

interkristalline Korrosion wird vermieden; im Gegensatz zu den bisherigen Zinklegierungen, die nach kurzzeitiger Erhitzung bereits bei Temperaturen über 150 °C merkliche Rekristallisation zeigen, liegt hier die Rekristallisationstemperatur etwa bei 220 °C. Die Vickershärte des neuen Zinkzmetalls ist durch die Menge des Magnesiumzusatzes von 50 auf 60 bis 70 kp/mm<sup>2</sup> zu steigern. Hieraus ergibt sich eine höhere Verschleißfestigkeit.

Als lichtempfindliche Kopierschichten werden bei der Herstellung von Druckformen wässrige kolloide Lösungen von Fischleim, Schellack, Gummi arabicum, Polyvinylalkohol usw. mit Bichromaten als Sensibilisierungsmittel verwendet. Infolge der Dunkelreaktion und des Nachbelichtungseffektes müssen diese Schichten unmittelbar nach dem Auftrag kopiert und entwickelt werden. An Stelle der Bichromate werden neuerdings organische Substanzen wie Diazo-, Diazido-, Nitrothiophen- und ähnliche Verbindungen eingesetzt. Man erhält dabei Schichten, die die vorgenannten Reaktionen nicht aufweisen und daher beliebig lagerfähig sind. Gewisse als Ätzreserve für chemigraphische Zwecke dienende Kopierschichten enthalten neuerdings überhaupt kein Sensibilisierungsmittel sondern sind auf Lösungen von Kunststoffen (z. B. Zimtsäureester des Polyvinylalkohols), die an sich lichtempfindlich sind, aufgebaut, da sie durch Lichtpolymerisation ihre Löslichkeit in bestimmten Lösungsmitteln verlieren.

Für den Flachdruck werden neben der noch häufig verwendeten Zinkplatte in zunehmendem Maße Aluminiumplatten, und zwar sowohl aufgeraut (gekörnt) als auch anodisiert bzw. eloxiert eingesetzt. Diese Platten bieten dem Offsetdrucker den Vorteil, mit einer geringeren Wasserführung auszukommen und damit das Emulgieren von Druckfarbe und Feuchtwasser, das zu Trockenschwierigkeiten oder zum Verderben der Druckplatte führen kann, zu vermeiden. Durch die chemische Verkupferung der bildtragenden Bereiche dieser Druckplatte können die drucktechnischen Eigenschaften weiter verbessert werden.

Bei den Mehrmetallplatten für Flachdruckzwecke sei neben der chemisch verkupferten Aluminiumplatte, bei der Aluminium die wasserführende und Kupfer die farbführende Schicht ist, auch auf Stahl und Chrom als wasserführende Metalle, kombiniert mit Kupfer, hingewiesen. Während bei den zuletzt genannten Metallen eine galvanische Regenerierung notwendig ist, entfällt dies bei der sogenannten Einmalplatte, die, wie der Name sagt, nur einmal verwendet wird. Sie besteht aus billigem Schwarzblech, das verkupfert und verchromt wird. Die Mehrmetallplatten zeichnen sich besonders durch hohe Verschleißfestigkeit bei verminderter Wasserführung aus.

Während für Flachdruckplatten sich Kunststoffe bisher nicht durchsetzen konnten, ist dies für Hochdruckformen in zunehmendem Maße der Fall. Bei der Vervielfältigung von Hochdruckformen wird zunächst eine aus Phenoplast bestehende Mater hergestellt, mit der im Prägeverfahren eine Kunststoffhochdruckform, meist aus Polyvinylchlorid, unter Hitze und Druck gewonnen werden kann. Vom Institut der Deutschen Gesellschaft für Forschung im graphischen Gewerbe wurde die in Zusammenarbeit mit der Fa. Körting, Grassau, vorangetriebene Hochfrequenzheizung von

