

Der säureanaloge Charakter von Metallfluoriden in flüssigem Fluorwasserstoff als Lösungsmittel wurde von A. F. Clifford, H. C. Beachell und W. M. Jack qualitativ geprüft. Wegen der stark sauren Eigenschaften des Lösungsmittels ist die Zahl der Substanzen, die als Säuren reagieren können, erwartungsgemäß klein. Die Fluoride verschiedener Elemente konnten auf Grund unterschiedlicher Reaktionsfähigkeit ihrer Lösungen in flüssigem Fluorwasserstoff in Gruppen eingeteilt werden. Der saure Charakter nimmt mit zunehmender Gruppennummer ab. 1. (CoF_3 wird gelöst): Sb(V); 2. (Cr und Mn werden gelöst): B(III), As(V); 3. (Mg wird gelöst oder Reaktion mit CoF_2 , CuF_2 , AgF_2): V(V), Mo(VI), W(VI), Re(VI), Sn(IV), P(V); 4. (Salzbildung mit AgF): Nb(V), Ta(V), Ge(IV), Te(VI), J(V); 5. (sehr schwach, Lösungen unbeständig): Ti(IV), Si(IV), Se(IV); 6. (amphoter): Be(II), Cr(III), Al(III), Sb(III); 7. (neutral): C, N, O, S(VI), F, Cl(III); 8. (lösliche starke Basen): Alkali- und Erdalkalifluoride, Ag(I), Tl(I). — Nicht amphoter sind Zn(II), Fe(III) und Co(III). — In zwei weiteren Veröffentlichungen zum gleichen Thema wird die Darstellung und Zusammensetzung von Ag(I)-, Alkali- und Erdalkalisalzen der Fluorokomplexe von P(V), As(V), Ge(IV), Te(VI), J(V), Se(IV), die aus wasserfreiem flüssigem Fluorwasserstoff erhalten wurden, beschrieben. Die Versuchsdaten legen die Annahme nahe, daß die Salze des GeF_4 , TeF_6 , JF_5 und SeF_4 mehr oder weniger solvolytisch sind, und zwar nimmt die Solvolysen in der angegebenen Reihenfolge zu. Ferner wurde ein neues Bifluorid BaHF_3 erhalten (A. F. Clifford und A. G. Morris). Auch wasserfreies AgBF_4 wurde erstmalig hergestellt (A. F. Clifford und S. Konpricha). (J. inorg. nucl. Chem. 5, 57, 71, 76 [1957]). —Bd. (Rd 23)

Ein Verfahren zur coulometrischen Bestimmung von Plutonium wurde von W. N. Carson jr., J. M. Vanderwater und H. S. Gile angegeben. Durch Erhitzen mit Perchlorsäure wird Pu zu Pu(VI) oxydiert. Als Titrationsflüssigkeit dient eine schwach schwefelsaure Fe(III)-sulfat-Lösung hoher Fe(III)-Konzentration, in der mit einer Stromausbeute von 100 % durch elektrolytische Reduktion eine kleine gemessene Menge Fe(II) hergestellt wird. Fe(II) reduziert Pu(VI) zu Pu(IV). Der Titrationsendpunkt wird durch fortlaufende Messung des Potentials zwischen zwei kleinen Drähten aus gleichartigem Material gefunden, die durch Anlegen einer geringen Spannung, entsprechend einer Stromstärke von 0,1 μA polarisiert sind. Die Zahl der möglichen Störungen ist gering. Von der Mehrzahl der störenden Elemente läßt sich Pu durch eine Fluorid-Fällung mit La als Spurenfänger abtrennen. Die Oxydation und die Titration der Probe wird in einer besonderen Apparatur vorgenommen, die dem Arbeiten mit radioaktiven Substanzen unter Luftabschluß angepaßt ist. Es können Mengen von 3 μg bis 10 mg Pu titriert werden. Die Genauigkeit des Verfahrens wird mit etwa 5 % bei Mengen von 3 μg bzw. mit etwa 1 % bei Mengen von etwa 1 mg angegeben. (Analytic. Chem. 29, 1417 [1957]). —Bd. (Rd 24)

