

Bei Versuchsreihen mit Alkali-Fasersuspension wurde zur Vorreihe neben Luftsauerstoff auch Wasserstoffperoxyd verwendet. Dabei erhielt man Hinweise, daß eine peroxydische NaOH-Verbindung, die in der Literatur schon vor langer Zeit erwähnt ist, als Acceptor des Luftsauerstoffs und als Sauerstoff-Überträger auf die Alkalicellulose dient.

R. BARTUNEK, Randerath/Aachen: *Viscositätsunterschiede zwischen Lösungen von Cellulose im gleichen Lösungsmittel bei gleichem Polymerisationsgrad und gleicher Konzentration.*

Bei der Bestimmung des Polymerisationsgrades von Cellulosen aus der Viscosität von Lösungen wird die spezifische Viscosität bei kleinen Konzentrationen gemessen und auf die Konzentration 0 extrapoliert. Die Neigung der Extrapolationskurve hängt überraschenderweise davon ab, ob man die Cellulose-Lösungen durch Einwiegen oder Verdünnen der höchskonzentrierten Lösung herstellt. Im letzteren Falle werden niedrigere Viscositäten und Polymerisationsgrade gefunden, obwohl die Löszeiten in beiden Fällen gleichlang waren. Diese Regelmäßigkeit ergab sich nicht nur bei Lösungen von Cellulose in Kupferäthylendiamin, sondern auch bei solchen in Eisen(III)-Weinsäure-Natriumhydroxyd und bei Lösungen von Cellulosenitraten.

Es folgt daraus, daß der Lösenzustand davon abhängt, ob die Lösung durch direktes Einwiegen oder durch Verdünnung hergestellt wurde, und daß der Endzustand einer makromolekularen Auflösung nicht immer erreicht wird. Eine Deutung wird durch die Hypothese versucht, daß verschiedene Lösenzustände wie makromolekulare Auflösung, grundfibrilläre, mikrofibrilläre und fibrilläre Auflösung sowie deren Übergänge vorliegen können.

E. TREIBER und **B. ABRAHAMSSON**, Stockholm: *Zur Cellulose-Löslichkeit in Natronlauge.*

Es gelingt, die Löslichkeit von Zellstoffen in 10proz. Natronlauge wesentlich zu erhöhen, wenn man 1% Berylliumhydroxyd zusetzt. Diese Alkalikonzentration erscheint besonders günstig, wie sich aus einer dreidimensionalen Darstellung der Löslichkeit in Abhängigkeit von NaOH und Be(OH)₂ ergibt.

Es wurden verschiedene Zellstoffe mit Natronlauge verschiedener Konzentration sowie mit 10proz. Natronlauge + 1% Be(OH)₂ behandelt und ihre Löslichkeit ermittelt. Zellstoffe mit hohen Löseverlusten in 10proz. Natronlauge weisen meist auch hohe Löseverluste in der Mischung 10proz. Natronlauge + 1% Be(OH)₂ auf.

Die herausgelöste Stoffmenge ist im letzten Falle aber absolut genommen größer.

H. W. GIERTZ, Trondheim: *Normale Sulfitzellstoffe in hoher Ausbeute.*

Die bei der Sulfitzellstoff-Kochung auftretenden Hydrolysereaktionen können durch Variation der Temperatur und der Acidität gesteuert werden. Insbesondere sind Vorteile zu erwarten, wenn man den pH-Wert der Kochsäure über den üblichen Wert erhöht. Dies wurde durch die Einführung von Natriumbisulfit-Kochflüssigkeit an Stelle von Calciumbisulfit-Kochflüssigkeit möglich.

Versuchskochungen von Fichten- und Kiefernholz bei pH-Werten von 4 ergaben gute, leichtzerfaserbare Zellstoffe in 60 bis 65% Ausbeute. Erwartungsgemäß erhielt man so Stoffe, die bei gleichem Lignin-Gehalt höhere Ausbeute besitzen und mehr Hemicellulose enthalten. Die Verzuckerung von Hemicellulosen wird also zurückgedrängt. Die erhaltenen Stoffe waren überraschend fest.

G. JAYME und **K. REIMANN**, Darmstadt: *Bestimmung geringer Harzmengen im Abwasser einer Papierfabrik.*

Im Rahmen der Arbeiten, die die Wasser- und Abwasserforschungsstelle der Zellstoff- und Papierindustrie ausführt und die auch der Reinerhaltung der deutschen Gewässer dienen sollen, wurde untersucht, welche Harzleimmengen im Abwasser von Papierfabriken auftreten.

Das zum Leimen des Papiers verwendete Harz wird mit Alaua ausgefällt und zieht auf die Fasern auf. Es liegt dann als Harzseife vor (Resinat), die als Kationen Al, Mg und Ca enthalten kann. Es sind auch basische Resinate möglich. Nach einer neuen Methode erfaßt man das Harz im Abwasser direkt. Alle Metallresinate werden mit verd. Natronlauge zuerst in Natriumresinat überführt. Mit Schwefelsäure werden dann die Harzsäuren gefällt und durch Aufnehmen in Äther von Verunreinigungen wie Lignin, Ligninsulfosäure, Lignin-Abbauprodukte, Huminsäure, Hemicellulose, Farbstoffe und Kieselzsäure befreit. Da Harzsäure nach der Ausfällung erst bei Konzentrationen über 1 mg/l abfiltrierbare Flocken bildet, ist es unumgänglich, mehrere Liter des Abwassers einzutragen.