Kunststoffhochdruckformen gezeigt. Bei diesem Verfahren wird eine Metallform als Original, von der eine Abprägung gewonnen werden kann, vorausgesetzt. Dagegen können nach einem Verfahren vom Institut der Deutschen Gesellschaft für Forschung im graphischen Gewerbe Originalhochdruckformen aus Nylon hergestellt werden. Dies ist dadurch möglich, daß die verwendeten Polyamidfolien, die nach einem besonderen Verfahren der BASF hergestellt werden, im Tauchverfahren sensibilisiert werden können. Bei der Kopie eines Rasternegativs wird das vom Licht getroffene Polyamid unlöslich, so daß nach dem Einwickeln ein für den Hochdruck geeignetes Relief entsteht. Zunehmende Verwendung von Kunststoffen ist auch bei den Farbauftragswalzen in Druckmaschinen festzustellen. Hier treten an Stelle von Gelatine oder Naturkautschuk Walzenmassen aus Polyurethan und Polyvinylchlorid auf. Auch für Stege und Blindmaterial wird sowohl Polystyrol als auch Hart-PVC verwendet. In größter Menge dürften Kunststoffe jedoch in Form von Kunstharz- und Polyacrylester-Dispersionen (Acronal) für die Papierbeschichtung gebraucht werden. Auf die buchbinderische Klebung von Papier durch Kunststoff sei hingewiesen<sup>5)</sup>.

Erhebliche Mengen von Kunstharzen werden auf dem Gebiet der Druckfarben eingesetzt. Hier wirkt sich einmal der Wunsch nach höherem Glanz, der auch auf dem Gebiet von Kunstdruckpapier festzustellen ist, aus. Dazu kommen die aus der Steigerung der Druckgeschwindigkeit sich ergebenden Anforderungen. Wenn dies auf der DRUPA auch nicht so offensichtlich in Erscheinung trat, so soll doch auf die Entwicklung zum Schluß hingewiesen werden.

Die in den USA bekannten, sogenannten heat-set-Farben, Hochdruckfarben, die durch Hitzeeinwirkung in schnelllaufenden Rotationsmaschinen trocknen, werden auch bei uns verwendet. Das Bindemittel besteht aus Harz und Mineralöl (Kp 200–270 °C). Mit diesen Druckfarben, wie sie beispielsweise beim Druck der LIFE Anwendung finden, kann eine Druckgeschwindigkeit von 3–400 U/min erreicht werden. Bei den im Ausland ebenfalls verwendeten steam-set Farben wird eine Harzlösung verwendet, bei der durch Feuchtigkeitseinwirkung das Harz ausfällt und das Druckfarbepigment fixiert. Als Harz werden Malein- oder Fumarsäure-Harze in Diäthylglykol-Lösung verwendet<sup>6)</sup> oder Melaminformaldehyd-Harze<sup>7)</sup>.

[VB 91]

<sup>5)</sup> Vgl. O. Jordan, *Kunststoffe* 12, 451 [1951].

<sup>6)</sup> AP. 2244103 vom 3. 6. 1941.

<sup>7)</sup> AP. 2313328 vom 9. 3. 1943.

## Berichtigung

Im Bericht über die Quantometertagung (70, 344 [1958]) muß es im Referat über den Vortrag M. Nordmeyer (S. 345, rechte Spalte, ab Zeile 22) heißen: Auswandern der Lichtquelle aus dem abgebildeten Leuchtfeld hat zur Folge, daß völlige Dunkelheit in der Apertur des Spektrographen herrscht.

M. Nordmeyer [VB 92]

## Rundschau

**Mehr Helium aus Naturgas** läßt sich nach einem von den *Bell Telephone Laboratories* entwickelten Verfahren gewinnen. Das Gasgemisch wird bei 400 °C und einem Druck von 1000 at um Glaskapillaren von 0,05 mm Durchmesser und 0,005 mm Wandstärke geleitet, wobei das Helium ins Innere der Kapillaren diffundiert. Mit einer 1,5 m<sup>3</sup> großen Kapillaren-Zelle lassen sich aus einem 1 % He enthaltenden Naturgas an einem Tag 2700 m<sup>3</sup> des Edelgases gewinnen. (*Nature* [London] 181, 1639 [1958]). —Hg. (Rd 317)

**Zwischen Aschegehalt und Radioaktivität von Pflanzen** besteht nach E. Gorham die empirische Beziehung

$$\text{Radioaktivität} \sim 1/(\text{Aschegehalt})^{2,04}$$

Die Radioaktivität ist seit 1947 in aschearmen Pflanzen (Asche 2 % der Trockensubstanz) auf etwa das 50-fache angestiegen, in aschereichen (15 %) Sorten dagegen nur auf das 2-fache. (*Nature* [London] 181, 1523 [1958]). —Hg. (Rd 290)