Eine einfache Anordnung zur Herstellung nahezu linearer Konzentrationsgradienten zwischen zwei Flüssigkeiten beschreibt D. B. Wetlaufer. Zwei Erlenmeyerkolben — der eine umgekehrt stehend — mit zweifach durchbohrtem Stopfen, werden mit einer Mischkammer, die magnetische Rührung besitzt, verbunden. Beide Erlenmeyerkolben tragen Lufteinlaßrohre. Die zu mischenden Flüssigkeiten aus den beiden Kolben strömen auf Grund der Schwerkraft in die Mischkammer. Geringe Höhendifferenzen zwischen den beiden Kolben bewirken nur kleine Veränderungen der Linearität der Konzentrationsgradienten, dagegen wird naturgemäß die Auslaufgeschwindigkeit aus der Mischkammer beträchtlich beeinflußt. Sind die Dichteunterschiede zwischen beiden Flüssigkeiten groß, dann ergeben sich größere Abweichungen der Konzentrationsgradienten vom idealen (linearen) Verhalten. Diese lassen sich durch Anwendung äußerer Drucke auf die beiden Luftzuführrohre (Drucke bis $\sim 1/3$ atm) vermeiden. Die dadurch ansteigende Auslaufgeschwindigkeit kann durch Einschalten eines Widerstandselementes hinter die Mischkammer reguliert werden. (Nature [London] 180, 1122 [1957]). —Gä. (Rd 5)

Die Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasser an Kobalt- und Ruthenium-Katalysatoren untersuchten H. Köbel und E. Vorwerk. Mit Kobalt als Festbettkatalysator entstehen extrem geringe Mengen Methan; Ruthenium gibt als Festbettkatalysator bei Normaldruck und Gasphasenreaktion in hohem Maße die Wassergasreaktion, dagegen werden in flüssiger Phase und bei ca. 100 atm fast ausschließlich hochschmelzende Paraffine erhalten. Als Flüssigphase eignet sich eine Suspension des Katalysators in Wasser. (Erdöl u. Kohle 10, 738 [1957]). —Ost. (Rd 21)

1-Thianaphthalinium-perchlorat wurde von A. Lüttringhaus und N. Engelhard dargestellt. Sie reduzierten 1-Thiochromanon-(4 mit LiAlH_4 zum Thiochromanol, das beim Erhitzen mit P_2O_5 im Vakuum das naphthalin-artig riechende 1-Thiochromen (I) liefert. In absolutem Äther gibt I mit Sulfurylchlorid einen gelben Niederschlag, der an der Luft schnell unter HCl-Abspaltung in eine rote



(I)



(II) ClO_4^-

Schmiere übergeht. Beim raschen Eintragen des Niederschlages in 70proz. Perchlorsäure wurde jedoch am anderen Tage beim Versetzen mit Äther ein kristalliner Niederschlag erhalten. Umkristallisieren aus Eisessig ergab grünstichige, hellgelbe Nadeln, deren Analysendaten dem Thionaphthalinium-perchlorat (II) entsprachen. (Naturwissenschaften 44, 584 [1957]). —Ost. (Rd 22)

Über die Copolymerisation des Äthylens mit Propylen berichteten G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori und G. Pajaro. Mit besonderen Katalysator-Systemen ist es ihnen gelungen, sehr hochmolekulare, lineare, amorphe, von Homöopolymeren freie Copolymere des Äthylens mit aliphatischen α -Olefinen herzustellen. Geeignete Katalysator-Systeme wurden unter denen ausgewählt, die sowohl das Äthylen als auch die α -Olefine polymerisieren und die bei der Polymerisation der α -Olefine vorwiegend ataktische Produkte liefern. Man polymerisierte unter kontinuierlichem Umföhren eines Monomeren-Gemisches konstanter Zusammensetzung mit sehr hoher Raumgeschwindigkeit. Mit Katalysatoren, die z. B. durch Einwirkung von Aluminiumtriäthyl auf Vanadylchlorid erhalten wurden, bekommt man tatsächlich praktisch homöopolymerenfreie Copolymere: Die Fraktionierung der Copolymerisationsprodukte durch Extraktion mit Lösungsmitteln und der Vergleich mit der Lösungsmittelfraktionierung der unter gleichartigen Bedingungen hergestellten Homöopolymeren zeigt, daß die Copolymeren Äthylen-Propylen, im Gegensatz zu den Homöopolymeren enthaltenden Mischungen, mit siedendem *n*-Heptan vollständig extrahierbar sind. Auf Grund von Röntgenstrahl-Untersuchungen ergibt sich, daß die Copolymeren völlig amorph sind und daß das Absorptionsmaximum des Amorphen gegenüber dem der Homöopolymere enthaltenden Produkte verschoben erscheint. IR-Messungen ergaben wesentliche Unterschiede im Absorptionsspektrum der Copolymeren im Vergleich zu dem der entspr. Homöopolymere und beweisen das Vorliegen von kurzen Methylen-Sequenzen in der Kette. Völlig verschieden sind die mechanischen Eigenschaften, die im Falle der beschriebenen Copolymeren viscoelastische Eigenschaften zeigen, die denen eines guten, nicht vulkanisierten Elastomeren entsprechen. Analysenmethoden wurden beschrieben, die zur Bestimmung der Zusammensetzung des Copolymerisats und dessen Fraktionen ausgearbeitet wurden: Eine radiochemische Methode beruht auf der Verwendung von ^{14}C -markiertem Äthylen, und eine IR-Methode misst die Intensität der Absorption bei 7,25 μ . Es wird gezeigt, daß im allgem. die Zusammensetzung dieser Copolymerisationsprodukte, bei Gleichheit anderer Faktoren, unabhängig ist von der Katalysator-Konzentration, von der Polymerisationsdauer, vom Zeitraum zwischen der Herstellung des Katalysators und seiner Verwendung sowie vom Mol-Verhältnis Aluminiumtriäthyl-Vanadylchlorid, das bei der Bereitung des Katalysators angewandt wurde. (Chim. e Ind. [Milano] 39, 733 [1957]). —D'A. (Rd 27)