Es wurden verschiedene Abwasserproben von Papierfabriken nach der neuen Methode untersucht und gefunden, daß die in das Abwasser gelangten Harzreste bei Vorhandensein eines Flotationsstoffängers recht niedrig sind. [VB 81]

Rundschau

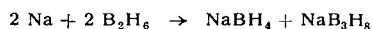
Eine neue kristalline Modifikation des Bors erhielten **L. V. MCarthy, J. S. Kasper, F. H. Horn, B. F. Decker** und **A. E. Newkirk** durch pyrolytische Zersetzung von BJ_3 bei 800 bis 1000 °C, wobei rotes, sandiges oder glasiges oder mikrokristallines Produkt entsteht, das durch Auslaugen mit warmer, konz. Salpetersäure rein gewonnen wird. Klare rote Kristalle von etwa 0,25 mm Länge wurden gesammelt. Sie enthielten 0,04 Gew.-% J, 0,003 % C, aber keine merklichen Verunreinigungen von Elementen mit Z höher als 13. Die Dichte beträgt 2,46 g/cm³ gegenüber normalem Bor mit 2,33 g/cm³. Die Kristalle sind rhomboedrisch, Raumgruppe R₃m ($a = 5,06 \text{ \AA}$, $\alpha = 58^\circ 4'$). Der Dichte nach dürften 12 Atome auf eine Elementarzelle treffen. Die Struktur scheint aus Einheiten fast regulärer Ikosaeder mit leicht deformierter dichtester Kugelpackung gebildet zu sein. Möglicherweise entspricht diese Struktur dem Bor-Rahmengitter im B_4C , wobei allerdings das Fehlen der Ketten aus drei C-Atomen eine engere Berührung der Ikosaeder und die Bildung neuer dreiwinkeliger Bor-Bor-Bindungen zur Folge hat. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2592 [1958]). — Eb. (Rd 322)

Samarium kann technisch aus Monazit gewonnen werden, indem man die Seltenen Erden als Oxalate fällt, das erhaltene Oxalat-Gemisch zum entsprechenden Oxyd-Gemisch kaleiniert und die Oxyde in Salzsäure löst. Durch Reduktion mit Natriumamalgam bei maximal 50 °C wird Samarium bis zur Metallstufe reduziert, die sich im überschüssigen Quecksilber als Amalgam löst. Aus dem Amalgam kann Samarium mit 2n-Salzsäure herausgelöst werden. Europium verhält sich ähnlich. Daher ist auf diesem Wege gewonnenes Samarium je nach Europium-Gehalt des Ausgangsmaterials stets von diesem Metall begleitet. Samarium besitzt große Adsorptionsfähigkeit für thermische Neutronen (wie auch Europium). (Energie Nucléaire 2, 21 [1958]). — Ost. (Rd 340)

Ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Uran beschreibt **K. L. Cheng**. 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) bildet mit zahlreichen mehrwertigen Metallionen stark farbige Komplexe. Bei gleichzeitiger Zugabe von KCN und Äthylendiamin-tetraessig-

säure wird das Reagens jedoch fast spezifisch für Uran, da fast alle anderen Metalle maskiert werden. Zur vollständigen Bildung der tiefrot gefärbten Uran-PAN-Verbindung muß der pH-Wert der Probelösung möglichst genau auf 10 eingestellt werden; schon geringe Abweichungen ergeben Minusfehler. Der Uran-PAN-Komplex enthält 2 Mole Farbstoff je 1 Mol Uran. Er bildet sich nicht momentan, weswegen zur Erreichung des Maximums der Farbtiefe eine Wartezeit von wenigstens 10 min erforderlich ist. Man extrahiert mit o-Dichlorbenzol und mißt die Extinktion bei 570 m μ . Der molare dekadische Extinktionskoeffizient beträgt 23 000. Damit ist das Verfahren wohl das empfindlichste unter den bisher zur photometrischen Uran-Bestimmung vorgeschlagenen. (Analytic. Chem. 30, 1027 [1958]). — Bd. (Rd 314)

Zur Diboran-Natrium-Reaktion. Wird Na-Amalgam mit Diboran in absolv. Äther umgesetzt, dann entsteht nach **W. V. Hough, L. J. Edwards** und **A. D. McElroy** Na-Borhydrid und eine neue Verbindung, NaB_3H_8 , Na-octahydro-triborat zu 83%:



Die neue Verbindung wurde durch Röntgen-, IR- und Elementaranalyse sowie durch ihre physikalischen Eigenschaften charakterisiert. NaB_3H_8 ist thermisch bis 200 °C stabil, löslich in Äther flüssigem NH_3 , CH_3OH und H_2O . In H_2O und verd. Säuren tritt langsam Hydrolyse ein. Mit Äther bildet NaB_3H_8 bei 0 °C ein Halb- und ein Monoätherat. (J. Amer. chem. Soc. 80, 1828 [1958]). — GÄ. (Rd 324)

Quantitative photometrische Bestimmungen sind, wie **C. E. Bricker** und **St. S. Schonberg** zeigten, in der Weise möglich, daß man eine reduktometrisch titrierbare Lösung, z. B. eine Cr(VI)-und/oder V(V)-Lösung zu einer photochemisch empfindlichen Lösung bringt. Als solche ist eine schwefelsaure Fe(III)-sulfat-Lösung geeignet, die Oxalsäure im Überschuß enthält. Diese Lösung wird nun mit einer Hg-Lampe, die eine zeitlich konstante Strahlungsenergie aussendet, bestrahlt. Dabei wird Fe(III) photochemisch zu Fe(II) reduziert, das nun unter Rückbildung von Fe(III)

seinerseits das Cr(VI) zu Cr(III) bzw. das V(V) zu V(IV) reduziert. Die Photonausbeute der Reaktion bleibt auch bei nicht unbeträchtlicher Variation der Versuchsbedingungen konstant. Daher ist es möglich, die Menge an reduzierender Maßflüssigkeit (Fe(II)), die in der Zeiteinheit durch die Strahlung erzeugt wird, durch Versuche mit bekannten Mengen zu ermitteln und unter Verwendung dieses Wertes quantitative Bestimmungen auszuführen. Das Fortschreiten der Titration wird photometrisch verfolgt, auch der Titrationsendpunkt, d. h. der Zeitpunkt der vollständigen Reduktion des Cr(VI) bzw. V(V) wird photometrisch bestimmt. Dazu wird in geeigneten Zeitabständen die Extinktion der Lösung, bei der Titration von Chrom bei 575 μ und von Vanadium bei 750 μ gemessen. (Analytic. Chem. 30, 922 [1958]). —Bd. (Rd 311)

