Stand der Technik lassen sich aus 1 kg U rd. 7-10⁴ kWh elektrischer Energie erwarten. Zur Anreicherung des Metalls wird i. allgem. chemische Auslaugung (mit HNO_3 oder H_2SO_4 oder alkalisch mit Soda/Bicarbonat), weniger allgemein flotative Aufbereitung herangezogen. Zur Reinigung mußten die „klassischen“ diskontinuierlichen Verfahren der Fällung, Umfällung u. ä. den kontinuierlichen durch Ionenaustausch bzw. Flüssig/Flüssig-Extraktion weichen. Es werden stark basische Kolon-

nen-Anionenaustauscher (etwa Dowex I, II) verwendet, die das U aus seinem starken Sulfato- bzw. Carbonato-Komplex extrahieren. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion benutzt Lösungsmittel, die gleichzeitig als Komplexbildner fungieren (Äther, Alkohole, Ketone usw.) oder Mischungen von Lösungsmittel und Komplexbildner (z. B. Benzin/Benzol mit Tributylphosphat). Bei den Reinigungsoperationen müssen Elemente mit großem Wirkungsquerschnitt (Gd, B, Sa und Cd) entfernt werden, da bereits Mengen von 0,1–1 ppm den Gesamtabsorptionsquerschnitt des U um 1% vergrößern. (Chemie-Ing.-Techn. 29, 460 [1957]). —Gä. (Rd 792)

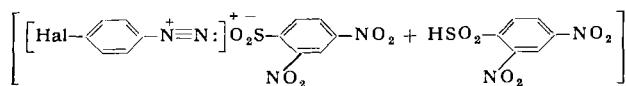
Die Abtrennung von Mikrogramm-Mengen Osmium und Ruthenium von anderen Elementen und auch von organischen Stoffen ist durch Destillation aus saurer, oxydierender Lösung möglich. W. Geilmann und R. Neub habent die in diesem Bereich in Frage kommenden Fehlernmöglichkeiten eingehend überprüft und geben eine Arbeitsvorschrift für die Destillation von Osmium und/oder Ruthenium aus schwefelsaurer bzw. perchlorsaurer, chromsäure-haltiger Lösung; auch eine geeignete Destillationsapparatur wird beschrieben. Die Trennung des Osmiums und Rutheniums voneinander ist durch Extraktion möglich. Liegt wenig Ru neben viel Os vor, so kann man das Ru aus der 5–7 n salzauren Lösung der Hexachlor-Verbindungen beider Elemente nach Zugabe von Diphenylthioharnstoff mit CHCl_3 extrahieren. Die das Ru dabei begleitende Os-Menge ist, selbst wenn letzteres im 700fachen Überschuss vorliegt, so gering, daß dadurch die Bestimmung des Ru nicht gestört wird. Os wird in der verbleibenden wässrigen Phase gravimetrisch oder kolorimetrisch mit 1,4-Diphenyl-thiosemicarbazid oder o,o'-Ditolythioharnstoff bestimmt. Liegt umgekehrt wenig Os neben viel Ru vor, so kann man aus der 0,1–0,3 n salzauren Lösung der Hexachloro-Komplexe beider Metalle das Os mit CHCl_3 nach Zugabe von Tetraphenyl-arsoniumchlorid extrahieren. Das Ru wird im wässrigen Rückstand der Extraktion bestimmt. Aus den erhaltenen CHCl_3 -Extrakten werden die jeweils abgetrennten Metalle durch Destillation als Tetroxyde von den organischen Bestandteilen befreit und anschließend nach Verfahren, die von den Verf. an anderer Stelle beschrieben wurden, photometrisch bestimmt. (Z. analyt. Chemie 156, 411 u. 420 [1957]). —Bd. (Rd 774)

Ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von Kalium
 wurde von *E. D. Schall* beschrieben. Das in der Probelösung enthaltene Kalium wird in üblicher Weise mit Tetraphenylbor-natrium-Lösung gefällt. Ist in der Probelösung Ammoniak enthalten, so kann dieses vorher durch Zugeben von Formaldehyd zu der mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung als Hexamethylentetramin unschädlich gemacht werden. Man fällt mit einer abgemessenen Menge einer Reagenslösung bekannten Tetraphenylbor-natrium-Gehaltes in einem Meßkolben und füllt zur Marke auf. Man filtriert und setzt zu einem aliquoten Teil des Filtrates Bromphenolblau als Indikator hinzu. Nun titriert man mit einer eingestellten wässrigen Lösung von Cetyl-trimethylammoniumbromid, das mit dem Tetraphenylbor eine noch schwerer lösliche Verbindung als Kalium bildet (oder einer anderen quaternären Base, welche mit Bromphenolblau ein gefärbtes Salz bildet) den Überschuß des Fällungsmittels. Der Titrationsendpunkt wird durch Farbumschlag des im alkalischen Bereich purpurfarbenen Indikators nach Blau angezeigt. (Analytic. Chem. 29, 1044 [1957].) —Bd. (Rd 775)