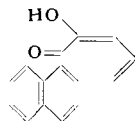
Copolymerisation von Äthylen und Propylen mit Katalysatoren auf Basis Aluminiumtriäthyl/Vanadylchlorid. G. Mazzanti, A. Valvassori und G. Pajaro haben den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Monomergemisches und der der gebildeten Copolymeren bestimmt und Diagramme konstruiert, in denen der Molanteil des Äthylens im Copolymeren bei Variation des Molenbruchs an gelöstem Propylen in der Gesamtmenge an gelösten Monomeren wiedergegeben ist. Die Ergebnisse wurden mittels der Copolymerisationsbeziehung von Lewis und Mayo ausgewertet, und unter Anwendung verschiedener Auflösungsmethoden wurden die Reaktivitätsverhältnisse der beiden Monomeren berechnet. Sie ergaben sich als: $r_{\text{C}_2\text{H}_4} = 17,95$; $r_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,065$. Der von ihnen bestimmte Wert des Produktes der Reaktivitätsverhältnisse liegt sehr nahe bei eins, und dies in Übereinstimmung mit der von Flory ermittelten Tatsache, daß bei den Copolymerisationen mit ionischem Mechanismus dieses Produkt fast stets viel näher bei eins liegt als im Falle derjenigen mit radikalischem Mechanismus. Daß das Reaktivitätsverhältnis des Propylens sehr viel niedriger ist als das des Äthylens, steht infolge der Gegenwart

einer nucleophilen Methyl-Seitengruppe mit dem, was man für eine Copolymerisation mit anionischem Reaktionsmechanismus voraussehen kann, im Einklang. (Chim. e Ind. [Milano] 39, 743 [1957]). —D'A. (Rd 26)

Die Copolymerisation Äthylen-Propylen mit Katalysatoren, die durch Einwirkung von Aluminiumtriethyl auf Vanadiumtetrachlorid erhalten wurden, ergab bei kontinuierlicher Reaktionsführung Äthylen-Propylen-Copolymere mit hohem Molekulargewicht und frei von Homöopolymeren (G. Mazzanti, A. Valvassori und G. Pajaro). Es sind amorphe Produkte, die ein charakteristisches IR-Spektrum und eine von einer Mischung von Homöopolymeren mit Copolymeren verschiedene Löslichkeit besitzen. Ihre Zusammensetzung hängt nicht von der Katalysatorkonzentration, von der Zeit der Alterung des Katalysators und vom angewandten Molverhältnis Aluminiumtriethyl-Vanadintetrachlorid ab. Die Zusammensetzung wird hingegen von der Zusammensetzung des Monomeren-Gemisches erheblich beeinflusst. Wurde die Zusammensetzung des Monomeren-Gemisches von 5 bis 65 Mol% Äthylen variiert, so wurden Copolymere mit einem Äthylen-Gehalt zwischen 10 und 80 Mol% erhalten. Unter Bezugnahme auf die Molenbrüche der Monomeren in der flüssigen Phase wurden die folgenden Werte für die Reaktivitätsverhältnisse ermittelt: $r_{C_2H_4} = 7,08$; $r_{C_3H_6} = 0,088$. (Chim. e Ind. [Milano] 39, 825 [1957]). —D'A. (Rd 25)