Die Eigenschaften von Zirkonoxyd und anderen Oxyden als Ionen-austauscher prüften C. B. Amphlett, L. A. McDonald und M. J. Redman. ZrO_2 , ThO_2 und TiO_2 wurden aus den Lösungen ihrer Salze mit Alkali gefällt und die Niederschläge bei 50 bis 100 °C getrocknet. Durch Einbringen in Wasser zersprang das körnige Material in ein feines Granulat, das gegen Wasser beständig war. WO_3 wurde aus Wolframatlösung mit Säure gefällt und ebenso nachbehandelt. ZrO_2 , TiO_2 und ThO_2 wirken in saurer und neutrale Lösung als Anionenaustauscher, im Alkalischen als Kationenaustauscher und sind monofunktionell. WO_3 ist im Alkalischen löslich, im Sauren wirkt es als Kationenaustauscher. Die ausgetauschten Ionen lassen sich mit Wasser entfernen. Das p_H , bei dem die Austauscher „umschlagen“, hängt von der Art des Oxyds und von seiner Herstellung ab. Die Kapazität liegt z. B. für ZrO_2 etwa um 1 mÄquiv. Cl^-/g , ähnlich für TiO_2 , ThO_2 und WO_3 sind weniger wirksam. ZrO_2 läßt sich mit Phosphorsäure in Zirkonphosphat umwandeln, das ähnliche Eigenschaften als Austauscher aufweist wie direkt hergestelltes Zirkonphosphat¹⁾. (J. Inorg. Nuclear Chem. 6, 236 [1958]). —Ebd. (Rd 321)

Natrium- α -natrium-acetat, eine neue metallorganische Verbindung stellten D. O. DePree und R. D. Closson durch Reaktion von (wasserfreiem) Na-Acetat mit $NaNH_2$ durch Schmelze bei 200 °C im offenen, N_2 - gespülten Gefäß dar. Ausbeute 60 — 80 %. $NaCH_2-COONa$ ist stabil bis 280 °C, darüber tritt Zersetzung ein. Strukturbeweis: mit Benzylchlorid entsteht Phenylpropionat, mit n-Octylbromid n-Decanoat, mit CO_2 Malonat, mit D_2O α -Deuteroacetat. Die Na-Verbindungen der homologen aliphatischen Monocarbonsäuren ließen sich wegen ihrer thermischen Instabilität auf diese Weise nicht darstellen. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2311 [1958]). —Gä. (Rd 300)

Reduktion von H_2O durch Cyano-cobaltat(II)-Komplexe untersuchten N. K. King und M. E. Winfield. Obwohl die Reaktion seit fast 100 Jahren bekannt ist, kennt man bis heute nicht ihren genauen Verlauf. $CoCl_2/KCN$ -Gemische ($CN:Co = 4:1:1$) zeigen maximale H_2 -Entwicklung; sie tritt nach einer Induktionszeit von ~ 15 min ein. Alkalimetalle, besonders Cs^+ wirken katalytisch. Bis p_H 9,7 fördert Alkali die H_2 -Entwicklung, darüber fällt sie stark ab. In den frischen Lösungsgemischen liegt Pentacyano-cobaltat(II)-Ion vor; dieses erleidet im Verlaufe einiger Stunden Redoxreaktionen (H_2 -Entwicklung, Verbrauch von H^+ -Ionen). Man vermutet, daß sich $[Co(CN)_5]^{3-}$ über Doppelbrücken von CN an (festes) $Co(CN)_2$ bindet; die CN-Gruppen sollen dann unter H^+ -Aufnahme zum Imin reduziert werden; die notwendigen Elektronen soll das Kobalt liefern. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2060 [1958]). —Gä. (Rd 301)

Kristalline Polymere von 1.4-trans-Di-olefinen beschreiben G. Natta, L. Porri, P. Corradini und D. Morero. Die Synthese der linearen, mindestens 99 % 1.4-trans-Einheiten enthaltenden Polymeren des Butadiens, Isoprens und Pentadiens gelang durch Verwendung von Katalysator-Systemen, erhalten durch Reaktion von metallorganischen Verbindungen (insbes. des Aluminiums) mit Halogeniden von Zwischenschalenelementen der 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems. Die Polymerisation unter Verwendung des Katalysator-Systems $Al(C_2H_5)_3 - VCl_3$ wurde eingehend dargelegt. Dieses System ist außerordentlich stereospezifisch; bereits die nicht gereinigten Polymeren bestehen zu mehr als 97 % aus 1.4-trans-Einheiten. Die Konstitution der Polymeren wurde mittels Infrarot-Messungen untersucht, und durch röntgenographische Analyse gelang die Ermittlung der Identitätsperioden der Polymerenketten und die Bestimmung des Kristallinitätsgrades. Die Schmelzpunkte der reinen kristallinen Polymeren sind: Poly-1.4-trans-Butadien 145 °C; Poly-1.4-trans-Isopren (entspricht der natürlichen Guttapercha) 64 °C; Poly-1.4-trans-Pentadien 92 °C. (Chime Ind. [Milano] 40, 362—71 [1958]). —D'A. (Rd 323)

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 70, 610 [1958]; J. Inorg. Nuclear Chem. 6, 220 [1958].