**Ein qualitativer Nachweis für Uran und Thorium**, der auf der Farbreaktion dieser Elemente mit 3-(2-Arsenophenylazo)-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure (Arsenazo) beruht, wird von J. S. Fritz und E. C. Bradford empfohlen. Thorium gibt bei pH 8 ± 0,5 mit dem Reagens eine violette Färbung, die es gestattet, noch 5 µg Th bei einer Verdünnung von 1:500000 zu erkennen. Bei Anwesenheit von Äthylendiamin-tetraessigsäure reagieren von 42 Metallen außer Th nur Be, Cr(III) und U(VI); es stören Fluorid, Oxalat, Silicat, Wolframat, Vanadat und Borat; Phosphat ver-

rüngert die Empfindlichkeit. U(VI) gibt mit Arsenazo eine blaue Färbung von ähnlicher Empfindlichkeit und kann deshalb in gleicher Weise nachgewiesen werden wie Th. Die dabei durch Th bedingte Störung kann ausgeschaltet und der Nachweis damit fast spezifisch gemacht werden, wenn man zunächst U(VI) als Diäthylthiocarbaminat mit Benzol bei pH 1 bis 5 aus Äthylendiamin-tetraessigsäure-haltiger Lösung extrahiert und den Abdampfdruckstand prüft. Ag, Bi, Co, Cu, die bei dieser Arbeitsweise u. a. das U begleiten, lassen sich maskieren. (*Analytic. Chem.* 30, 1021 [1958]). —Bd. (Rd 313)

**Das Kälteverhalten von Siliconölen** (Dimethyl-polysiloxane) untersuchte W. Weber. Die Viscosität der Silicone betrug bei 20 °C 3,8–32000 cP. Die niedrigviscosen erstarren allmählich. Bis –120 °C und Schubspannungen von 2,10 Dyn/cm<sup>2</sup> findet *Newton*-sches Fließen statt. Die Öle mit Viscositäten > 1000 cP weisen scharfe Erstarrungspunkte (unterhalb –40 °C) auf (kein *Newton*-sches Fließen bei > 10<sup>3</sup> Dyn/cm<sup>2</sup>). Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität wird im Bereich + 100 °C bis –20 °C durch die Gleichung  $\eta = A \exp(B/T)$  wiedergegeben, wobei A und B Konstanten sind. (*Rheologica Acta* 1, 63 [1958]). —Ma. (Rd 307)

**Die Verwendung der Perchlorylfluorid-Wasserstoff-Flamme in der Flammenphotometrie** schlagen G. E. Schmauch und E. J. Serfass vor. ClO<sub>3</sub>F, ein farbloses, nicht korrodierendes Gas von charakteristischem süßlichem Geruch, kann unter Druck verflüssigt

und leicht gehandhabt werden und gibt, im Gemisch mit Wasserstoff gezündet, eine leicht kontrollierbare bläuliche Flamme mit geringem Flammenuntergrund im Bereich des sichtbaren Lichtes. Beim Einsprühen von Metallsalzlösungen in diese Flamme werden neben den Atomlinien in erster Linie die Fluorid- und Chlorid-Banden emittiert; Oxyd-Banden treten daneben kaum auf. Allem Anschein nach besitzt die  $\text{ClO}_3\text{F}/\text{H}_2$ -Flamme gegenüber den mit Sauerstoff brennenden Flammen gewisse Vorteile bei der flammenphotometrischen Untersuchung Mg- und Ca-haltiger Lösungen. (Analytic. Chem. 30, 1160 [1958]). —Bd. (Rd 312)

