

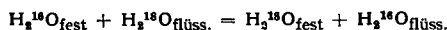
Radioaktivität nach dem Windscale-Reaktor-Unfall. 8 Tage und 25 Tage nach dem Unfall wurden oberirdische Pflanzenteile gesammelt. Die Aktivität war im allgem. umso geringer, je größer die Entfernung vom Reaktor war. Schwankungen im Umkreis gleicher Entfernung wurden wahrscheinlich durch lokale meteorologische Bedingungen verursacht. Systematische Untersuchungen bezüglich der Pflanzenarten zeigten, daß Gräser weniger Aktivität als alle anderen Pflanzen besaßen, vermutlich weil die Oberfläche kleiner ist. Brennessel-Proben, die nach 25 Tagen gesammelt waren, wiesen zum gleichen Zeitpunkt eine geringere spezifische Aktivität auf als die nach 8 Tagen gesammelten, wahrscheinlich weil inzwischen durch Regen ein Teil des aktiven Materials abgewaschen worden war. Auch das spricht dafür, daß Aktivitätsaufnahme durch die Wurzeln kaum eine Rolle gespielt haben dürfte. Im allgemeinen rührte die Aktivität von einem Isotopengemisch her. In einem Fall wurde in einer Menge von weniger als 1 mg eine Aktivität von 0,12 μC gefunden, die hauptsächlich von ^{90}Sr stammte. (Nature [London] 181, 1391 [1958]). — Sn. (Rd 394)

Durch Herstellung nahezu Isotopen-reiner Proben der Stickstoff-Isotopenverbindungen $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ war es K. Clusius und K. Schleich möglich, die Dampfdrucke dieser Stoffe zwischen ihren Schmelz- und Siedepunkten mit großer Genauigkeit direkt zu vergleichen. Beim Stickstoff ist der Dampfdruck der Mischmolekel $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ innerhalb der Fehlergrenze gleich dem arithmetischen Mittel der Dampfdrucke von $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$; ein Einfluß der Molekülsymmetrie wurde also nicht beobachtet. Die relative Dampfdruckdifferenz $[p(^{14}\text{N}_2) - p(^{15}\text{N}_2)]/p(^{15}\text{N}_2)$, die am Siedepunkt ($\approx 77^\circ\text{K}$) ungefähr $8 \cdot 10^{-3}$ beträgt, ist praktisch genau so groß wie bei dem Molekelpaar $^{16}\text{O}_2$ / $^{18}\text{O}_2$. Dagegen wurde beim Stickstoffmonoxid ein wesentlich größerer Dampfdruckunterschied der Isotope festgestellt: Am Siedepunkt ($\approx 121^\circ\text{K}$) liegt der Dampfdruck von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ um 2,6% über dem von $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und um 3,6% über dem von $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$. Der große Dampfdruckunterschied beim NO wird qualitativ damit erklärt, daß die Isotopenverschiebung zwischen den Monomeren NO_{gas} und $\text{NO}_{\text{flüss.}}$ wegen des starken Assoziationsvermögens dieser Verbindung in der flüssigen Phase durch eine zusätzliche Verschiebung zwischen dem monomeren $\text{NO}_{\text{flüss.}}$ und den Assoziaten, z. B. $(\text{NO})_2$, verstärkt wird. Der hohe elementare Trennfaktor sollte eine wirtschaftliche Gewinnung der Isotope ^{15}N , ^{17}O und ^{18}O durch Rektifikation von Stickstoffmonoxid ermöglichen. (Helv. chim. Acta 41, 1342 [1958]; vgl. auch diese Ztschr. 70, 578 [1958]). — Bi. (Rd 437)

Die Isotopentrennung beim Gefrieren von Wasser und die Diffusionskonstanten von D und ^{18}O im Eis untersuchten W. Kühn und M. Thürkau. Bei der teilweisen Kristallisation von Wasser tritt eine Isotopenverschiebung zwischen dem Eis und dem Wasser auf, die für die Wasserstoff-Isotope durch die Austauschreaktion



beschrieben wird. Für die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion liefert eine Abschätzung, die auf der Differenz der Schmelzpunkte von H_2O und einer hypothetischen, aus reinem HDO bestehenden Flüssigkeit sowie auf der molaren Schmelzwärme von Wasser beruht, für 0°C den Wert $\alpha = 1,0186$. Die experimentelle Bestimmung ergab an einer mit ≈ 10 Mol-% D_2O markierten Wasserprobe den Elementareffekt $\alpha - 1 = 1,71 \cdot 10^{-2} \pm 0,05 \cdot 10^{-2}$. Die Verschiebung der Sauerstoff-Isotope ist wesentlich geringer; für die Austauschreaktion



