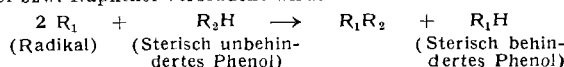


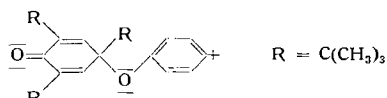
Raumnetzstruktur bei der Millonschen Base und deren Salzen vorhanden. Von gleicher Konstitution sind Verbindungen aus Quecksilber(II)-salzen und anderen Aminen wie Hydrazin, Piperidin, Äthylendiamin u. a. Die Stabilität der Hg-N-Bindung in diesen Hg-N-Verbindungen steigt mit wachsender Basenstärke des Amins. Merkurisierte Amide enthalten infolge ihrer N-H-Acidität im Unterschied zu merkuriierten Aminen dreibindige Stickstoffatome, z. B. Quecksilber(II)-acetamid, -phthalimid, -succinimid,  $\text{HgNSO}_3\text{K}$ ,  $\text{Hg}(\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2)_2$  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 Thio-phenolen* (vorgetr. von K. Ley).

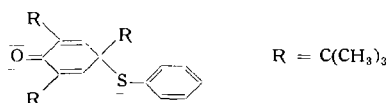
Alle bisher dargestellten Sauerstoff-Radikale reagieren mit Phenolen und Naphtholen unter Entfärbung der farbigen Radikallösungen, wobei, wie für eine Titration, auf zwei Radikale ein Phenol bzw. Naphthol verbraucht wird:



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  $\alpha$ -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 Basissgitter 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 Atom-schicht, wodurch die spontane Magnetisierung fast diskontinuierlich wächst.

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

Es wurde die chemische Zusammensetzung und der Schmelzpunkt einer sehr großen Zahl von W-Siliciden bestimmt, die durch Schmelzen 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  $\text{WSi}_2$  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  $^{13}\text{C}$  dargestellt. Das neue Element, Ordnungszahl 102, Massenzahl 253, ist ein  $\alpha$ -Strahler mit der Halbwertszeit von 10–12 min. Alle physikalisch-chemischen Reaktionen zur Identifizierung mußten daher in wenigen Minuten ausgeführt werden. Ein  $^{244}\text{Cm}$ -Film (auf Al-Folie) wurde mit  $^{13}\text{C}^{4+}$  beschossen, das gebildete Zwischenelement verliert 4 (oder 6?) Neutronen, es entsteht Nobelium. Dieses wurde in dünnen organischen Folien aufgefangen, letztere auf Pt-Bleichen mit Aceton weggelöst und der Rückstand (!) mit dem Zählrohr geprüft. Die chemische Analyse verlief über Chromatographie an Zeo-Karb-Säulen und Elution mit  $\alpha$ -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  $(\text{Ba}, \text{Pb}) \text{O} \cdot 2 \text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (Ba: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°, 2 V (gemessen) 52  $\pm$  1°; optische Orientierung X = c, Y = b, Z = a. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 245, 89 [1957]). —Ma. (Rd 756)

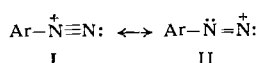
**Eine Übersicht über die Gewinnung reiner Uran-Verbindungen** aus den Erzen gibt **H. Ley**. Die mittlere Massenhäufigkeit des U (es ist rd. 1000 mal häufiger als Au) ist etwa 4 g/t (etwa wie Blei). Die rentable Ausbeutungsgrenze liegt heute bei 0,01 % und weniger. Entsprechend dem Stand der Technik lassen sich aus 1 kg U rd. 7·10<sup>4</sup> kWh elektrischer Energie erwarten. Zur Anreicherung des Metalls wird i. allgem. chemische Auslaugung (mit  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 Gesamtab absorptionsquerschnitt des U um 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> vergrößern. (Chemie-Ing.-Techn. 29, 460 [1957]). —Gä. (Rd 792)