**Durch kosmische Höhenstrahlung gebildetes Argon-39** ( $^{39}\text{Ar}$ , Halbwertszeit 260 a) konnte in dem 1947 in der Sowjetunion gefallenen Eisenmeteoriten Siehote Alin nachgewiesen werden. Man hat damit die Möglichkeit, aus dem gemessenen  $^{39}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis ein sog. Argon-Strahlungsalter zu errechnen. Außerdem läßt sich aus der gefundenen Menge  $^{39}\text{Ar}$  die Intensität der kosmischen Strahlung abschätzen. Das aus dem Meteoriten isolierte Gas wurde zusammen mit wenig inaktivem Träger-Argon direkt in einem Zählrohr von nur 0,74 cm<sup>3</sup> Volumen mit Hilfe einer Antikoinzidenz-Zählordnung bestimmt. Die gemessene Zählrate für  $^{39}\text{Ar}$  betrug 5 Zerfälle pro Tag und Gramm Meteorit. Bei einem angenommenen Produktionsverhältnis  $^{39}\text{Ar}:^{39}\text{Ar} = 1,5$  ergibt sich ein Argon-Strahlungsalter für den Siehote Alin-Meteoriten von  $5 \cdot 10^8$  Jahren. Bei entsprechenden Untersuchungen am Carbo-Meteoriten (gefunden 1923 in Mexico) konnte kein  $^{39}\text{Ar}$  gefunden werden. Man kann daraus schließen, daß dieser Meteorit schon vor mehr als 1500 Jahren gefallen sein muß. (E. L. Fireman, Nature [London] 181, 1613 [1958]). —Me. (Rd 315)

**Die Trennung von Alkali-Ionen an Ammonium-phosphomolybdat** gelang J. van R. Smit. Durch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen steigender Konzentration lassen sich  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  nacheinander eluieren, wobei die großen Unterschiede zwischen den Verteilungskoeffizienten der Alkali-Ionen eine hervorragend scharfe Trennung bedingen. Das Verfahren ist der Alkali-Ionen-Trennung mit Amberlite IR-100 überlegen, indem die Länge der Phosphomolybdat-Säule nur 1/250 der Länge der Amberlite-Säule zu betragen braucht. (Nature [London] 181, 1530 [1958]). —Hg. (Rd 286)

**Zirkonphosphat als Ionenaustauscher** untersuchten C. B. Amphlett, L. A. McDonald und M. J. Redman. Granuliertes Zirkonphosphat wurde als Gel gefällt, gewaschen und bei Temperaturen bis 300 °C getrocknet. Durch Einbringen in Wasser zer springt es geräuschvoll unter Wärmentwicklung und liefert ein Granulat, das nach abermaligem Trocknen gegen Wasser beständig ist. Zirkonphosphat wirkt als schwach saurer Kationenaustauscher (Kapazität ca. 5 m Äquiv./g in alkalischer Lösung), wobei die Kationen schnell und reversibel an den sauren Phosphat-Gruppen ausgetauscht werden. Alkali- und Erdalkali-Ionen lassen sich so abtrennen. Die Struktur ähnelt den organischen Austauschharzen, indem die  $-\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}-$ Einheiten den polymeren Ketten, die Phosphat- oder Polyphosphat-Gruppen den sauren Gruppen im Harz entsprechen. Zirkonphosphat hat gegenüber den Zeolithen den Vorzug, im sauren  $\text{pH}$ -Bereich wirksam zu sein; vor organischen Harzen zeichnet es sich durch Temperaturbeständigkeit bis 300 °C aus. Es dürfte sich für die Wasserreinigung bei hohen Temperaturen sowie wegen seiner Beständigkeit gegen Strahlung für die Reinigung von Reaktorkühlwasser eignen. (J. inorg. nuclear Chem. 6, 220 [1958]). —Eb. (Rd 320)

**Über die Verwendung von Eisen(III)-chlorid als Radikalfänger bei strahlenchemischen Reaktionen** berichten F. S. Dainton und Mitarbeiter. Die Reduktion dieser Verbindung durch organische Radikale läßt sich bequem photometrisch verfolgen; die Ergebnisse der Methode stimmen mit den Messungen über die Polymerisation von Vinyl-Verbindungen gut überein; beim Vergleich mit Messungen über die Entfärbung von DPPH finden sich Abweichungen im Bereich einer Größenordnung. Die Brauchbarkeit des  $\text{FeCl}_3$  wurde bei Energien von  $1 \cdot 10^{16}$  bis  $3 \cdot 10^{17}$  abs. eV pro ml in Abwesenheit von Sauerstoff geprüft, und zwar mit Chloroform, Styrol/Chloroform (1:9), Methylenchlorid, Styrol/Methylenchlorid (1:9), Benzol, Dioxan, Acetonitril, Methanol bei  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung, mit Äther, Aceton und Dioxan bei  $^{90}\text{Sr}$ - $\beta$ -Strahlung. (Proc. chem. Soc. [London] 1958, 54). —Wo. (Rd 296)