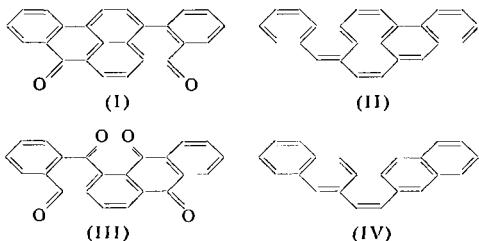
Die Veränderungen an Hoch- und Niederdruck-Polyäthylen durch Röntgenstrahlung untersuchte K. Schumacher. Die massenspektrometrische Analyse der entstehenden Spaltgase ergab bei Niederdruck-Polyäthylen 97—99 %, bei Hochdruck-Polyäthylen 87—94 % Wasserstoff. Beim letzteren entstehen auch noch C_2 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe (in der Hauptsache). Diese Reaktion wird auf die größere Endgruppenzahl in Hochdruck-Polyäthylen zurückgeführt. Pro Mol Wasserstoff entsteht eine Vernetzung oder eine Doppelbindung. Die Löslichkeit, die elastischen und elektrischen Eigenschaften ändern sich bei beiden gleich. Beim Lagern an der Luft nach der Bestrahlung bilden sich $C=O$ -Gruppen (IR), und zwar beim Niederdruckprodukt mehr als beim Hochdruck-Polyäthylen; die Oxydation ist geringer, wenn man bei 80 °C bestrahlt. Diese Oxydation kann beim Niederdruck-Polyäthylen teilweise verhindert werden, wenn man nach der Bestrahlung erwärmt; bei Hochdruck-Polyäthylen wird dagegen die Nachoxydation durch thermische Nachbehandlung verstärkt, unter einer gewissen Abnahme des durch die Bestrahlung gebildeten Doppelbindungsanteils. Die G-Werte (Mol gebildete Gruppen pro absorbiert 100 eV) betragen 1,25 für beide Polyäthylen für $C=C$, $C=O$ und Vernetzung. Die entwickelte Gasmenge ist beim Bestrahlen bei 80 °C größer. (Kolloid-Z. 157, 16 [1958]). —Wo. (Rd 310)

Die cis-trans-Isomerisierung von cis-Polybutadien, das durch stereospezifische Synthese hergestellt wurde und etwa 91 % cis-Verbindung enthielt, durch $^{60}Co-\gamma$ -Strahlung unter Sensibilisierung durch Halogenverbindungen beschreibt M. A. Golub. Als Halogenverbindungen wurden Allyl-, Äthyl- und Äthylenbromid verwendet; die Isomerenbestimmung geschah durch Extinktionsmessung im IR bei 13,6 μ (cis) und 10,35 μ (trans). Das Polybutadien enthielt aromatische Amine als Antioxydantien; bestrahlt wurde in Luft. Die Kinetik der Umwandlung ist 1. Ordnung in bezug auf den cis-Gehalt und $1/2$ Ordnung in bezug auf Bromid-Konzentration. Die Isomerisierung ist nur in Benzol-Lösung, nicht in dünnen Filmen möglich; der G-Wert (Mol Umlagerung pro absorbierte 100 eV) beträgt in einer Lösung mit 10 g Polybutadien und 0,0144 Mol Allylbromid pro l Benzol 9660. Bei einem Gehalt von 5 % cis- und 95 % trans-Verbindung stellt sich das Gleichgewicht ein; die Isomerisierung ist zwischen 30 °C und 60 °C von der Temperatur unabhängig. Wegen der logarithmischen Proportionalität der Umlagerung mit der Dosis schlägt der Autor die Methode zur Dosismetrie im Bereich von 10^6 bis 10^8 r vor. Die Reaktion läuft über Addition eines radiolytisch gebildeten Brom-Atoms an die Doppelbindung zu einem π -Komplex, in dem freie Drehbarkeit vorhanden ist und sich so das thermodynamisch stabilere Isomere bilden kann; die freie Energie der Umwandlung wird zu $\Delta F/25^\circ C = -1,74$ kcal/Mol angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 80, 1794 [1958]). —Wo. (Rd 353)

Zu einer neuen Elektronenstruktur des Triphenylmethys, die auch die paramagnetischen Resonanzspektren zu deuten vermag, kommen S. I. Weissman und F. C. Adam. Die Hyperfeinstruktur der Spektren läßt sich durch eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit allen Protonen des Triphenylmethys deuten. Diese Wechselwirkung mit allen Protonen kann man nach der Hückelschen Theorie nicht deuten, da diese danach nur mit den o- und p-Wasserstoffen möglich ist. Die Anwendung der MO-(molecular-orbital)-Theorie liefert als Summe der Elektronendichten an der Methyl-Gruppe und an den Ring-C-Atomen einen Wert, der größer ist als 1, während aber nur ein ungepaartes Elektron vorhanden ist. Erst die Pauling-Wheland'sche Valence-Bond-Theorie gibt eine befriedigende Deutung durch das Resultat, daß die Dichte des ungepaarten Elektrons an den Ring-C-Atomen sehr wohl größer als 1 sein kann, aber durch die Beteiligung aller π -Elektronen alternierend positiv und negativ wird, so daß in summa — besonders bei Berücksichtigung der nichtebenen Struktur der Moleköl — eine Elektronendichte von 1 für das ungepaarte Elektron herauskommt. „Die Tatsache, daß die Elektronendichte am Methylkohlenstoff 0,66 beträgt, begrenzt nicht die absoluten Werte der Elektronendichte an anderen Stellungen und schließt ebenfalls nicht eine Lokalisierung des ungepaarten Elektrons ein; sie begrenzt nur die Summe aller anderen Elektronendichten auf 0,33“. Versuche zur direkten Bestimmung des Vorzeichens der Elektronendichte an den verschiedenen Ring-C-Atomen sind geplant. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2057 [1958]). —Wo. (Rd 352)