wurde der Elementareffekt $\alpha - 1 = 4,8 \cdot 10^{-4} \pm 0,8 \cdot 10^{-4}$ gemessen. An verschiedenen, mit D bzw. ^{18}O angereicherten Eisproben wurde die Diffusionskonstante der Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Isotope im Eis, die für die Einstellungsgeschwindigkeit der untersuchten Austauschreaktionen maßgeblich ist, experimentell bestimmt. Die Meßwerte für D_2O und H_2^{18}O stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein, was damit erklärt wird, daß die Diffusion im Eis auf dem Wandern der ganzen Molekel beruht. Der Betrag der Diffusionskonstanten wurde bei $-1,5^\circ\text{C}$ bis -2°C mit $D_E = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ etwa 10^4 mal kleiner gefunden als im flüssigen Wasser. Die Autoren diskutieren die Möglichkeit, den Effekt in einer Gegenstromanordnung zu vervielfachen und für die praktische Isotopentrennung nutzbar zu machen. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß eine Vervielfachung des Elementareffektes wegen des außerordentlich kleinen Diffusionskoeffizienten im Eis nur dann mit erträglichem Aufwand möglich ist, wenn es gelingt, Eiskristalle mit einer möglichst einheitlichen linearen Abmessung von höchstens

10^{-4} cm herzustellen und im Gegenstrom zum Wasser zu bewegen. Es wird auf die prinzipielle Möglichkeit hingewiesen, derartig kleine Eiskristalle homogener Größe durch Gefrieren wäßriger Gele zu erzeugen. (Helv. chim. Acta 41, 938 [1958]). — Ri. (Rd 438)

Die Eichung von Calorimetern mittels der Wärme aus der Zerfallsenergie von Plutonium-239 schlägt Lord Rothschild vor. Die Methode ist den herkömmlichen an Genauigkeit überlegen. ^{239}Pu , das im Gleichgewicht mit seinem Zerfallsprodukt (^{235}U) stehen muß, wird als PuO_2 in eine Hohnadel eingeschlossen. Die Nadel wird in ein 2,4 ml Mikrocalorimeter nach Clarke-Rothschild¹⁾ gebracht und die Zerfallswärme mit Peltier-Thermoelementen gemessen. Aus der Zerfallsenergie von ^{239}Pu (5,235 MeV/Kern), der Beziehung $1 \text{ MeV} = 3,829 \cdot 10^{-11} \text{ kcal}$ und der Halbwertszeit von ^{239}Pu (24360a) ergibt sich für PuO_2 eine Zerfallswärme von 1,4891 kcal/mg/h. Aus der Menge an eingebrachten PuO_2 läßt sich somit bequem die Gesamtwärmemenge ermitteln und mit der gemessenen vergleichen. Es wurde zwischen beiden Werten eine Differenz von 0,6% gefunden, die evtl. auf unreines PuO_2 oder auf einen ungenauen Wert der Halbwertszeit von ^{239}Pu zurückzuführen ist. (Nature [London] 182, 789 [1958]). — Ga. (Rd. 442)

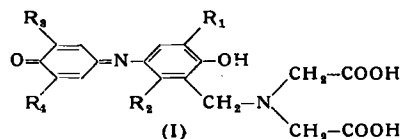
Zur Extraktion von Uran und Plutonium aus anderen Spaltprodukten in wäßriger Phase benutzen V. M. Vdovenko und M. P. Kovalskaia eine Mischung von 85 Vol.-% Dibutyläther und 15 Vol.-% CCl_4 . Diese explosionsichere Mischung der Dichte 0,89 besitzt eine genügend große Kapazität für die Nitrate des VI-wertigen Urans und Plutoniums. (Die Oxydation wurde mit Kaliumbichromat vorgenommen.) Das Lösungsmittel ist durch einen sehr geringen Verteilungskoeffizienten für Spaltprodukte gekennzeichnet, die beim Bestrahlen von ^{235}U entstehen. Darüber hinaus besitzt es eine ausgesprochene Spezifität für einige chemische Formeln der Spaltprodukte, die in der wäßrigen Phase erscheinen. Wenn ein Teil der aktiven Spaltprodukte extrahiert ist, nimmt die Extrahierbarkeit des übrigen Anteils ab und wird vernachlässigbar klein, während die Aussalzbarekeit und Komplexbildungsfähigkeit der Lösung erhalten bleibt. (Atom-Konferenz Genf 1958, P/2216). — Ost. (Rd 420)