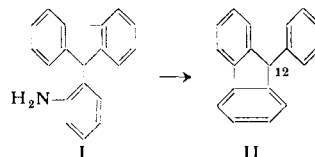
**Ein neuer Weg zur Herstellung von Seleniden**, die auf Grund ihrer Halbleitereigenschaften von großem Interesse sind, wird von W. C. Benzing, J. R. Conn, J. V. Magee und E. J. Sheehan angegeben. Wäßriges Hydrazin, dessen Konzentration zum Lösen von Selen ausreicht (z. B. Hydrazinhydrat), reduziert Metallselenite zu Seleniden, wenn diese im Reaktionsmedium unlöslich sind (Reaktionstemperatur ca. 80 °C). So wurden die Selenide von Ca, CuI, CuII, PbII, HgII und Zn in Ausbeuten von 93,5–100% erhalten.

Bei Zn und Cd wurden Hydrazino-selenid-Komplexe der Zusammensetzung  $\text{MSe} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$  als Zwischenstufen isoliert. Telluride lassen sich auf dem gleichen Wege nicht herstellen, da Tellur in Hydrazin unlöslich ist. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2657 [1958]). —Ma. (Rd 329)

**Lithium-monophenyl-boranat**,  $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{BH}_2)$ , wurde von E. Wiberg, J. E. F. Evans und H. Nöth aus Phenylbordichlorid bzw. 1,2-Diphenyl-diboran durch Umsetzen mit LiH bzw. durch Reaktion von  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  mit Diboran erhalten. Es ist ein weißes, etwas hygroskopisches Pulver. Aus ätherischer Lösung konnte ein zwischen 5 ° und 9 °C schmelzendes Di-diäthylätherat isoliert sowie ferner ein äther-unlösliches Di-dioxanat dargestellt werden. (Z. Naturforsch. 13b, 265 [1958]). —Ost. (Rd 272)

**1,2-Diphenyl-diboran**,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BH}_2)_2$ , wurde von E. Wiberg, J. E. F. Evans und H. Nöth aus Diboran und Bortriphenyl bei 40 bis 100 °C und 2 bis 4 atm hergestellt. Die Verbindung ist auch durch Hydrierung von Phenylbordichlorid mit Lithiumboranat in ätherischer Lösung zu erhalten. Sie bildet farblose Nadeln, die büschelartig bis blättchenartig angeordnet sind und zwischen 82 ° und 85 °C unter Zersetzung schmelzen. Amine wie Mono-, Di- und Trimethylamin, Pyridin sowie Ammoniak reagieren mit dem festen 1,2-Diphenyl-diboran im Verhältnis 1:2. Nur die Verbindungen von tert. Aminen sind beständig. (Z. Naturforsch. 13b, 263 [1958]). —Ost. (Rd 273)

**Fluoraden, Indeno[1.2.3-k]fluoren, ein ungewöhnlich saurer Kohlenwasserstoff**, wurde von H. Rapoport und G. Smolinsky synthetisiert. Fluoraden,  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}$ , Fp 129,8–130,3 °C, ist durch Entaminierung von I erhältlich. Die auffallendste Eigenschaft des Kohlenwasserstoffs (II) ist die große Acidität, des einzigen nicht-

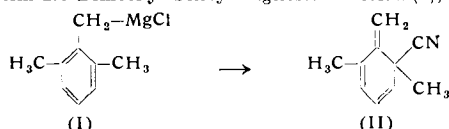


aromatisch gebundenen H-Atoms an  $\text{C}_{(12)}$ . II ist aus Benzol mit verd. wäßrigem Alkali extrahierbar und tauscht das  $\text{C}_{(12)}$ -H-Atom in siedendem  $\text{D}_2\text{O}$  gegen D aus. Der  $\text{pK}'_a$ -Wert wurde zu  $11 \pm 0,5$  bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2910 [1958]). —Ma. (Rd 328)