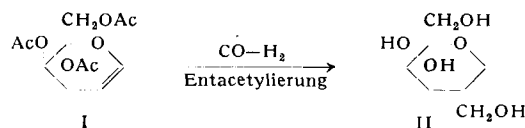
Die Synthese des Meteloidins (6.7-Dihydroxytropin-3-tiglylsäure-ester) gelang erstmalig K. Zeile und A. Heusner. Sie fanden, daß in der Tropan-Reihe cis-ständige Hydroxyl-Gruppen sich in Form eines cyclischen Carbonates schützen lassen. Derartige Cyclocarbonate lassen sich durch Erhitzen ihrer Hydrochloride in wäßriger Lösung wieder verseifen, ohne daß hierbei andere Ester-Gruppen angegriffen werden. Mit dieser Methode gelang es, Teloidin (6.7-Dihydroxytropin) in Meteloidin überzuführen. (Z. Naturforsch. 12b, 661 [1957]). —Ost. (Rd 927)

Ein Tropolon mit ankondensiertem Naphthalin-Kern haben W. Treibs und G. Herdmann dargestellt. Aus β -Naphthaldehyd wurde 1.2-Naphth-(α,β)-cycloheptenon(3), (I) dargestellt, das weiter auf



2 Wegen in das „1.2-Naphthtropolon“ (II) überführt wurde. Es gelang einmal, I in das Isonitrosoketon zu überführen, das sich in siedendem Dekalin mit Schwefel zu II dehydrieren ließ. Ferner gelang es auch, das Keton I mit SeO_2 direkt in II zu überführen. Die Verbindung ist sehr beständig, sublimiert leicht und gibt mit $FeCl_3$ eine charakteristische rote Färbung, die sich mit Chloroform ausschütteln läßt. (Liebigs Ann. Chem. 609, 70 [1957]). —Ost. (Rd 928)

Die Synthese eines neuen C₇-Zuckers durch Oxo-Reaktion gelang A. Rosenthal und D. Read. Durch Umsetzung von 3.4.6-Tri-O-acetyl-D-galaktal (I) mit $CO-H_2$ in Äthylorthoformiat-Benzol in Gegenwart von $Co_2(CO)_8$ als Katalysator unter Druck bei 130 bis 140 °C, Reinigung durch Chromatographie an Al_2O_3 und Verseifung wurde ein kristallisierter C₇-Zucker, $C_7H_{14}O_5$, Fp 158,5 bis 159,5 °C, $[\alpha]_D^{25} 37,6^\circ$ (Wasser) erhalten (II). Auf Grund der Perjodsäure-Oxydation und des kernmagnetischen Resonanzspektrums

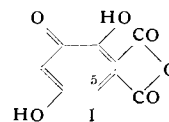


kommt dem neuen Zucker sehr wahrscheinlich Konstitution II zu. II-Benzoat, $C_{35}H_{30}O_9$, Fp 106—107 °C; II-p-Nitrobenzoat, $C_{35}H_{26}O_{17}N_4$, Fp 205—206 °C. (Canad. J. Chem. 35, 788 [1957]). —Ma. (Rd 915)

Starke Adsorption von Yttrium (^{90}Y) durch Bakterien wurde von Bernh. Schmidt und H. Dobberstein beobachtet. So verblieben in *Escherichia coli*, *Micrococcus pyogenes*, *Diplococcus pneumoniae* und *Bacillus mesentericus*, die in Spezialnährböden mit $^{90}YCl_3$ von der Anfangsaktivität 1 mC/40 cm³ gezüchtet worden waren, nach 6maligem Waschen mit n/2 salzsaurer NaCl-Lösung noch Aktivitäten von 200, 200, 250 bzw. 450 Imp/min/mg Trockensubstanz. Nach Fraktionierung der Bakterien zeigte sich die Aktivität in der Zellwand-Fraktion. Da offenbar recht hohe Aktivitäten (> 20 mC/cm³) von den Bakterien getragen werden, wird vorgeschla-

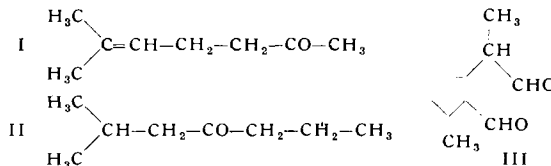
gen, ^{90}Y zur hochaktiven Markierung von Bakterien heranzuziehen; vielleicht besteht auch die Möglichkeit, Bakterien zur Reinigung radioaktiver Abwässer zu verwenden. (Naturwissenschaften 44, 495 [1957]). —Mö. (Rd 2)