Ein Verfahren zur Entfernung von oxydischen Stickstoff-Verbindungen aus konz. Schwefelsäure teilt Alfred Schmidt mit. In Schwefelsäure, die nach dem Gips-Schwefelsäure-Verfahren hergestellt wurde, liegen nur Verbindungen des III-wertigen Stickstoffs vor, während in regenerierten Säuren III- und V-wertige Verbindungen vorliegen können. Die III-wertigen Stickstoff-Verbindungen werden zunächst zu Salpetersäure oxydiert. Als Oxydationsmittel eignet sich (Belg. Pat. 508748) besonders H_2O_2 ; auch Peroxyschwefelsäure und Ozon sowie direkte elektrolytische Oxydation sind geeignet. Die Zerstörung der Salpetersäure gelingt mit Amidodisulfonsäure:



Pro g vorhandener V-wertiger Stickstoff sind 7 g Amidodisulfonsäure erforderlich. (J. prakt. Chem. 4. Reihe, 6, 201 [1958]). — Ost. (Rd 416)

Indophenol-Komplexone (I) sind eine neue Verbindungsgruppe, die J. Körbl und V. Svoboda herstellten. Die Darstellung gelang durch Einwirkung von o-Dicarboxymethyl-aminophenolen auf 2,6-Dihalogen-p-chinon-chlorimine in alkalischer Lösung oder durch Oxydation dieser Phenole im Gemisch mit 2,6-Dihalogen-4-aminophenolen mit Natriumhypochlorit. Zahlreiche Vertreter dieser Gruppe wurden als Natriumsalze in Form von violetten,



blauen, grünen oder schwarzen, in Wasser und Alkohol leicht-löslichen Kristallen erhalten, die in Äther unlöslich sind. Bei pH 3,5 bilden sie violette oder blaue Komplexe mit zahlreichen Ionen, z. B. Zr^{4+} , Bi^{3+} , Th^{4+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} ; einige Vertreter bilden auch Komplexe mit Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Beim Titrieren mit dem Natriumsalz der Äthylendiamin-tetraessigsäure reagieren die Komplexe von Th^{4+} , Bi^{3+} , Sc^{3+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} augenblicklich. (Chem. and Ind. 1958, 1233). — Ost. (Rd 422)

¹⁾ Proc. Roy. Soc. B, 147, 316 [1957].

Ein Azulen-Metallkomplex wurde von R. Burton und G. Wilkinson dargestellt. Molybdän-hexacarbonyl wurde mit Azulen in hochsiedendem Petroleum unter Rückfluß gekocht. Aus der Reaktionsmischung wurden feine schwarze Kristalle isoliert, die sich ohne zu Schmelzen oberhalb 150 °C zersetzen; Summenformel: $C_{16}H_6O_6Mo_6$. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich; etwas besser löslich ist sie in Eisessig und Chloroform und bildet hier rote Lösungen. Im IR-Spektrum finden sich charakteristische Banden bei 2033 und 1960 cm^{-1} . (Chem. and Ind. 1958, 1205). — Ost. (Rd 419)

Zur quantitativen Bestimmung der Hauptbestandteile technischer Phenolgemische schlägt eine einfache Bestimmung *L-Rappen* vor. Manche Phenole, z. B. die Kresol-Isomeren, bilden Additionsverbindungen, deren Erstarrungspunkt (EP) gemessen wird: Man setzt dem Gemisch die Additionsverbindung bildende Verbindung sowie reines Isomeres in bestimmter Menge hinzu, mißt den EP und erhält aus vom Autor aufgestellten Tabellen einen Zahlenwert, der mittels einer einfachen Formel den Prozentgehalt des gesuchten Phenols ergibt. Additionsverbindungen: o-Kresol/Lepidin; m-Kresol/Harnstoff; Phenol/2.5-Lutidin. Andere Phenole, etwa p-Kresol, Xylenole, werden durch Zumischung der reinen Komponente allein zum technischen Gemisch bestimmt. (Brennstoff-Chem. 39, 65 [1958]). — Gä. (Rd 413)

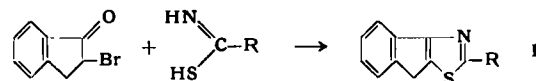
^{14}C -Carbonylmarkiertes Perlon® wurde von Ursula Drehmann und Erika Traulsen dargestellt: Aus Kaliumcyanid- ^{14}C und Benzoylchloramylamin wurde N-Benzoylcaponitril- ^{14}C erhalten, das durch 10stündiges Kochen mit der fünffachen Menge 50proz. H_2SO_4 in ϵ -Aminocapronsäure-1- ^{14}C überführt wurde. Durch Polykondensation wurde carbonylmarkiertes Perlon- ^{14}C erhalten (die „Isotopenausbeute“ ist gering). (Chem. Technik 10, 474 [1958]). — Ost. (Rd 418)

