

[VB 10]

[VB 17]

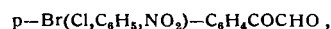
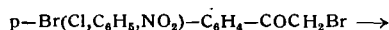
hält einmal alle in Frage kommenden Ionen beim Alkalisieren in Lösung, zum anderen bildet sie bei Anwesenheit von H_2O_2 mit Eisen einen farbigen Komplex, der zur Bestimmung dient. Z. B. gibt man bei einem 0,05 g der Einwaage entsprechenden Anteil der Probelösung, die 1–2,5 mg Fe enthält, 10 ml einer 0,1 m Lösung des Di-Natriumsalzes der Äthylendiamin-tetraessigsäure, 3 ml 14 m Ammoniak und 4 ml 30proz. H_2O_2 hinzu, füllt auf 25 ml auf und mißt in 1-cm-Küvetten. Die normalerweise in Tonen und Kalksteinen vorkommenden Elemente stören nicht. Größere Mengen Cr müssen durch Abrauchen als Chromylchlorid beseitigt werden, Co ist durch Zugeben von KCN zu maskieren. (Analytic. Chem. 29, 1777 [1957]). — Bd. (Rd 43)

„Snake-cage“-Harze, eine neue Klasse von Polyelektrolyten, stellen M. J. Hatch, J. A. Dillon und H. B. Smith her. Es sind vernetzte Polymersysteme, die physikalisch gebundene Linearpolymere enthalten. Die vernetzte Harzgrundsubstanz bildet eine Käfigstruktur, in der lange lineare Polymere verflochten sind. Lösungsmittel können dieses Gemisch nicht trennen, sondern nur zum Quellen bringen. Die Herstellung gelingt durch Polymerisation eines anionischen Monomeren, wie Acrylsäure, innerhalb eines Anionenaustauschharzes, wie Dowex 1, wobei sich amphotere Polyelektrolytharze bilden. Diese adsorbieren aus wäßriger Lösung sowohl Kationen wie Anionen in lockerer Form. Die adsorbierten Ionen können mit Wasser wieder ausgewaschen werden. Die Harze eignen sich z. B. zum Abtrennen gelöster Salze von Nichteletrolyten aus wäßriger Lösung, zur Trennung von Metallionen oder Anionen. Da als Lösungsmittel nur Wasser dient, ist diese Trennmethode häufig wirtschaftlicher als der Ionenaustausch. (Ind. Engng. Chem. 49, 1812 [1957]). — Ma. (Rd 7)

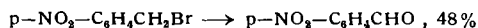
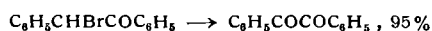
Neue trimere Phosphornitrid-dihalogenide synthetisierten R. G. Rice, L. W. Daasch, J. R. Holden und E. J. Kohn. $P_3N_3Cl_3Br$, Fp 122,5–123,5 °C, entsteht bei der Umsetzung von PCl_5 mit NH_4Br in siedendem Tetrachloräthan neben Br_2 in 20 % Ausbeute. Es ist eine kristallisierte, in den Eigenschaften $(PNCl_2)_3$ ähnliche Verbindung. $P_3N_3Cl_4Br_2$ wird durch Reaktion eines PCl_5 - PBr_3 -Gemischs (Molverh. 2:3) mit NH_4Cl in siedendem Tetrachloräthan erhalten; Kristalle, Fp 132,5–135 °C (aus Benzol). Umsetzung von PCl_5 - Br_2 (1:1) mit NH_4Br in siedendem Tetrachloräthan liefert $P_3N_3Cl_2Br_4$, Fp 167–167,5 °C (aus Benzol). Alle Verbindungen kristallisieren, wie röntgenographische Messungen ergaben, orthorhombisch. Die trimere Struktur wird durch Röntgenbeugungs- und IR-Messungen bestätigt. (J. inorg. nuclear Chem. 5, 190 [1958]). — Ma. (Rd 50)

Eine selektive Oxydation von $\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} H \\ Br \end{array}$ zu $\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$ gelingt nach

N. Kornblum, J. W. Powers, G. J. Anderson, W. J. Jones, H. O. Larson, O. Levand und W. M. Weaver durch Lösen des Halogenids in Dimethylsulfoxyd und mehrstündiges Stehenlassen bei Raum- oder leicht erhöhter Temperatur. Beispiele:



Ausbeute 84 % (69, 85, 72);