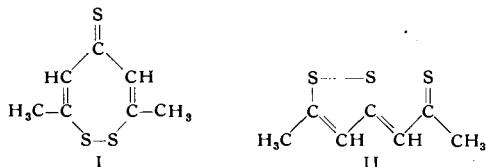
3.4.9.10-Dibenzpyran und Pentaphen wurden aus Indanthren-scharlach 4 G und Mayvat Brilliantrot AF von B. D. Tilak, M. K. Unni und K. Venkataraman erhalten. Indanthren-scharlach wurde mit Raney-Ni und H_2 unter 20 atm Druck enthalogeniert und das erhaltene 3.4.9.10-Dibenzpyran-5,8-chinon (I) aus o-Dichlorbenzol umkristallisiert und anschließend mit Al und Cyclohexanol durch Kochen unter Rückfluß mit Quecksilberchlorid-Katalysator

zu 3,4,9,10-Dibenzpyran (II) reduziert. Das gleiche Chinon wurde aus Mayvat-Brilliantrot AF in gleicher Weise erhalten, wodurch dieser Farbstoff als halogeniertes 3,4,9,10-Dibenzpyran-5,8-chinon identifiziert ist. Durch Oxydation des Chinons mit Chromsäure in



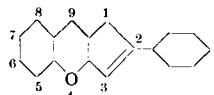
Eisessig bei Rückflußtemperatur wurde Pentaphen-5,14-8,13-dichinon (III) erhalten, das bei Reduktion mit Al und Cyclohexanol Pentaphen (IV) lieferte. (Tetrahedron 3, 62 [1958]). — Ost. (Rd 337)

Thio-thiophthen ein neuer Typ eines aromatischen Systems. *F. Arndt* und Mitarbeiter hatten beim Behandeln von Diacetylacetone in benzolischer Lösung mit Phosphorpentasulfid eine Verbindung



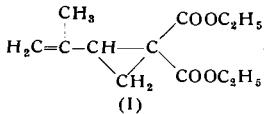
erhalten, für die sie die Formel I vorschlugen¹⁾. *S. Bezzi*, *M. Mammi* und *C. Carbuglio* kommen auf Grund von Röntgenanalysen zur Formel II, die mit den Eigenschaften der Substanz in Einklang steht. (Nature [London] 182, 247 [1958]). — Ost. (Rd 338)

Pseudoazulene. Die Darstellung eines neuen heterocyclischen Systems, Cyclopenta-pyran, isoelektronisch mit Azulen, beschreibt *G. V. Boyd*. Es gelang die Synthese von drei Vertretern, die stabil sind, tiefe Färbung zeigen und einige Ähnlichkeit mit Azulenen besitzen. So entsteht 2-Phenyl-benzo-cyclopentapyran z. B. beim



Kochen von 3-Phenyl-5-salicylidien-cyclopenten-2-enon-1 in einer Mischung von Essigsäure und konz. Salzsäure, Eingießen der Lösung in ein großes Volumen Wasser und Umkristallisieren der ausfallenden Kristalle aus Benzol; purpurrote Prismen vom Fp 207–207,5 °C; Ausbeute 91 %. (J. chem. Soc. [London] 1958, 1978). — Ost. (Rd 299)

Alkylierungen mit Isopren-dibromid führte *J. Nickl* aus. Bei der Alkylierung von Natrium-malonester wurde 2-Isopropenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester (I) erhalten. In eine Suspension von 0,5 Mol Natrium-malonester in absol. Alkohol wurde

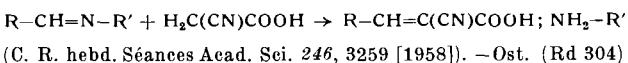


innerhalb von $\frac{1}{2}$ h eine Lösung von 0,25 Mol des Bromides in absol. Alkohol eingerührt und anschließend noch 5 h unter Röhren gekocht und über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Der ölige Rückstand lieferte bei der Fraktionierung 18,7 g I (= 30 % d. Th.). Aus Natriumcyanessigsäure-äthylester wurde analog in 26 proz. Ausbeute 1-Cyan-2-isopropenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester erhalten. Alkylierung von enolisierbaren cyclischen β -Diketo-Systemen liefert 2-Isopropenyl-dihydrofuran-Derivate. So wurde aus Dimedon ein farbloses Öl erhalten, das nach Hydrierung (mit Pt-Katalysator) 1-Isoamyl-4,4-dimethylcyclohexandion-(2,6) gab. (Chem. Ber. 91, 553 [1958]). — Ost. (Rd 342)

Die Einwirkung von Chlortrifluorid auf Trichloressigsäure untersuchten *F. Cuthbertson*, *T. F. Holmes*, *W. K. R. Musgrave* und *M. C. Tanner*. Bei 80 bis 100 °C wird die Säure rasch zersetzt; als Reaktionsprodukte treten CO_2 , CCl_4 , Chlorfluormethane, Hexachloräthan und Säurehalogenide auf. Die Autoren nehmen an, daß die Reaktion nach einem Radikalmechanismus verläuft. (J. appl. Chem. 8, 390 [1958]). — Ost. (Rd 303)

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1638 [1925].