Über Isolierung und Konstitution von Stipitonsäure, einem neuen Schimmelpilz-Tropolon und Analogen der Puberulonsäure berichtet W. Segal. Die Säure (I), $C_9H_4O_4$, Fp 237—237,5 °C (Zers.), gelbe Kristalle, wurde aus der Kulturflüssigkeit von *P. stipitatum* Thom isoliert. Zwischen I und Stipitonsäure besteht die



gleiche Beziehung wie zwischen Puberulonsäure und Puberulonsäure. I gibt bei der Hydrolyse Stipitonsäure, mit o-Phenylendiamin ein Kondensationsprodukt und kuppelt in alkalischer Lösung mit diazotiertem p-Toluidin (freie 5-Stellung). Das IR-Spektrum spricht für eine Anhydrid-Gruppierung. Hieraus ergibt sich für I die angegebene Konstitution. (Chem. and Ind. 1957, 1040). —Ma. (Rd 916)

Über Gifte der Ameisen, bes. aber über Extrakte von *Tapinoma nigerrimum* Nyl. berichten R. Trave und M. Pavan. *T. nigerrimum* speichert in einer im Hinterleib gelegenen Blase ein helles, öliges und stark duftendes Sekret, das leichter als Wasser ist und zum großen Teil sich an der Luft verflüchtigt; dabei hinterläßt es eine farblose, zähe Flüssigkeit. Zur näheren Untersuchung dieses Blaseninhaltsstoffes wurden 7 kg Ameisen mit Äthyläther extrahiert. Man erhielt 20,5 g Öl, das durch Destillation bei 16 mm in vier Fraktionen aufgeteilt werden konnte. Alle Fraktionen gaben eine positive Carbonyl-Reaktion. Besonders in den ersten beiden Fraktionen (Kp_{16} : 55—56 und 56—57 °C) fand man neben Spuren von noch drei unbekannten Ketonen in der Hauptsache I und II; aus



dem höher siedenden Rückstand konnte der aliphatische Dialdehyd III isoliert werden. III dimerisiert sich sehr leicht zu einem zähen Öl, so daß ein damit besprengter Angreifer schnell bewegungsunfähig wird. Die Ketone I und II sorgen dann noch für den raschen Tod der Beute. (Chim. e Ind. [Milano] 38, 1015 [1956]). —S. (Rd 29)

Antikörper sind durch antigenspezifische Polymere isolierbar. L. Gyenes und Mitarbeiter stellten unlösliche Polymere dar, indem sie eine Anzahl löslicher Antigene über Azo-Bindungen an Polystyrol banden. Fällende und nicht fällende Antikörper konnten an diese austauscher-ähnlichen Harze angelagert werden, wie immunologische Methoden und die elektrophoretische Analyse zeigten. Fällende Antikörper ließen sich unter Dissoziation in saurer Lösung oder mit einem Überschuß an Antigen wieder auswaschen. Die im letzteren Falle gebildeten Antigen-Antikörper-Komplexe wurden in der Ultrazentrifuge analysiert. (Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1957). —Se. (Rd 933)

„Aktives“ Selenomethionin, Se-Adenosyl-selenomethionin, wurde von S. H. Mudd und G. L. Cantoni als kristallisiertes (reines?) Tri-Reineckat isoliert, und zwar aus Ansätzen des Methionin-aktivierenden Enzym-Systems aus Kaninchenleber bzw. Hefe, das Selenomethionin an Stelle von Methionin enthielt. Das daraus hergestellte Sulfat vermochte seine Methyl-Gruppe zu 75 % auf Guanidinessigsäure in Gegenwart von Kreatin-Methyl-Pherase aus Schweineleber zu übertragen (aktives Methionin wirkte quantitativ). Selenomethionin ist also nicht nur in der Lage, Methionin als Baustein des Bakterien-Proteins selbst funktions-mäßig fast vollständig zu ersetzen¹⁾, sondern auch — bei höheren Tieren — eine weitere, nicht minder wesentliche Funktion dieser Aminosäure zu übernehmen, nämlich in aktivierter Form als Methyl-Donator zu dienen. Im Hinblick auf die kürzliche Entdeckung von K. Schwarz und C. M. Foltz²⁾ über die Notwendigkeit des Selen als Spuren-Element bei höheren Tieren, bzw. den Selen-Gehalt ihres anti-nekrogenen Faktors α 3, dürften Untersuchungen über Se-Aminosäuren, zu denen vielleicht der neue Faktor gehören könnte, von ganz erheblicher Bedeutung sein. (Nature [London] 180, 1052 [1957]). —Mö. (Rd 4)

¹⁾ S. diese Ztschr. 69, 310 [1957].

²⁾ Ebenda 69, 744 [1957].