**Guanidido- und Amidido-Phosphorsäuren** erhielten F. Cramer und A. Vollmar bei der Hydrogenolyse von Phosphorsäure-dibenzylester-guanididen bzw. Amididen als stark saure, kristalline Verbindungen, die in wäßriger Lösung langsam hydrolysieren. Die Dibenzylester sind nach der Dibenzylphosphit/ $\text{CCl}_4$ -Methode durch Acylierung der betr. Guanidin- bzw. Amidin-Base leicht zugänglich. Mit Diphenylphosphochloridat werden die entspr. Diphenylester-Derivate erhalten. Phosphorsäure-diester-guanidide lassen sich auch aus Phosphorsäure-diester-isothioureiden gewinnen. (Letztere fallen bei analoger Phosphorylierung von Isothioharnstoff in ca. 80 % Ausbeute an.) Dabei wird das Phosphorsäurediester-S-methylisothioureid mit HgO und einem aromatischen Amin in Äthanol gekocht, vom Mercaptid abfiltriert und das Guanidid isoliert. Bei stärker basischen aliphatischen Aminen bleibt die Reaktion unter Salzbildung auf der Stufe des Phosphorsäurediester-cyanamids stehen. Erst bei höherer Temperatur tritt Isomerisierung zum Guanidid ein. (Chem. Ber. 91, 911 und 919 [1958]). —vC. (Rd 316)

**Die Oxydation von fluorierten Olefinen** untersuchten J. Burdon und J. C. Tatlow und fanden, daß  $\text{KMnO}_4$  in Aceton ein wirksames Oxydationsmittel ist und die entspr. Carbonsäuren schnell und in guter Ausbeute liefert. So entstehen aus Decafluor-cyclohexen Octafluor-adipinsäure, aus Octafluor-cyclohexa-1,4-dien Difluormalonsäure, aus 1,1,2-Trichlor-3,3,3-trifluor-propen-1 Trifluoressigsäure. (J. appl. Chem. 8, 293 [1958]). —Ost. (Rd 277)

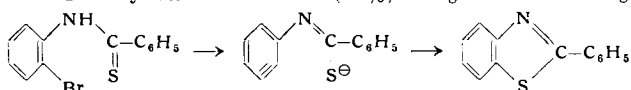
**Die Wirkung von  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen auf Äthylen in wäßriger Lösung** untersuchten P. G. Clay, G. R. A. Johnson und J. Weiss. Bestrahlung Äthylen-gesättigten Wassers (1 atm) in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  ergab Aldehyde, vorwiegend Acetaldehyd und n-Butyraldehyd,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und ein öliges Polymeres. Bei Wasser, das mit verschiedenen  $\text{C}_2\text{H}_4$ - $\text{O}_2$ -Gemischen gesättigt war, entstanden Acetaldehyd, Formaldehyd, Glykolaldehyd,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und relativ kleine Mengen eines organischen Peroxyds. Bestrahlung wäßriger Äthylen- $\text{O}_2$ -Lösungen bei Drucken bis 10 atm lieferte keine wesentlich verschiedenen Produkte. (J. chem. Soc. [London] 1958, 2175). —Ma. (Rd 332)



o-Stellungen blockiert sind. Dessen ungeachtet findet eine o-Substitution statt unter Bildung von 5-Cyan-1,5-Dimethyl-6-methylen-cyclohexadien-1,3 (II). (Proc. chem. Soc. [London] 1958, 149).  
— Ost. (Rd 278)

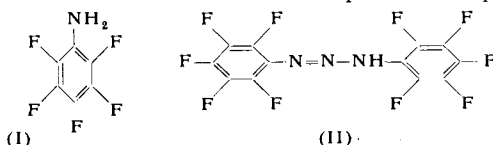
**Synthetische Zeolithe mit 5 Å Porendurchmesser adsorbieren n-Paraffine irreversibel** und können daher nach *N. Brenner* und *V. J. Coates* dazu dienen,  $n\text{-C}_3\text{H}_8$  bis  $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$  aus einem Gemisch mit iso-Paraffinen, cyclo-Paraffinen und Aromaten zu entfernen. Dieses Verfahren ist besonders zur schnellen gaschromatographischen Analyse von Treibstoffgemischen geeignet, in denen n-Paraffine wegen ihrer Octanzahlerniedrigkeit unerwünscht sind. (*Nature [London] 181, 1401 [1958]*). – Hg. (Rd 289)