Zahlreiche Imine reagieren leicht mit Cyanessigsäure. So liefert Diphenylcarbimin mit Cyanessigsäure bei Zimmertemperatur β , β -Diphenyl- α -cyan-acrylsäures Ammonium in guten Ausbeuten; beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Salzes fällt die reine Säure an (Fp 212 °C). Auch N-substituierte Imine reagieren nach diesem Schema:



Den Wert von magnetischen Kernresonanzuntersuchungen zur Strukturermittlung organischer Stoffe beweisen *E. J. Corey* und Mitarbeiter durch die Untersuchung von Furanen, und zwar 2-Methyl, 2,3-Dimethylfuran, mehreren Carbonsäuren, Furfurylalkohol und Furfural; Menthofuran, Cafestol, Columbin und Limonin dienen als Beispiel für die Anwendung im Naturstoffgebiet. Das Protonenresonanzspektrum des Furans und seiner Derivate zeichnet sich durch zwei intensitätsgleiche Triplets aus, von denen die α -ständigen Protonen die stärkere Verschiebung in Bezug auf Wasser, das als Bezugssubstanz diente, erleiden (Folge einer Nachbarschaftswirkung des heterocyclischen Sauerstoffs). Die Triplets kommen durch eine spin-spin-Kopplung der Protonen zustande. Ein Vergleich mit analogen Verbindungen (Dihydro-pyran, Vinyläthäther) und anderen Heterocyclen (Pyrrol, Thiophen) zeigt, daß diese Verschiebungen beim Furan-Ring besonders groß sind. Die Untersuchungen wurden mit einer 40 MHz-Variante Apparatur ausgeführt; als Lösungsmittel dienten Tetrachlor-kohlenstoff, Methylenechlorid und Deuteriochloroform. (J. Amer. chem. Soc. 80, 1204 [1958]). — Wo. (Rd 297)

Triguanid, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NHC}(\text{NH})\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_7$, synthetisierten *K. N. Nandi* und *M. A. Phillips* in Form des Sulfats durch Erhitzen von Biguanid-sulfat mit Cyanamid auf 180 °C. Die bisher ebenfalls unbekannten 1,1-Dialkyl-triguanid-sulfate wurden durch Erhitzen von Biguanid-sulfat mit Dialkyleyanamid auf 180 °C erhalten. Die Sulfate von 1,1-Dimethyl-, 1,1-Diäthyl- und 1,1-Diallyl-triguanid sind in kaltem Wasser wenig löslich. Sie sind bequem in die besser löslichen Hydrochloride überführbar. 1,1-Dimethyl-triguanid-hydrochlorid ist auch durch Erhitzen von 1,1-Dimethyl-biguanid-hydrochlorid mit Cyanamid auf 180 °C herstellbar. (Chem. and Ind. 1958, 719). — Ma. (Rd 306)

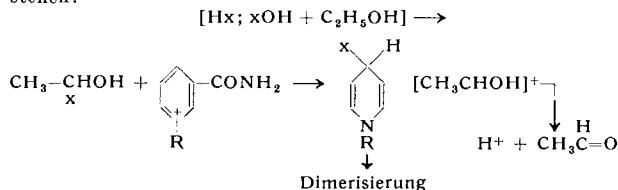
Den Einfluß kleiner Mengen Äthan bei der Crackung von Methan untersuchten *J. E. Germain* und *C. Vaniscotte* und fanden, daß kleine Mengen (0,5 %, 1,6 %, 3 %) die Initialgeschwindigkeit der Reaktion bei 1000–1100 °C sehr erheblich heraufsetzen. Als Kontakt diente SiO_2 . Dies ist ein weiterer Beweis für den radikalischen Mechanismus der Methan-Crackung. Die Steigerung der Initialgeschwindigkeit ist verbunden mit einer Steigerung der Sekundärreaktionen: Mit steigenden Mengen Äthan steigt auch der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen im Reaktionsprodukt. Mit der Dauer der Reaktion tritt allmählich eine Inversion ein, die wohl dadurch bedingt ist, daß infolge Sekundärreaktionen Produkte entstehen, die als Inhibitoren wirken. (Bull. Soc. Chim. 5. Serie, 1958, 964). — Ost. (Rd 336)

Thia- γ -pyron wurde von *Roland Mayer* direkt aus γ -Pyron und wäßriger Natriumhydrogensulfid-Lösung dargestellt. 10 g γ -Pyron wurden in 30 ml H_2O gelöst und mit überschüssigem, frisch bereitetem $\text{NaSH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Die braun-rote Lösung wurde 45 min auf dem Wasserbad erhitzt und nach Zugabe von Natriumchlorid und Natriumsulfat in der Kälte nacheinander mit Äther und Chloroform gut extrahiert. Es wurden farblose Nadeln aus CCl_4 vom Fp 110,5–111,0 °C erhalten; Ausbeute 3–5 g. (Chem. Techn. 10, 418 [1958]). — Ost. (Rd 341)

Hexabrom-naphthalsäure-anhydrid haben *N. P. Buu-Hoi* und *P. Jacquignon* dargestellt, indem 20 g Naphthalsäure-anhydrid in 187 g 65 proz. Oleum gelöst und anschließend mit 97 g Brom versetzt wurden. Das Gemisch wurde 3 h auf 180 °C und dann $\frac{1}{2}$ h auf 200 °C erhitzt. Nach Erkalten gießt man die Mischung auf Eis und kristallisiert den Niederschlag zweimal aus Eisessig um: farblose Kristalle, Fp 267 °C (bei 255 °C teilweise Zersetzung). Die Verbindung ist ein ausgezeichneter Komplex bildner. So werden mit Pyren glänzende, lange, rote Nadeln erhalten, die bei 150 °C schon teilweise zerfallen. Mit 3-Äthylpyren bilden sich glänzende rote Nadeln, die bei 101 °C schmelzen. Perylen bildet tief dunkelgrüne Nadeln, Fp 219 °C, Benzo-1,2-carbazol violette Nadeln, Fp 194 °C. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 246, 3475 [1958]). — Ost. (Rd 305)

Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf Alkohol enthaltende Lösungen von Diphospho-pyridinnucleotid in Wasser untersuchten *G. Stein* und *A. J. Swallow* (220 und 190 kVp, 40000 r, Konz. $3 \cdot 10^{-4}$). Dabei entsteht aus Äthanol Acetaldehyd und hydriertes