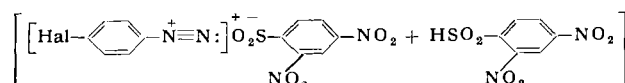
**Die Abtrennung von Mikrogramm-Mengen Osmium und Ruthenium** von anderen Elementen und auch von organischen Stoffen ist durch Destillation aus saurer, oxydierender Lösung möglich. **W. Geilmann und R. Neeb** haben die in diesem Bereich in Frage kommenden Fehlermöglichkeiten eingehend überprüft und geben eine Arbeitsvorschrift für die Destillation von Osmium und/oder Ruthenium aus schwefelsaurer bzw. perchlorsaurer, chromsäurehaltiger 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 salzsaurer Lösung der Hexachlor-Verbindungen beider Elemente nach Zugabe von Diphenylthioharnstoff mit  $\text{CHCl}_3$  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-Diphenylthiosemicarbazid oder o,o'-Ditolylthioharnstoff bestimmt. Liegt umgekehrt wenig Os neben viel Ru vor, so kann man aus der 0,1–0,3 n salzsaurer Lösung der Hexachloro-Komplexe beider Metalle das Os mit  $\text{CHCl}_3$  nach Zugabe von Tetraphenylarsoniumchlorid extrahieren. Das Ru wird im wässrigen Rückstand der Extraktion bestimmt. Aus den erhaltenen  $\text{CHCl}_3$ -Extrakten werden die jeweils abgetrennten Metalle durch Destillation als Tetroxyde von den organischen Bestandteilen befreit und anschließend nach Verfahren, die von den Verff. 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. (Analyt. Chem. 29, 1044 [1957]). — Bd. (Rd 775)

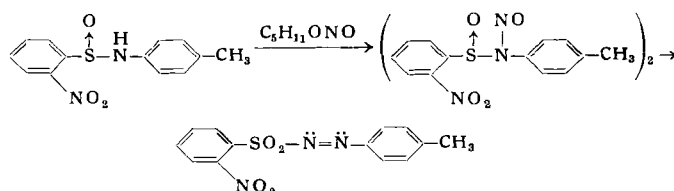
**Über die Isomerie zwischen Diazosulfonen und Diazonium-sulfonaten** berichten *H. Meerwein, G. Dittmar, G. Kaufmann und R. Raue*. Aromatische Diazo-Verbindungen treten in den isomeren Grenzformen I und II auf.



In Lösungen bestehen Gleichgewichte, im festen Zustand kann es jedoch keine echte Isomerie zwischen den beiden Formen geben. Will man echte Diazoniumsulfonate 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 Diazoniumstickstoffatoms 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 Diazoniumsulfonaten sein. In der Umsetzung von 2,4-Dinitrobenzol-diazoniumsalzen mit  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{SO}_2$  in 80proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 Diazoniumsulfonat:

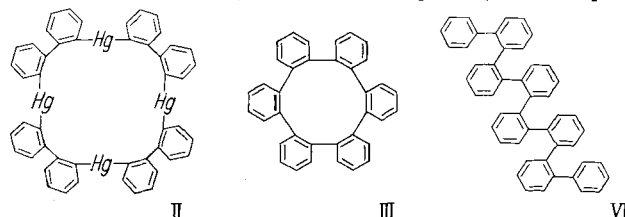


Diese Verbindungen verhalten sich wie echte Diazoniumsalze. Der entsprechende Abkömmling des p-Toluol-diazonium-Ions ist so stark wasserlöslich, daß er durch die obige Umsetzung nicht ausgefällt wird. Versucht man aus den Additionsverbindungen das neutrale Diazoniumsulfonat zu gewinnen, indem man neben Ba-Sulfonat 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 Sulfonat aus. Bezüglich ihrer Konstitution wird angenommen, daß die zweite Molekel 2,4-Dinitro-benzolsulfinsäure über eine Wasserstoff-Brücke mit dem Sulfonat-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  $\text{HgCl}_2$  Diphenylenquecksilber, das als Tetrameres II vorliegt, gehen die bei Einwirkung von  $\text{Me}^{2+}$ -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),  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}$ , Fp 335 °; Octaphenylen (IV),  $\text{C}_{48}\text{H}_{32}$ , Fp 425 °; o-Sexiphenyl (V),  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}$ , Fp 217 °; o-Octiphenyl (VI),  $\text{C}_{48}\text{H}_{34}$ , Fp 320 °. Im einzelnen gaben die Umsetzungen von I mit  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  bzw.  $\text{NiCl}_2$  in



Äther Kohlenwasserstoff-Gemische folgender Zusammensetzung: I +  $\text{FeCl}_2$ : IV, V, VI, Diphenyl (VII), o-Quaterphenyl (VIII); I +  $\text{CoCl}_2$ : III, IV, V, VII, VIII, Tetraphenylen (IX); I +  $\text{NiCl}_2$ : VII, IX. (Chem. Ber. 90, 875 [1957]; vgl. auch diese Ztschr. 69, 245 [1957]). — Ma. (Rd 755)

**Über isotaktische und Stereoblockpolymere des Propylens** berichten *G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi und G. Moraglio*. Bei der Polymerisation des Propylens 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 Heißeextraktion mit einer Serie selektiver Lösungsmittel. Die prozentualen Anteile an den verschiedenen dabei extrahierten Polymerentypen hängen in erster Linie von den bei der Polymerisation verwendeten Katalysatoren ab. Feste kristalline Katalysatoren, wie  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{VCl}_3$  liefern vorwiegend isotaktische Polypropylene, während andere, vor allem flüssige Katalysatoren, wie  $\text{TiCl}_4$  oder  $\text{VOCl}_3$ , neben isotaktischen Anteilen auch bedeutende Mengen an niedrigkristallinen oder amorphen Polypropylenen ergeben. Eine für diese Art der Auftrennung geeignete Lösungsmittelsreihe ist etwa: Aceton-Äther-Pentan-Hexan-Heptan-Äthylhexan-Oktan. 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 Polymerketten verdanken. Die in hoher Menge anfallenden niedrigkristallinen Polymeren wurden als „Stereoblockpolymere“ bezeichnet, weil sich in ihren linearen Polymerketten mehr oder weniger lange isotaktische Segmente mit sterisch ungeordneten Kettenabschnitten abwechseln. Polymere mit sterisch völlig ungeordneten 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 Polymerketten 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 Dicarbonsäure-chlorid mit 2 Moll.  $\alpha,\omega$ -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, wodurch die Tropfgeschwindigkeit von der Höhe des Flüssigkeitsspiegels 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  $\text{LiAlH}_4$  zu den entspr. Diäminen reduziert (Ausbeute 70–85 %), die als N,N'-Ditosyl-Verbindungen charakterisiert wurden. (Liebigs Ann. Chem. 607, 59 [1957]). — G.ä. (Rd 809)