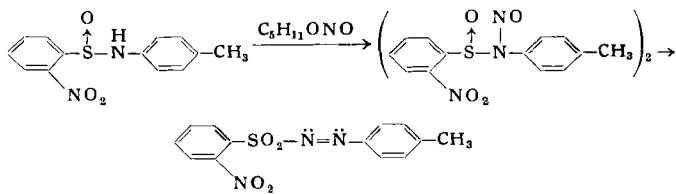
Über die Isomerie zwischen Diazosulfonen und Diazonium-sulfonaten berichten *H. Meerwein, G. Dittmar, G. Kaufmann und R. Raua*. Aromatische Diazo-Verbindungen treten in den isomeren Grenzformen I und II auf.



In Lösungen bestehen Gleichgewichte, im festen Zustand kann es jedoch keine echte Isomerie zwischen den beiden Formen geben. Will man echte Diazoniumsulfinate herstellen, so muß man auf der Seite des Diazonium-Ions die Neigung zum Übergang in die mesomere Grenzform (II) klein, d. h. die Basizität des Diazonium-stickstoffatoms möglichst groß machen. Die Sulfinsäure soll ebenfalls so weit als möglich ionisiert, also eine starke Säure sein. Da Nitro-Gruppen in o- und p-Stellung die Säurestärke aromatischer Säuren heraufsetzen, sollte die 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure besonders geeignet zur Darstellung von Diazoniumsulfinaten sein. In der Umsetzung von 2,4-Dinitrobenzol-diazoniumsalzen mit FeSO_4 und SO_2 in 80 proz. H_2SO_4 wurde eine einfache Darstellungsmethode für diese bisher unbekannte Säure gefunden. Diese liefert mit 2-Nitro-4-chlor-, 2-Nitro- und 2,4-Dichlor-benzoldiazoniumsalzen sofort Niederschläge des betreffenden Sulfons. Bei 2-Chlor-benzoldiazoniumsalzen setzt die Reaktion mit Verzögerung ein, aus 3-Chlor- bzw. 3-Brom-benzoldiazoniumsalzen erhält man die Sulfone nur, wenn man vom Ammoniumsalz der 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure ausgeht. p-Halogen-benzoldiazoniumsalze liefern eine Additionsverbindung von 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure an das neutrale Diazoniumsulfinat:

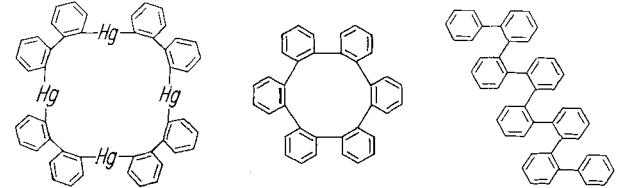


Diese Verbindungen verhalten sich wie echte Diazoniumsalze. Der entsprechende Abkömmling des p-Toluol-diazonium-Ions ist so stark wasserlöslich, daß er durch die obige Umsetzung nicht ausgefällt wird. Versucht man aus den Additionsverbindungen das neutrale Diazoniumsulfinat zu gewinnen, indem man neben Ba-Sulfinat noch 1 Äquivalent $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zusetzt, so scheidet sich aus den klaren Lösungen beim Eindampfen im Vakuum solange ein gelbes Harz aus, bis das Verhältnis Diazoniumion : Sulfinsäure = 1 : 2 erreicht ist. Dann kristallisiert, wenn die Lösung genügend konzentriert ist, das saure Sulfinat aus. Bezuglich ihrer Konstitution wird angenommen, daß die zweite Molekel 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure über eine Wasserstoff-Brücke mit dem Sulfinat-Anion verbunden ist. Diazosulfone bilden sich auch wenn Amylnitrit auf Arylsulfinsäurearylide einwirkt:



Die als Zwischenstufe angenommenen Nitroso-Körper konnten nicht isoliert werden, sie lagern sich wahrscheinlich nach dem von R. Huisgen für die Nitroso-acyl-amide vorgeschlagenen Schema sofort in die Diazosulfone um. (Chem. Ber. 90, 853 [1957]). — Pf. (Rd 745)

Über neue Synthesen von Poly-o-phenylenen berichten G. Wittig und G. Lehmann. Während 2,2'-Di-Na-diphenyl (I) mit Salzen von Metallen mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration stabile Derivate bildet, z. B. mit $HgCl_2$ Diphenylenquecksilber, das als Tetrameres II vorliegt, gehen die bei Einwirkung von Me^{2+} -Ionen mit unvollständig besetztem 3d-Niveau primär entstehenden metallorganischen Verbindungen begrenzter Lebensdauer sofort wieder in Metall und aromatische Kohlenwasserstoffe über. Diese haben je nach dem benutzten Metallchlorid unterschiedliche Konstitution. Neben bereits bekannten Verbindungen wurden mehrere neue Polyphenylene erhalten: Hexaphenylen (III), $C_{36}H_{24}$, $Fp\ 335^\circ$; Octaphenylen (IV), $C_{48}H_{32}$, $Fp\ 425^\circ$; o-Sexiphenyl (V), $C_{36}H_{26}$, $Fp\ 217^\circ$; o-Octiphenyl (VI), $C_{48}H_{34}$, $Fp\ 320^\circ$. Im einzelnen gaben die Umsetzungen von I mit $FeCl_3$, $CoCl_2$, bzw. $NiCl_2$, in



Über isotaktische und Stereoblockpolymere des Propylen berichten G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi und G. Moraglio. Bei der Polymerisation des Propylen mittels stereospezifischer Katalysatoren erhält man, neben den hochkristallinen, isotaktischen Polypropylenen, auch weniger kristalline sowie amorphe Polymeranteile. Die Trennung des Rohpolymeren in Fraktionen steigenden Polymerisationsgrades gelingt durch Heißextraktion mit einer Serie selektiver Lösungsmittel. Die prozentualen Anteile an den verschiedenen dabei extrahierten Polymeren hängen in erster Linie von den bei der Polymerisation verwandten Katalysatoren ab. Feste kristalline Katalysatoren, wie $TiCl_3$, $TiCl_2$, VC_3 liefern vorwiegend isotaktische Polypropylene, während andere, vor allem flüssige Katalysatoren, wie $TiCl_4$ oder $VOCl_3$, neben isotaktischen Anteilen auch bedeutende Mengen an niedrigkristallinen oder amorphen Polypropylenen ergeben. Eine für diese Art der Auf trennung geeignete Lösungsmittelserie ist etwa: Aceton-Äther-Pentan-Hexan-Heptan-Äthylhexan-Octan. Bei den niedrigkristallinen und amorphen Produkten handelt es sich keineswegs um die üblichen amorphen Polypropylene, die man mit Friedel-Crafts-Katalysatoren erhält, sondern um völlig lineare Polypropylene mit Kopf-Schwanz-Verkettung, die ihre geringe Kristallinität und die damit verbundene hohe Löslichkeit und niedrige Schmelztemperatur nicht dem geringeren Molekulargewicht, sondern einer weniger regelmäßigen sterischen Anordnung der tertiären Kohlenstoffatome in den Polymerenketten verdanken. Die in hoher Menge anfallenden niedrigkristallinen Polymeren wurden als „Stereoblockpolymere“ bezeichnet, weil sich in ihren linearen Polymerenketten mehr oder weniger lange isotaktische Segmente mit sterisch ungeordneten Kettenabschnitten abwechseln. Polymere mit sterisch völlig ungeordnetem tert. Kohlenstoffatomen sind amorph. Die zur Bestimmung des Grades an sterischer Ordnung in den Stereoblockpolymeren geeignete physikalische Größe ist die Schmelztemperatur, die je nach Ordnungsgrad der Polymerenketten zwischen 110 und 175 °C (Schmelztemperatur des reinen isotaktischen Polymeren) variiert. Die besondere physikalische Struktur der Stereoblockpolymeren verleiht diesen die Eigenschaften von echten Elastomeren, die sie für die Herstellung von synthetischem Kautschuk besonders geeignet erscheinen lassen. (Chim. e l'Ind. [Milano] 36, 275 [1957]). — D'A. (Rd 785)