Ein allgemeines Prinzip zur Synthese heterocyclischer und homocyclischer Verbindungen haben B. F. Hrusford und J. F. Bunnett gefunden. Die Ringverbindungen werden über ein Zwischenprodukt vom „Arin“(Dehydrobenzol)-Typ synthetisiert, das ein zum intramolekularen Ringschluß an die 3fach-Bindung befähigtes, nucleophiles Zentrum trägt. Es werden so 5- und 6-gliedrige, hetero- und homocyclische Systeme dargestellt; die Arin-Bildung gelingt mit  $\text{KNH}_2$  in flüss.  $\text{NH}_3$ : aus Thiobenz-o-bromanilid entsteht 2-Phenyl-benz-o-bromanilid (90%). Die gleiche Verbindung



entsteht aus Thiobenz-m-bromanilid. Ähnlich verläuft: Benz-o-chloranilid  $\rightarrow$  2-Phenyl-benzoxazol, 69 %; 2-Amino-2'-bromdiphenylsulfid  $\rightarrow$  Phenothiazin, 35 %; o-Chlor-phenylacetan  $\rightarrow$  Indanon-2, 6 %; Acetoacet-o-chloranilid  $\rightarrow$  2-Hydroxy-3-acetylindol, 57 %. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2021 [1958]). – Gä. (Rd 308)

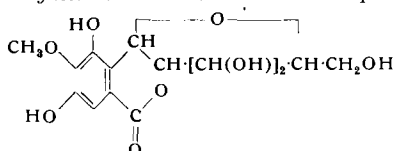
**Pentafluor-anilin** (I) wurde von *E. J. Forbes, R. D. Richardson* und *J. C. Tatlow* durch Einwirken von Natriumamid auf Hexafluorbenzol in flüssigem Ammoniak bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in hoher Ausbeute erhalten. Es bildet farblose Kristalle vom Fp  $34^{\circ}\text{C}$  und Kp  $153$  bis



154 °C. Durch Diazotierung unter den üblichen Bedingungen wurde Pentafluorbenzol-diazoamino-pentafluorbenzol (II) als gelbe, feste Substanz (Fp 135–136 °C) erhalten. (Chem. and Ind. 1958, 630).  
— Ost. (Rd 275)

**2,3-Dihydroxy-benzoyl-glycin** wurde kristallisiert aus Kulturlösung von *Bacillus subtilis* isoliert, wenn der Bazillus unter Eisenmangel wuchs. Die Substanz ist von besonderem Interesse im Hinblick auf den bakteriellen Eisenstoffwechsel. (133. Meeting Amer. chem. Soc., San Francisco, April 1958). — Bae. (Rd 293)

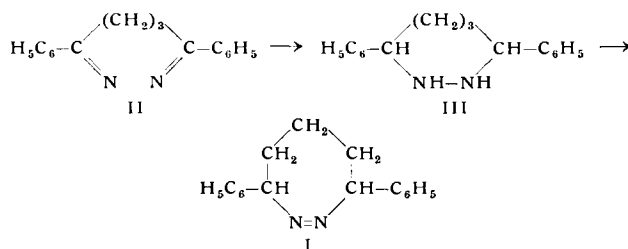
**Die Konstitution von Bergenin**, einem Polyphenol aus den Wurzeln von *Bergenia crassifolia*, der Rinde von *Corylopsis spicata* und dem Kernholz von *Shorea leprosula* berichtigten J. E. Hay und L. J. Haunes. Auf Grund von UV-Absorption, Periodat-



Oxydation und Synthese ist Bergenin das Lacton der 2-β-D-Glucopyranosyl-4-methoxygallussäure. (J. chem. Soc. [London] 1958, 2231). —Ma. (Rd 331)

Eine 7-gliedrige, cyclische Azoverbindung, 3,7-Diphenyl-1,2-diaza-1-cyclohepten (I) synthetisierten C. G. Overberger und J. G. Lombardino. 1,3-Dibenzoylpropan reagiert mit Hydrazin zu Di-

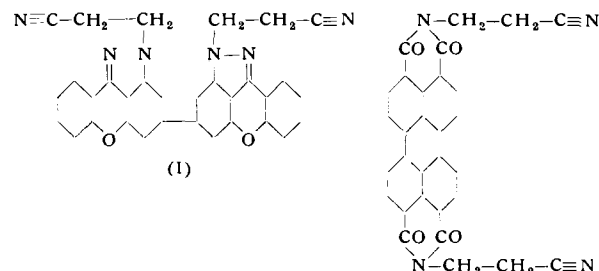
benzoylpropanazin, II, das zu III hydriert wird (in Tetrahydrofuran; Pd/C-Katalysator; 12 atm). III wird sofort mit HgO oxy-



diert (Zimmertemperatur). Nach 18 h wird aus der Reaktionslösung durch Kristallisation aus Äthanol I, Fp 115°C, 21% gewonnen. Die Azopropargylierung liegt in der cis-Form vor. Thermische Zersetzung von I führt zu cis- und trans-1,2-Diphenyl-cyclopentan und 1,5-Diphenyl-cyclopenten-1). (J. Amer. chem. Soc. **80**, 2317 [1958]). — Ga. (Rd 309)