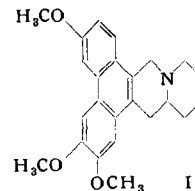
**NaNH<sub>2</sub>-sied. Piperidin als vielseitiges Reagens in der aromatischen Chemie** empfehlen T. K. Brotherton und J. F. Bunnett. Es führt aromatische Halogenide, Sulfone, Sulfonsäuren, Arsonsäuren in Arylpiperidine über, spaltet Diaryl- und Alkylaryläther und -sulfide und katalysiert die Trimerisierung 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 Benzoesäure werden nicht angegriffen); Diphenyläther → Phenol, 92 %, und N-Phenylpiperidin, 86 %; Anisol → Phenol, 82 %, und N-Methylpiperidin, 27 %; Phenetol → Phenol, 97 %; n-Butylphenyläther → Phenol, 66 %, und N-Phenylpiperidin, 9 % (23 % Ausgangsmaterial); Benzylphenyläther → Phenol, 90 %, und ein basisches Produkt (die Reaktion erscheint als allgemeine Methode zur Überführung von Alkylaryläthern 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 Piperidin-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 hatten<sup>1)</sup> und die Muttersubstanz des dies verursachenden Wuchsstoffs mit Lactose identifizieren konnten<sup>2)</sup>, gelang es ihnen jetzt, diesen Wuchsstoff aus autoklavierter Milch anzureichern. Nach 24-stündiger Dialyse wurde die eingeeingte Außenflüssigkeit an Amberlit IRA 410 adsorbiert und das mit 0,5 m Ammoncarbonatlösung gewonnene Eluat nach Ansäuern auf p<sub>H</sub> = 2 der Wasserdampfdistillation 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 niederste 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-Liponsäure 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 Phosphorverbindungen des Typs R(R'O)(PO)F oder (R<sub>2</sub>N)(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 65–70proz. Ausbeute den Äthylester des racem. Anhydroekgonins. 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. Anhydroekgonin-äthylester. Die Spaltung des Esters in die optischen Antipoden ist schwierig. Lediglich mit Dibenzoyl-D-Weinsäure läßt sich das Salz des (–)-Anhydroekgonin-äthylesters optisch rein isolieren. Beim Umkristallisieren trat wieder teilweise Racemisierung ein. (Liebigs Ann. Chem. 605, 24 [1957]). —Schm. (Rd 797)

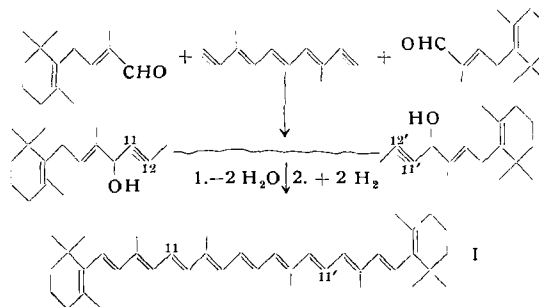
**Die Synthese von ±-Cryptopleurin, einem blasenziehend wirkenden Alkaloid eines neuen Strukturtyps**, beschreiben C. K. Bradsher und H. Berger. Gleichzeitig wird hierdurch die für das Alkaloid angenommene Konstitution eines 2'.3'.6'-Trimethoxy-phenanthro[9'.10'.2.3]-chinolizidins (I) bestätigt. Synthese: 6-Nitro-veratrumaldehyd + Homoisäure → 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, C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N, Fp 199–200 °C; Methojodid, Fp 272–274 °C. (J. Amer. chem. Soc. 79, 3287 [1957]). —Ma. (Rd 757)



**Flavensomycin, ein neues Antibiotikum**, konnten R. Craveri und G. Giolitti aus der Kulturflüssigkeit eines Stammes vom *Streptomyces tanaschiensis*-Typ isolieren. Es besteht aus hellgelben, geruchlosen, tafelförmigen 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 Antibiotikum hat fungicide und insekticide Wirkung; letztere ist 10mal 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 (übergekreochener 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: C<sub>14</sub> + C<sub>12</sub> + C<sub>14</sub> = C<sub>40</sub>. Das Mittelstück, C<sub>12</sub>, 3,8-Dimethyl-decatrien-(3.5.7)-diin-(1.9) wird (als Dilithium-Verbindung) beidseitig mit dem β-C<sub>14</sub>-Aldehyd kondensiert zum C<sub>40</sub>-Diol, das (mit konz. HBr) zweifach dehydratisiert 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-b-Retinon zum Retinen (oder all-trans-Vitamin A-aldehyd). (Helv. chim. Acta 40, 1256 [1957]). —Gä. (Rd 803)

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

<sup>2)</sup> 14. Internat. Milchkongr. Rom 7, Teil 2, 17 [1956].