Eine einfache Methode zur Herstellung makrocyclischer Diamide geben *H. Stetter* und *Joachim Marx* an. Dazu wird 1 Mol Dicarbon-säure-chlorid mit 2 Moll. α, ω -Diamin in Benzol-Lösung nach dem Verdünnungsprinzip umgesetzt. Reaktionstemperatur 19–23 °C. Es wird eine Apparatur benutzt, die einen kontinuierlichen Zulauf äquimolarer Mengen Diamin- und Säurechlorid-Lösung gestattet; die Tropftrichter arbeiten nach dem Mariotteschen Prinzip, wo durch die Tropfgeschwindigkeit von der Höhe des Flüssigkeits-spiegels unabhängig wird. Es wurden so 17 Diamide mit bis zu 21 Ringgliedern hergestellt. Ausbeuten > 70 %, mit Ausnahme der Verbindungen des mittleren Ringgebietes. Die cyclischen Diamide wurden mit LiAlH_4 zu den entspr. Dämmen reduziert (Ausbeute 70–85 %), die als N, N' -Ditosyl-Verbindungen charak-terisiert wurden. (Liebigs Ann. Chem. 607, 59 [1957]). — G. (Rd 809)

NaNH₂-sied. Piperidin als vielseitiges Reagens in der aromatischen Chemie empfehlen T. K. Brotherton und J. F. Bennett. Es führt aromatische Halogenide, Sulfone, Sulfonsäuren, Arsonsäuren in Arylpiperidine über, spaltet Diaryl- und Alkylarylläther und -sulfide und katalysiert die Trimerisierung von Benzonitril. Die Ausbeuten sind durchwegs hoch. Beispiele: Brombenzol → N-Phenylpiperidin, 99%; Monohalogen-naphthalin → Gemisch von N-(α -Naphthyl)- und N-(β -Naphthyl)-piperidin; Diphenylsulfon → N-Phenylpiperidin + Na-Benzolsulfonat; Naphthylmethylsulfon → N-Naphthyl-piperidin; Na-Benzolsulfonat → N-Phenylpiperidin, 94%; Na- β -Naphthalinsulfonat → N-(β -Naphthyl)-piperidin, 91%; Na-Phenylarsonat → N-Phenylpiperidin, 46% (Phenylphosphonsäure und Benzoësäure werden nicht angegriffen); Diphenylläther → Phenol, 92%, und N-Phenylpiperidin, 86%; Anisol → Phenol, 82%, und N-Methylpiperidin, 27%; Phenol → Phenol, 97%; n-Butylphenylläther → Phenol, 66%, und N-Phenylpiperidin, 9% (23% Ausgangsmaterial); Benzylphenylläther → Phenol, 90%, und ein basisches Produkt (die Reaktion erscheint als allgemeine Methode zur Überführung von Alkylarylläthern in Phenole aussichtsreich); Diphenylsulfid → Thiophenol, 91%, und N-Phenylpiperidin, 55%; Thioanisol → Thiophenol 21%, und N-Phenylpiperidin, 32% (45% Ausgangsmaterial); Benzonitril → 2,4,6-Triphenyltriazin, 45%. Das Reagens dient anscheinend als Lieferant von Piperidid-Ionen. Die Reaktionsdauer beträgt 2–12 h. (Chem. and Ind. 1957, 80). — Ma. (Rd 750)

Ameisensäure als Wuchsstoff für ein natürlich vorkommendes Milchsäurebakterium wurde erstmals von J. E. Auclair und A. Portmann erkannt. Nachdem diese Autoren vor kurzem besseres Wachstum von *Lactobacillus lactis* O 37 in (1/2 h auf 130 °C) autoklavierter Milch als in (bei 80 bis 90 °C) pasteurisierter gefunden hatten¹⁾ und die Muttersubstanz des dies verursachenden Wuchsstoffs mit Lactose identifizieren konnten²⁾, gelang es ihnen jetzt, diesen Wuchsstoff aus autoklavierter Milch anzureichern. Nach 24-stündiger Dialyse wurde die eingegangene Außenflüssigkeit an Amberlite IRA 410 adsorbiert und das mit 0,5 m Ammoncarbonat-Lösung gewonnene Eluat nach Ansäuern auf pH = 2 der Wasser dampfdestillation unterworfen. Da im Destillat der größte Teil der Aktivität des Ausgangsmaterials enthalten war, dürfte der Wuchsstoff wahrscheinlich eine flüchtige organische Säure sein. Unter zahlreichen geprüften flüchtigen Säuren erwies sich nur Ameisensäure (in Form ihres Ca-Salzes getestet) als wirksam. Damit ist erstmals das niedrigste Glied der Fettsäuren als Wuchsstoff natürlich vorkommender Mikroorganismen bekannt geworden; bisher waren nur Essigsäure und verschiedene gesättigte und ungesättigte höhere Fettsäuren (und ihre Vorstufen) als Vertreter der Wuchsstoffe α -Liposäure und teilweise Biotin gefunden worden. (Nature [London] 179, 782 [1957]). — Mö. (Rd 762)