Benzylbromid-Derivate reagieren schlechter und erfordern das Arbeiten in Acetonitril bei höherer Temperatur. (J. Amer. chem. Soc. 79, 6562 [1957]). — Ma. (Rd 39)

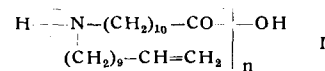
Eine einfache Methode zur Herstellung von Alkyldiboranen beschreiben Th. Wartik und R. K. Pearson. Sie besteht in der Umsetzung von $NaBH_4$ mit Olefinhalogenid in Polyäther-Lösungen. Bei 12std. Stehenlassen einer Lösung von $NaBH_4$ in Tetraäthylenglykol-dimethyläther mit Vinylbromid (Raumtemp.) entsteht nach:



Diäthyl-diboran (Ausbeute 72 %); aus Allylbromid Dipropyl-diboran (80 %). Bei Vinyl-trichlor-silan tritt Spaltung der Si-C-Bindung unter SiH_4 -Bildung ein. (J. inorg. nuclear Chem. 5, 250 [1958]). — Ma. (Rd 51)

Die Fällung von Hemicellulosen, bestimmten Polysacchariden (Mannan, Xylan) und Polyuroniden aus 1–6 n NaOH gelingt nach G. Jayme und D. Brüning mit geringen Mengen bestimmter Fe-Komplexe, wie Na-Salzen der Tartrato-eisen(III)-säure, $[(C_4H_2O_6)_3Fe]Na$ (braun) und $[(C_4H_2O_6)_3Fe]Na_3$ (grün), ganz oder teilweise, während Cellulose und bestimmte Polysaccharide in alkalischer Lösung sich in solchen Komplexen auflösen. Erst im Überschuß der Komplexe gehen schließlich auch die genannten Gruppen in Lösung. Die Komplexe eignen sich daher zur einfachen Trennung und Isolierung bestimmter Kohlenhydrate. Die Zusammensetzung der Xylan- und Mannan A- und B-Komplexe bzw. des Alginsäure-Komplexes ist ca. 3:1:3:1 bzw. 5:1:3:1 (Na, Fe, Polysaccharid-Einheiten, Weinsäure). (Naturwissenschaften 45, 39 [1958]). — Ma. (Rd 52)

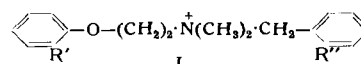
Die Herstellung eines neuen Polykondensats vom Polyamid-Typ aus einer Äthylendiamin-säure beschreiben G. Champetier, B. Chauvel und M. Lavalori. Undecen-(10)-amin (aus NH_4 -Salz der Undecen-(10)-säure; Benzoyl-Derivat, Fp 43,5–44,5 °C) wird mit 11-Brom-undecansäure zu N-(ω-Undecenyl)-11-amino-undecansäure, $C_{22}H_{43}O_2N$, Fp 120–121 °C, umgesetzt. Beim Erhitzen die-



ser Säure auf 210 °C in inerte Atmosphäre tritt glatt Polykondensation unter Bildung eines Polyamids (I) mit ungesättigten Seitenketten ein. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 246, 428 [1958]). — Ma. (Rd 53)

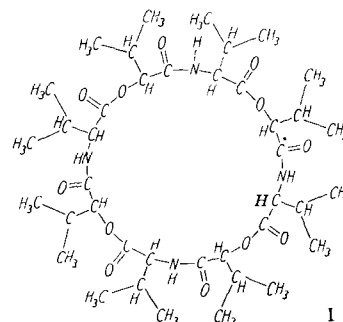
Die Umwandlung von p-Toluolsulfonaten in Fluoride untersuchten E. D. Bergmann und I. Shahak. Diese findet bei der Umsetzung mit KF in Diäthylenglykol statt, wobei, wenn möglich, das entstehende Fluorid kontinuierlich abdestilliert wird. KF wird in 50proz. Überschuß angewendet. Die Lösungsmittelmenge soll das Ausgangsmaterial bei 50 °C lösen. Die Ausbeuten betragen 75 bis 90 %. Hergestellte Verbindungen: n-Hexylfluorid, Kp 93 °C, Ausbeute 90 %; n-Octylfluorid, Kp 142 °C, 90 %; 2,2-Dimethyl-4-fluormethyl-1,3-dioxolan, Kp 126–127 °C, 90 %; Fluor-acetonitril, Kp 80 °C, 30 % (Polymerenbildung); Fluor-propionsäure-äthylester, 122 °C, 75 %. Gegenüber den Methansulfonaten haben die p-Toluolsulfonate den Vorzug der leichteren Herstellbarkeit in guten Ausbeuten. (Chem. and Ind. 1958, 157). — Ma. (Rd 55)