Fluor-Verbindungen sind gegen energiereiche Strahlen wesentlich beständiger als andere organische Halogenverbindungen, wie P. Y. Feng zeigen konnte. Dabei spielt die höhere C-F-Bindungsenergie sicher keine Rolle (die Chlor-Verbindungen sind z. B. genau so empfindlich wie die Jod-Verbindungen), sondern wahrscheinlich die energetische Unmöglichkeit der Elektronenaufnahme und nachfolgende Spaltung an einer C-F-Bindung. CF_4 , CHF_3 , CF_2Cl_2 , $CFCl_3$, CF_3C-CF_2Cl , PhF und $PhCF_3$ wurden in Substanz oder in Lösung in Benzol mit der Strahlung verbrauchter Brennelemente, von Spaltgasen oder ^{60}Co behandelt, wobei alle Proben vorher sorgfältig entgast wurden. Die Radikalausbeute wurde durch Extinktionsverminderung von DPPH bei 525 m μ oder durch die Viskositätsverminderung beim Abbau von Polystyrol gemessen. Die G-Werte (Radikale pro 100 eV absorbiert. Energie) lagen unabhängig von der Konzentration bei 0,6–1,5 (vgl. CCl_4 /Benzol 32–37). Mit dem Lösungsmittel Benzol reagierte nur CF_4 , es entstanden C_6H_5F und $C_6H_5CF_3$, wobei die G-Werte bei einer Konzentration von 22 % von etwa 0,2 auf 1,3 bzw. 1,5 anstiegen. Da in Gegenwart zerfallender Peroxyde diese Reaktion ausbleibt und auch sonst bei Radikalreaktionen an Aromaten eher Addition als Substitution beobachtet wird, muß die Reaktion über Ionen verlaufen, z. B. über das CF_3^+ , das sich bei massenspektroskopischen Untersuchungen von CF_4 hauptsächlich zeigt. (Genfer Atomkonferenz 1958, P/922). — Wo. (Rd 402)

Ein direkter Nachweis für die Bildung von Ionen bei photochemischen Reaktionen gelang H. Rüppel und H. T. Witt mit Hilfe einer empfindlichen Leitfähigkeitszelle aus Quarz. Lösungen von Triphenylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenyldiamin und Chlorophyll b in besonders gereinigtem Hexan (Konz. 10^{-5} Mol/l) wurden mit einem Elektronenblitz ($t = 10^{-4}$ sec, elektrische Energie bis 180 Wsec) belichtet, während an der Zelle ein Feld von ca. 1000 V/cm lag. Die bei der Bestrahlung entstehenden Stromstöße wurden über einen Impulsverstärker oszillographisch registriert (ca. 10^{-13} Asec bei einer unteren Meßgrenze von $8 \cdot 10^{-16}$ Asec). Durch Einschaltung verschiedener Filter ließ sich bei Triphenylamin zeigen, daß eine merkliche Photoionisation nur bei Anregung in der kurzwelligen Bande ($< 220 nm$) eintritt; auch bei Chlorophyll b beobachtet man die Stromstöße erst bei einer Anregung unterhalb 400 nm. Die Stromstöße nehmen linear mit der Feldstärke zu, sie nähern sich mit wachsender Konzentration einem Sättigungswert. In Gegenwart von Sauerstoff ist die Zunahme der Stromstärke mit der angelegten Feldstärke geringer als unter Stickstoff. (Z. physik. Chem. NF. 15, 321 [1958]). — Wo. (Rd 403)

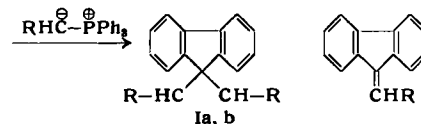
Heterocyclische Fluoren-Analoga stellen C. L. Arcus und G. C. Barrell durch Umsetzung von 2-Brom-indanon-1 mit Thioformamid bzw. dessen am C substituierten Derivaten (Thioacetamid, Thiobenzamid, Thioharnstoff) dar. Es entstehen dabei Indeno-(1'2'-4.5)thiazole I, bzw. dessen 2-Derivate, I, R = H: Fp 66 °C;

R = CH_3 : Fp 91,5 °C; R = Phenyl: Fp 101–102 °C; R = NH_2 : Fp 210 °C. Mit KSCN entsteht 2-Thiocyanato-indanon-1, das mit