**Eine Darstellungsmethode für antimon-organische Verbindungen**  
teilen O. A. Reulow, O. A. Ptizyna und G. Ertel mit. Bei der Zersetzung von Diphenyl-jodoniumchlorid mit metallischem Antimon in siedendem Aceton werden antimon-organische Verbindungen erhalten. Bei Anwendung von Doppelsalzen aus Diaryl-jodoniumsalzen und Antimontrichlorid entstehen in guten Ausbeuten Verbindungen der Typen  $R_3SbX_2$ ,  $R_3SbX_3$  und  $R_3SbX$  in wechselndem Verhältnis zueinander. Besonders gute Ausbeuten werden bei p-substituierten Diphenyl-jodoniumsalzen erhalten. (Chem. Techn. 10, 201 [1958]). — Ost. (Rd 275)

**Die Herstellung von Küpenfarbstoffen mit Hilfe von Acrylsäurenitril** beschreibt *W. Schmidt-Nickels*. Es gelang die Anlagerung des Nitrils an Dipyrazolanthron, indem zu einem Gemisch der Komponenten (großer Überschuß an Nitril) eine 40proz. Lösung von Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd in Wasser zugegeben wurde (Temperaturanstieg). Nach Zugabe von Aceton fällt N,N'-Bis-( $\beta$ -cyanoäthyl)-dipyrazolanthron (I) als rotes Pulver aus, das in alkaalischem Hydrosulfit eine blaue Küpe ergibt, aus welcher Baumwolle nach Verhängen an der Luft rot gefärbt wird; die Färbung besitzt gute Echtheit gegenüber Licht und Chlor und ist säure- und alkalibeständig. An Stelle von Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd sind auch andere quartäre Ammoniumbasen geeignet. Diese



Reaktion kann auf Derivate des Dipyrazolanthrons übertragen werden. Auch Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-diimid ist geeignet und liefert bei dieser Reaktion N,N'-Bis-( $\beta$ -cyanäthyl)-perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-diimid (II), das aus alkalischer Hydrosulfatlösung Baumwolle nach Verhängen an der Luft bläulich-grau färbt. (J. prakt. Chem. 4. Reihe 6, 139 [1958]). — Ost. (Rd 279)

**Mevalonsäure** ( $\beta$ ,  $\delta$ -Dihydroxy- $\beta$ -methyl-valeriansäure, I), als Zwischenprodukt der biologischen Steroid-Synthese bekannt, entsteht nach J. J. *Ferguson jr.*, J. F. *Durr* und H. *Rudney* durch enzymatische Reduktion aus  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -methyl-glutarsäure, die ihrerseits aus drei Molekeln Acetyl-CoA synthetisiert wird. A. A. *Phillips*, T. T. *Tchen* und K. *Bloch* konnten aus Hefe zwei Enzymsysteme (II, III) isolieren, die die weitere Umwandlung von (I) katalysieren. Dabei wird zunächst Mevalonsäure- $\beta$ ,  $\delta$ -diphosphat gebildet (Enzym II), aus dem nach Decarboxylierung zu einer „Isopren“-Einheit unter der Einwirkung von Enzym III Squalen entsteht. (*Feder. Proc.* 17, 219 289, [1958]). — Hg. (Rd 288)

**KoprohämIn III** stellten *J. Orlando* und *J. B. Neilands* nach einer neuen Methode dar, die Eisen in den Porphyrin-Ring einzuführen gestattet. Koproporphyrin III wurde mit Natriumamalgam reduziert und nach Neutralisation mit Mineralsäure auf pH 7 bis 8 mit Eisen(II)-sulfat behandelt. Der entstandene Porphyrin-Eisen-Komplex wurde nach bekannten Verfahren extrahiert und analysiert. (133. Meeting Amer. chem. Soc., San Francisco, April 1958). — Bae. (Rd 294)