Eine neue Gruppe von Anthelmintica, die speziell auf parasitische Nematoden des Verdauungstrakts von Säugetieren wirken, beschreiben F. C. Copp, O. D. Standem, J. Scarnell, D. A. Rawes und R. B. Burrows. Es sind Verbindungen vom Typ I, $R' = H, CH_3, Cl, R'' = H, CH_3, Cl, F$. Solche mit $R' = NO_2$ oder Br, und $R'' = Br$ zeigen schwächere Wirksamkeit. Die Verbindungen besitzen ein



breites Wirkungsspektrum: *Nematospirides dubius* (Maus), *Nematodirus* sp., *Haemonchus contortus*, *Trichostrongylus axei*, *Coo-peria curticiei*, *Ostertagia* spp. (Schaf), *A. caninum* (Hund, Katze). (Nature [London] 181, 179 [1958]). — Ma. (Rd 40)

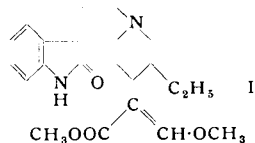
Amidomycin, ein neues, vorzugsweise gegen Hefen wirksames Antibiotikum, wurde aus einer unbekannten *Streptomyces*-Spezies von L. C. Vining und W. A. Taber isoliert. Die Verbindung (I) gibt bei alkalischer Hydrolyse eine Oxsäure, $C_{10}H_{19}O_4N$, die bei Destillation 3,6-Diisopropyl-2,5-diketomorpholin bildet, dessen Hydrolyse D(-)-Valin (II) und D(-)-α-Hydroxy-isovaleriansäure (III) liefert. I besteht aus je 4 Mol II und III, die wechselnd durch



Ester- und Amid-Bindungen zu einem 24-gliedrigen Ring verbunden sind. I ist nahe mit dem Antibiotikum Valinomycin verwandt, das ebenfalls einen 24-gliedrigen Ring darstellt. (Canad. J. Chem. 35, 1109 [1957]). — Ma. (Rd 9)

α -Diäthylamino-2-vinylacetanilid wurde von B. Lünig aus 2-Nitrostyrol dargestellt und auf seine Wirksamkeit als Lokalanästhetikum durch subkutane Einspritzung am Menschen untersucht. Die Dauer der Wirksamkeit wurde zu 30 % kürzer als die von Xylocaïn gefunden. Die dos. let. beträgt 0,041 g/kg für weiße Mäuse und ist damit von gleicher Größe wie die des Xylocains. (Acta Chem. Scand. 11, 959 [1957]). — Ost. (Rd 18)

Die Konstitution von Rhyncophyllin, einem Rubiaceen-Alkaloid, klärten J. C. Seaton und L. Marion auf. Rhyncophyllin (I), $C_{25}H_{25}O_4N_2$, gibt mit verd. HCl Rhyncophyllal (II), $C_{19}H_{24}O_2N_2$, das eine Aldehyd-Gruppe enthält und mit $NaBH_4$ zu Rhyncophyllol, dieses mit $LiAlH_4$ weiter zu Dihydrodesoxyrhyncophyllol, $C_{19}H_{28}ON_2$, reduziert wird. Reduktion von II nach Wolff-Kishner führt zu Rhyncophyllan, $C_{19}H_{26}ON_2$, dessen Dehydrogenierung

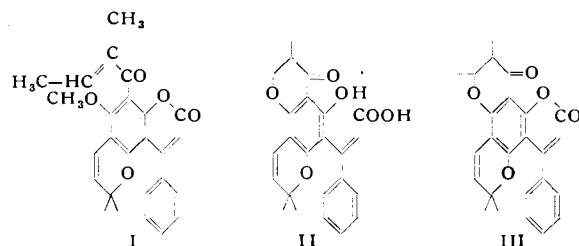


über Pd-Kohle zu 3,4-Diäthylpyridin. Bei der direkten Dehydrogenierung von Rhyncophyllal entsteht β -Collidin. Aus diesen und anderen Befunden wurde Konstitution I abgeleitet. (Canad. J. Chem. 35, 1102 [1957]). — Ma. (Rd 8)