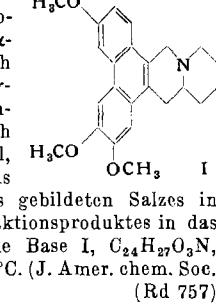
Den Nachweis von sog. Nervengasen durch Chemilumineszenz beschreibt J. Goldenson. Nervengase sind organische Phosphor-Verbindungen des Typs R(R'O)(PO)F oder (R₂N)(R'O)(PO)CN mit sehr reaktionsfähigen P-F- oder P-CN-Bindungen. Sie geben in Gegenwart von 5-Amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazindion (Luminol) und Na-Perborat eine blaugrüne Lumineszenz, die 0,5 γ noch leicht nachzuweisen erlaubt. Die Reaktion kann auch zu quantitativen Bestimmungen dienen. (Analytic. Chem. 29, 877 [1957]). — Ma. (Rd 723)

Eine neue Synthese für Tropan-Derivate haben Ch. Grundmann und G. Ottmann gefunden: Cycloheptatrien-carbonsäuren, die nach der Buchnerschen Reaktion ausgehend von Benzol und Diazoessigester hergestellt werden, lagern primäre aliphatische Amine unter Bildung von Tropan-Derivaten an. Wegen ihrer leichten Zugänglichkeit ist die β -Cycloheptatrien-carbonsäure als Ausgangsmaterial am geeignetsten. Sie liefert mit Methylamin in wässriger oder alkoholischer Lösung im Autoklaven bei ca. 120–130 °C mit 65–70 proz. Ausbeute den Äthylester des racem. Anhydroeckgonins. Anilin u. a. aromatische Amine sowie sek. aliphatische Amine, z. B. Dimethylamin, lagern sich nicht an, während mit Ammoniak und auch Hydrazin die analogen Tropan-Derivate in allerdings erheblich schlechterer Ausbeute entstehen. Auch die α - und die γ -Säure reagieren mit Methylamin zu racem. Anhydroeckgonin-äthylester. Die Spaltung des Esters in die optischen Antipoden ist schwierig. Lediglich mit Dibenzoyl- α -Weinsäure lässt sich das Salz des (–)-Anhydroeckgonin-äthylesters optisch rein isolieren. Beim Umkristallisieren trat wieder teilweise Racemisierung ein. (Liebigs Ann. Chem. 605, 24 [1957]). — Schm. (Rd 797)

¹⁾ Ann. Techn. Agric. I.N.R.A. 4, 121 [1955].

²⁾ 14. Internat. Milchkongr. Rom 1, Teil 2, 17 [1956].

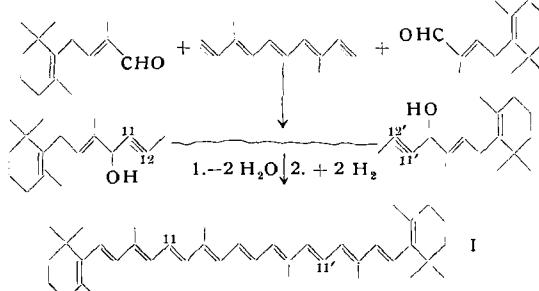
Die Synthese von \pm -Cryptopleurin, einem blasenziehend wirkenden Alkaloid eines neuen Strukturtyps, beschreiben C. K. Bradsher und H. Berger. Gleichzeitig wird hierdurch die für das Alkaloid angenommene Konstitution eines 2',3',6'-Trimethoxy-phenanthro[9',10',2,3]-chinolizidins (I) bestätigt. Synthese: 6-Nitro-veratrumaldehyd + Homoadianinsäure → 6-Nitro-3,4,4'-trimethoxy- α -phenylzimtsäure, Fp 185–186 °C, durch Reduktion und Diazotierung unter Pschorr-Cyclisierung → 2,3,6-Trimethoxy-phenanthren-(9)-carbonsäure, Fp 222 °C, durch Reduktion des Äthylesters zum Carbinol, Umsetzung des hieraus erhaltenen Bromids mit Pyridin-(2)-aldehyd, Cyclisierung des gebildeten Salzes in Polyphosphorsäure, Überführung des Reaktionsproduktes in das Chlorid und katalytische Hydrierung die Base I, C₂₄H₂₇O₃N, Fp 199–200 °C; Methojodid, Fp 272–274 °C. (J. Amer. chem. Soc. 79, 3287 [1957]). — Ma. (Rd 757)