DPN, G(-DPN) 6,9. Die Versuche wurden unter Ausschluß von Sauerstoff vorgenommen. Das hydrierte DPN zeigt ein Maximum bei 340 m μ , das bei enzymatischer Reaktion nicht beobachtet wird. Aus der Umsetzung dieses Produktes mit Methylenblau ist auf eine dimere Struktur zu schließen. Um zu erfahren, welcher Teil des DPN reagiert hat, wurden Parallelversuche mit Adenosin-5'-phosphat und 1-Methyl- und 1-Propyl-nicotinamid ange stellt. Dabei zeigt nur das Nicotinamid-Derivat ähnliche Effekte. Es konnte auch eine im Fall des 1-Propyl-Derivates kristallisierte Verbindung isoliert werden, die sich chemisch wie ein Dihydropyridin-Derivat verhielt, aber anders als 1,4-Dihydro-Verbindungen. Da G(-DPN) doppelt so groß ist wie bei analogen Versuchen mit Methylenblau oder Chinonen, nehmen die Autoren eine Dimerisierung nach einem Energieübergang über die Pyridin-Ringe an, wobei der entscheidende Schritt in der Bildung eines Semipinakon-Radikals aus dem Alkohol und anschließendem charge transfer besteht; die Dehydrierung des Alkohols geschieht durch die H-Atome und OH-Radikale, die aus dem Wasser entstehen:



(J. chem. Soc. [London] 1958, 306) — Wo. (Rd 298)

Isodrosopterin, ein Augenpigment aus *Drosophila melanogaster* erhielt M. Viscontini kristallin. Das nach einer früher beschriebenen Methode¹⁾ von zwei anderen Drosopterinen vorgetrennte Isodrosopterin wurde an einer Cellulosepulversäule feingetrennt. Aus 500 g Imagines wurden ca. 8 mg feiner, orangegefärbter Nadeln erhalten, die bei der Analyse die Werte C 45,80, H 4,91, N 31,44 % lieferten. Das UV-Absorptions-Spektrum ist mit dem des Drosopterins fast identisch; Isodrosopterin ist aber weniger farbig als Drosopterin. Die spez. optische Drehung ist vom pH-Wert abhängig und beträgt bei pH 7 bis 8 + 2150° (c = 9 mg/100 ml). (Helv. chim. Acta 41, 922 [1958]). — Ost. (Rd 302)

Die natürliche Komponente, die durch Isooctan-Inaktivierung von Bernsteinsäure-Cytochrom c-Reduktase extrahiert wird, ist weder mit Vitamin E noch mit Vitamin K identisch, sondern nach den Untersuchungen von G. V. Marinelli, J. Erbland, M. Morrison und E. Stotz ein Lipoid. Das aus Schweineherz hauptsächlich durch Chromatographie an Kiesel säure weitgehend angereicherte aktive Material besteht aus 3 bis 4 Lipoid-Komponenten von ähnlicher chemischer Struktur. Es handelt sich um Fettsäure-monoster, teilweise -Ketoester. Die Fettsäure-Komponenten bestehen aus Dien- und Triensäuren, sowie einer gesättigten Fettsäure (wahrscheinlich Stearinäure). Die Alkohol-Komponenten besitzen wenigstens zu einem großen Teil lange ungesättigte Ketten. Unter vielen enzymatisch geprüften Verbindungen waren interessanterweise außer den Vitaminen E und K₁: Phytol, ungesättigte Triglyceride, gewisse Kohlenwasserstoffe (!), langketige Keto-Ester und die Methylester von Linolensäure und Cholesterin wirksam. (J. Amer. chem. Soc. 80, 402 [1958]). — Mö. (Rd 358)

Die eigentliche Funktion der Vitamine E und K bei der Atmung scheint vor allem darin zu bestehen, durch ihre Isopren-Seitenkette Bausteine für funktionelle Elemente der Mitochondrien zu liefern. F. Weber, U. Gloor und O. Wiss konnten zeigen, daß hochgereinigte, durch Isooctan-Extraktion inaktivierte Bernsteinsäure-Cytochrom c-Reduktase nicht nur durch α -Tocopherol und Vitamin K₂, sondern auch durch α -Tocopherolacetat, α -Tocopherylchinon, Di-O-acetyl-dihydrovitamin K₁, Phytol, Squalen (weniger durch Isophytol und Phytansäure), sowie durch das kürzlich aus verschiedenen Organen isolierte Ubichinon²⁾ und dessen Dihydroacetat reaktiviert wird. Stearinäure, Ölsäure, Linolsäure, Vitamin A und Cholesterin sind dagegen ohne Einfluß. Andererseits wird die Wirkung des unbehandelten Enzyms nur durch 2-Methyl-1,4-naphthochinon gesteigert (allerdings mit weit kleineren molaren Konzentrationen, als sie beim behandelten Enzym für Vitamin K₂ wirksam sind). Die Autoren nehmen weiterhin an, daß das in seiner Konstitution noch nicht völlig aufgeklärte Ubichinon — wegen seiner Wirk samkeit beim extrahierten Enzym — noch eine Isopren-Seitenkette enthalten muß. (Helv. chim. Acta 41, 1038, 1046 [1958]). — Mö. (Rd 358)

¹⁾ Helv. chim. Acta 40, 968 [1957].

²⁾ Chem. and Ind. 1957, 1649.