Über die Spaltung aromatischer und heterocyclischer Ringe durch Ultraschall berichten D. L. Currell und L. Zechmeister: Benzol, Brombenzol, Phenol, Tropolon, Pyridin, Pyrazin und Pyrrol bilden bei Ultraschallbestrahlung (200–250 Watt; 600–1000 kHz; 5–50 h; Zimmertemperatur) Acetylen, bzw. bei N-haltigen Verbindungen HCN, die durch einen Argon- oder Stickstoff-Strom in $Cu(NO_3)_2/NH_3$ -Lösung (für C_2H_2) bzw. in KOH-Lösung (für HCN) eingeleitet werden. Ist während der Reaktion $AgNO_3$ zugegen, so fällt ein Gemisch von Ag-halogenid, -cyanid, und -acetylid. Eigentümlicherweise werden einige Reaktion durch Argon-Atmosphäre beschleunigt, besonders in Gegenwart von $AgNO_3$. Insgesamt ist die Ausbeute an Spaltprodukten in Gegenwart von Silber größer, wahrscheinlich weil sich durch Ausfallen von Ag-acetylid das Acetylen Folgereaktionen entzieht. (J. Amer. chem. Soc. 80, 205 [1958]). — Gä. (Rd 56)

Inhaltsstoffe des Neutralanteils von frischem Baldrian (*Valeriana officinalis*) charakterisierten A. Stoll, E. Seebeck und D. Stauffacher. An einer Silikagelsäule wurde der Neutralfettanteil in eine mit Petroläther und eine mit Essigester eluierbare Fraktion zerlegt. Die mit Petroläther eluierbare Fraktion wurde nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Das Destillat wurde mit Girard-Reagens T in eine Ketonfraktion und eine Hauptfraktion zerlegt. Aus der Ketonfraktion wurden Valeranon $C_{15}H_{26}O$ und Valerenon $C_{15}H_{22}O$ isoliert. In der Hauptfraktion wurden α , β , γ - und δ -Valen sowie zwei Alkohole ($C_{15}H_{26}O$) nachgewiesen, von denen einer als Maali-Alkohol angesprochen werden kann. Ferner konnten ein kristallisiertes Phenol $C_{13}H_{12}O$ („Valerianaphenol“) sowie Acetyl-1-borneol, Acetyl-1-myrrhenol und Isovaleryl-1-myrrhenol isoliert werden. Im Destillationsrückstand wurden durch Craig-Verteilung β -Sitosterin sowie zwei Isovalerylester gefunden. Bei den Estern konnte die Säure beim Verseifen isoliert werden. (Helv. chim. Acta 40, 1205 [1957]). — Ost. (Rd 20)

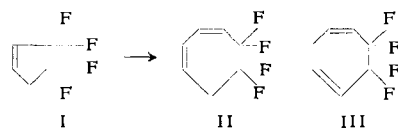
Die Konstitution von Calophyllolid, Calophyllsäure und Inophyllolid, Inhaltsstoffen aus dem Öl der Nüsse von *Calophyllum inophyllum*, einem in Madagaskar heimischen Baum (*Guttiferae*), klärte J. Polonsky auf. Calophyllolid (I), $C_{25}H_{22}O_5$, Fp 128 °C, ist ein ungesättigtes Lacton, dessen Verseifung Calophyllsäure,



$C_{25}H_{24}O_6$ gibt, Calophyllsäure (II), $C_{25}H_{24}O_6$, Fp 218 °C, eine ungesättigte Säure und Inophyllolid (III), $C_{25}H_{22}O_5$, Fp 188 °C, ein Lacton. Abbaureaktionen und spektrographische Untersuchungen ergaben die Konstitutionen I, II und III. (Bull. Soc. chim. France 1957, 1079). — Ma. (Rd 14)

Eine einfache Unterscheidung von Papaverin und Narcotin beschreiben Le Kum Tatt und C. G. Farmilo. Die Lösung beider Alkaloide in Chloroform wird mit n/10 Salzsäure und einer wäßrigen 2proz. Lösung von Reinecke-Salz $1/2$ h geschüttelt. Lediglich Papaverin bildet einen schwerlöslichen Niederschlag, der abfiltriert wird. Im Filtrat wird die rote organische Phase abgetrennt und mit einer 1proz. wäßrigen Silbernitrat-Lösung geschüttelt. Die organische Phase wird erneut abgetrennt und liefert beim Eindunsten farblose Kristalle von Narcotin. (Nature [London] 180, 1288 [1957]). — Ost. (Rd 16)