Flavensomycin, ein neues Antibioticum, konnten R. Craveri und G. Giolitti aus der Kulturlösigkeit eines Stammes vom *Streptomyces tanasiensis*-Typ isolieren. Es besteht aus hellgelben, geruchlosen, tafelartigen Kristallen vom Fp 152 °C ± 2 °C, ist löslich in Wasser, niederen Alkoholen und Essigestern, Benzol, Pyridin, Aceton, Dioxan und Propylenglykol, unlöslich in Äther, Petroläther, Hexan, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Flavensomycin enthält Stickstoff, aber keinen Schwefel oder Halogen. Einige Reaktionen ähneln denen der Kohlenhydrate, nicht denen von Proteinen. Das Antibioticum hat fungicide und insekticide Wirkung; letztere ist 10 mal stärker als die von DDT. (Nature [London] 179, 1307 [1957]). — Wi. (Rd 783)

Einen Lockstoffanalysator (Odouranalyser) für Insekten zur qualitativen und quantitativen Auswertung weiblicher Lockstoffe (Sex attractants) beschreiben B. Flaschenträger, E. S. Amin und H. J. Jarczyk. Die Apparatur besteht im wesentlichen aus zwei Weinflaschen; einer Flasche ist der Boden abgesprengt und glatt geschliffen, bei der zweiten Flasche wird der Boden glatt geschliffen und mit einer 1 cm großen Bohrung versehen. Beide Flaschen werden luftdicht zusammengesetzt. Werden in die Flasche ohne Boden eine bestimmte Anzahl Männchen eingesetzt und wird nun durch einen Glaskolben, der die Weibchen enthält und der mit der zweiten Flasche verbunden ist, ein schwacher Luftstrom gesaugt, dann kriechen Männchen je nach ihrer Aktivität und nach der Stärke der Anlockung (Duftkonzentration) durch die Bohrung in die zweite Flasche (Testflasche). Je nach Zahl der nach einiger Zeit in der Testflasche vorhandenen Männchen, lässt sich die Menge des Lockstoffes in Prozenten (übergekrochener Männchen) ausdrücken. Die chemische Natur des Lockstoffes kann durch Vorschalten von Waschflaschen mit entspr. Reagentien (Säuren, Basen, Redox-Mittel usw.) ermittelt oder auch begrenzt werden. (Mikrochim. Acta [Wien] 1957, 385). — Gä. (Rd 808)

Die Synthese des 11,11'-Di-cis- β -carotins (I) beschreiben O. Isler, L. H. Choppard-dit-Jean, M. Montavon, R. Rüegg und P. Zeller. Aufbauschema: C₁₄ + C₁₂ + C₁₄ = C₄₀. Das Mittelstück, C₁₂, 3,8-Dimethyl-decaatrien-(3,5,7)-diin-(1,9) wird (als Dilithium-Verbindung) beidseitig mit dem β -C₁₄-Aldehyd kondensiert zum C₄₀-Diol, das (mit konz. HBr) zweifach dehydratiert wird zum 1,12-11',12'-Bis-dehydro- β -carotin (gelbe Nadeln, Fp 98 °C). Letzteres wird mit Lindlar-Katalysator partial-hydriert zu I (braunrote Blättchen, Fp 154 °C):



I entfaltet etwa 1/3 der Vitamin A-Aktivität des all-trans- β -Carotins, es steht zum all-trans- β -Carotin strukturell im gleichen Verhältnis wie das neo- β -Retinen zum Retinen (oder all-trans-Vitamin A-aldehyd). (Helv. chim. Acta 40, 1256 [1957]). — Gä. (Rd 803)