Über die Behandlung einer schweren E 605 (Diäthyl-p-nitrophenyl-thiophosphat)-Vergiftung mit Atropin und dem Esterase-Reaktivator Pyridin-aldoxim-(2)-methojodid (PAM) berichten W. D. Erdmann, F. Sakai und F. Scheler. Der Patient hatte etwa 12 cm³ einer 50 % Lösung (= 6 g; das 10–20fache der tödlichen Dosis) des Pflanzenschutzmittels getrunken. Injektion von Atropin (8x2 cm³) und künstliche Beatmung (Intubation) waren in den ersten zwei Stunden lebensrettend, aber erst i.v.-Injektion von 0,5 g des spezifischen Antidots PAM besserte durch rasche und weitgehende Reaktivierung der blockierten Bluterasen den Zustand des Patienten entscheidend. Nach 2 $\frac{1}{2}$ h abermals Gabe von 0,5 g PAM, um der Nachresorption von PAM aus dem Magen-Darm-Kanal vorzubeugen. Obwohl PAM die Bluthirnschranke nicht oder nur wenig passieren kann, traten keine zentralen Lähmungen auf. Die beschriebene kombinierte Behandlung stellt auch nach tierexperimentellen Erfahrungen die heute optimale Therapie bei Vergiftungen mit Alkylphosphaten dar; bei E 605-Vergiftungen des Menschen wurde PAM bisher nur in leichten bis mäßig schweren Fällen angewandt. (Dtsch. med. Wschr. 83, 1359 [1958]). — Ha. (Rd 366)

S(β -Carboxäthyl)-L-eystein und Albizzin, zwei neue pflanzliche Aminosäuren, wurden von R. Gmelin, G. Strauss und G. Hasenmaier aus Samen von *Albizzia julibrissin Durazz* (Mimosaceae) isoliert. Albizzin ist nach den bisherigen Ergebnissen als eine α -Amino- β -ureido-propionsäure anzusehen. (Z. Naturforsch. 13b, 252 [1958]). — Ost. (Rd 274)

Sirenin, ein Sexualhormon des Schimmelpilzes Allomyces, das in den weiblichen Gameten gebildet wird und die Anlockung der männlichen Gameten verursacht, konnte L. Machlis weitgehend rein darstellen. Die in dünner Schicht unter wenig dest. Wasser ausgebreiteten Mycelien eines weiblichen Stammes (F-2) wurden durch häufigen Wasser-Wechsel zur Gameten-Bildung angeregt, wobei das Hormon ins Wasser ausgeschieden wird. Die wäßrigen „Extrakte“ wurden durch Seitz-Filtration von den weiblichen Gameten befreit, an Kohle adsorbiert, das mit Chloroform erhaltenen Eluat zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Wasser extrahiert und der im Vakuum zur Trockne gedampfte Extrakt wieder in Chloroform aufgenommen. Diese Lösung diente zur Fraktionierung an Kiesel säuregelen-Kolonnen, zunächst mit Chloroform, dann mit Chloroform/Methanol 99:1 als Elutionsmittel. Die wenigen im Test mit männlichen Gameten¹⁾ hochaktiven²⁾ (von den Lösungsmitteln befreiten) Fraktionen wurden analysiert. Nach der Elementaranalyse ist die Formel C₂₁H₃₆O₇N wahrscheinlich. Das hieraus berechnete Mol-Gew. von 414 stimmt mit dem massenspektrometrisch bestimmten von 386 leidlich überein. Nach den IR-Spektrum-Befunden kann auf die Anwesenheit eines Lactonrings, von Keto- bzw. Aldehyd-Gruppen und von C=C- oder C=N-Doppelbindungen, auf die Abwesenheit aromatischer Ringe und von OH- und COOH-Gruppen geschlossen werden. (Nature [London] 181, 1790 [1958]). — Mö. (Rd 361)

γ -Amino-butyrylcholin wurde von K. Kuriaki und Mitarbeitern papierchromatographisch im Hundegehirn nachgewiesen. Es wirkt im Gegensatz zu allen bisher bekannten Cholin-estern (Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-cholin) hemmend auf die Nerventätigkeit. Nach Injektion in Ratten wird eine Verminderung der HCl-Konzentration im Magensaft beobachtet, wogegen Acetylcholin die Acidität des Magensaftes erhöht. (Nature [London] 181, 1336 [1958]). — Hg. (Rd 287)

Parietinsäure, ein neuer Pigment-Stoff aus der gelben Wandflechte *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. wurde von W. Eschrich hauptsächlich unter Anwendung von Ringchromatographie und Vacuum-Sublimation in dunkelgelben Kristallen isoliert. Ihre Konstitution als 6-Methoxy-1,8-dihydroxy-anthrachinon-3-carbonsäure konnte im Vergleich mit einem halbsynthetischen Präparat festgelegt werden. Das letztere wurde durch CrO₃-Oxydation von natürlichem Parietin³⁾ (6-Methoxy-1,8-dihydroxy-3-methyl-anthrachinon⁴⁾, dem schon vor mehr als 100 Jahren „isolierten“ gelben Haupt-Pigment verschiedener *Xanthoria*-Arten, hergestellt. In jüngerer Zeit sind noch zwei andere Oxydationsprodukte des Parietins in *X. substellaria* Wain. [syn. *X. fallax* (Hepp.) Arn.] nachgewiesen worden⁴⁾: Fallacinol, das an Stelle der 6-Methyl-Gruppe des Parietins eine prim. Alkohol-Gruppe trägt, und Fallacinal, der entspr. Aldehyd. Parietinsäure war bisher nur (unter dem Namen Emodinsäuremonomethyläther) synthetisch bekannt⁵⁾. (Biochem. Z. 330, 73 [1958]). — Mö. (Rd 360)

¹⁾ L. Machlis, Physiol. Plantarum 11, 181 [1958].

²⁾ Minimal wirksame Dosis 10 mg/cm³.

³⁾ F. Rochleder u. W. Heidt, Liebigs Ann. Chem. 48, 1 [1843]; R. D. Thomson; J. prakt. Chem. 33, 210 [1844].

⁴⁾ M. Asano u. S. Fujiwara, J. Pharmaceut. Soc. Japan 56, 185 [1936]. T. Murakami, Pharm. Bull. [Tokio] 4, 298 [1956].

⁵⁾ R. Eder u. F. Hauser, Helv. chim. Acta 8, 126 [1925].