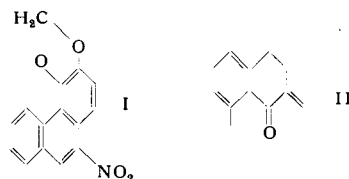
Eine neue Tropolon-Synthese wurde im Central Research Department der Firma E. I. DuPont de Nemours and Co. gefunden. Das Tetrafluor-äthylen-Addukt von Cyclopentadien (I) wurde der Pyrolyse bei 700–750 °C und 5 mm Hg unterworfen. Hierbei entstehen 5.5.6.6-Tetrafluor-1.3-cycloheptadien (II) und 6.6.7.7-Tetrafluor-1.4-cycloheptadien (III), die durch fraktionierte Destilla-



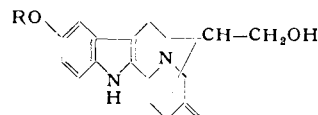
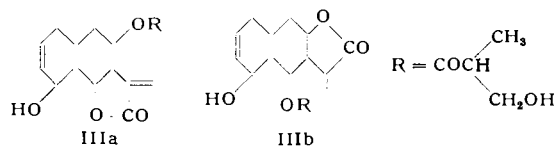
tion und Gaschromatographie aus dem Pyrolysat isoliert wurden (50 % Ausbeute). Durch Hydrolyse der Heptadiene entsteht Tropolon (70 % Ausbeute). (J. Amer. chem. Soc. 80, 245 [1958]). — Ost. (Rd 49)

2-O-Methyl- α -fucose wurde erstmals in der Natur als Bestandteil von Polysacchariden aus Pflaumenblättern von J. D. Anderson, P. Andrews und L. Hough bei der Hydrolyse in geringer Menge nachgewiesen. Aus 350 g trockenen Blättern wurden insgesamt 15 mg isoliert. Der Nachweis gelang sowohl rein chemisch als auch durch Vergleich des R_F -Wertes mit dem der reinen Substanz. (Chem. and Ind. 1957, 1453). — Ost. (Rd 17)

Pflanzeninhaltsstoffe. Die Konstitution von Aristolochiasäure (I), einem Inhaltsstoff der Wurzeln von *Aristolochia clematilis* L. (Osterluzei), fanden M. Pailer und A. Schleppnik als 3,4-Methylenedioxy-10-nitrophenanthrencarbonsäure-(1). (Mh. Chem. 88, 366 [1957]). — Die Struktur des Sesquiterpens Germacron klärten I. Ognjanoff, D. Ivanoff, V. Herout, M. Hordk, J. Pliva und



F. Šorm auf. Germacron (früher Germacrol), die kristallisierte Komponente des *Geranium macrorrhizum*-Öls (Storchschnabel), hat auf Grund älterer und einer Reihe neuer Befunde die Konstitution II. (Chem. and Ind. 1957, 820). — Den Aufbau von Arctiopicrin, einem Compositen-Lacton, klärten M. Suchy, M. Hordk, V. Herout und F. Šorm auf. Arctiopicrin ist ein in *Arctium minus* Bernh. (Klette) vorkommendes Lacton, $C_{19}H_{26}O_6$. Zusammen mit den Ergebnissen anderer Abbaueversuche läßt sich für Arctiopicrin Konstitution IIIa oder IIIb ableiten. (Chem. and Ind. 1957, 894).



IV: R = CH_3 V: R = H

— Die Konstitution der Alkaloide Sarpagin und Lochnerin klärten J. Poisson, J. Le Men und M.-M. Janot auf. Lochnerin (IV), $C_{20}H_{24}O_4N_2$, Fp 200–201 °C, aus *Lochnera rosea* L. var. *alba*, ist ein O-Methyl-sarpagin. Sarpagin V, $C_{19}H_{22}O_4N_2$, ist aus *Rauwolfia*-Species isoliert worden. Auf Grund der UV- und IR-Spektren, der Ergebnisse der Acetylierung und der Selendehydrogenierung von Lochnerin wurde beiden Alkaloiden die Konstitution IV und V zuerteilt. (Bull. Soc. chim. France 1957, 610). — Ma. (Rd 45–48)