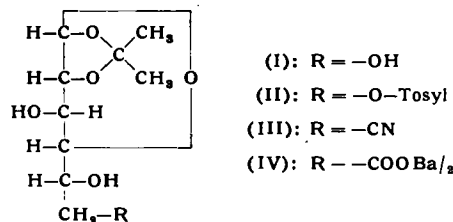
alkoholischer Salzsäure zum 2-Hydroxyindeno-(1'2'-4.5)thiazol (R = OH, Fp 228 °C) reagiert. (J. chem. Soc. [London] 1958, 2740). — Gä. (Rd 415)

Die Wittig-Reaktion zwischen Fluoren und Triphenylphosphin-alkyldenen untersuchten R. Mechoulam und F. Sondheimer. Bei der Reaktion von Fluoren mit überschüssigem Triphenylphosphin-n-butylden wurde Spiro-(2.3-dipropyl-cyclopropan-1.9'-fluoren) (Ia, R = C_3H_7), $C_{21}H_{24}$, Fp 44–45 °C, Ausbeute 50 %, erhalten. Triphenylphosphin-methylen gab das schon bekannte Spiro-(cyclopropan-1.9'-fluoren) (Ib, R = H), Fp 68–70 °C. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über 9-Alkylden-fluorene, da



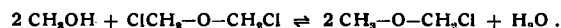
bei Behandlung von 9-n-Butylden-fluoren mit Triphenylphosphin-n-butylden die gleiche Spiroverbindung wie aus Fluoren entsteht. (J. Amer. chem. Soc. 80, 4386 [1958]). — Ma. (Rd 425)

6-Desoxy-hepturonsäure haben V. Frey und O. Szaboles dargestellt. Glucose wurde in ihre Isopropyliden-Verbindung (I) und durch Tosylierung in II überführt, die nach Grewe und Rockstroh mit KCN in III überführt wurde. III läßt sich aus reinsten Ausgangsprodukten kristallin isolieren (Fp 111–112 °C). Mit $Ba(OH)_2$

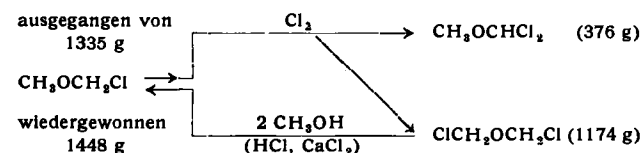


wurde IV erhalten, das mit Hilfe von Amberlite JR 120 in die freie Säure überführt wurde, die aus der Lösung durch Eindampfen und Umkristallisieren aus Äthanol in reiner kristalliner Form anfiel (Ausb. 23 %; Fp 175–176 °C, $[\alpha]_D^{20} = + 47,5^\circ$, Wasser). (Mh. Chemie 89, 350 [1958]). — Ost. (Rd 417)

Eine Darstellungsmethode für asymm. Dichlor-dimethyläther beschreiben A. Rieche und H. Gross. Chloriert man Monochlor-dimethyläther bei 15 bis 20 °C im UV, so findet man ein Maximum der Ausbeute des asymm. Äthers bei Einleiten von ca. 67 % der theoretischen Menge des Chlors; bei diskontinuierlicher Arbeitsweise ist das Verhältnis von symm. zu asymm. Verbindung 3:1. Die symm. Verbindung bildet nun bei Gegenwart von Methanol ein Gleichgewicht mit Monochlor-dimethyläther aus:

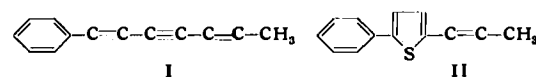


Dieses Gleichgewicht läßt sich durch Einleiten von HCl bis zur Sättigung nach rechts verschieben, wobei ein Zusatz von $\frac{1}{6}$ Mol. $CaCl_2$ vorteilhaft ist. Der Salzsäure kommt wahrscheinlich auch



noch katalytische Wirkung zu. Man erhält den Monochloräther in Ausbeuten bis zu 88,7 %. (Chem. Technik 10, 515 [1958]). — Ost. (Rd 421)

Neue natürliche Acetylen-Derivate isolierten J. S. Sörensen und N. A. Sörensen aus *Coreopsis-Spezies* (Compositae). Aus dem ätherischen Öl von *C. grandiflora* Hoggex Sweet, *C. saxicola* und *C. lanceolata*

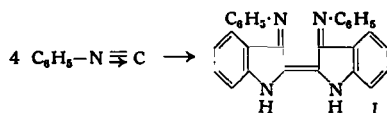


konnte durch Chromatographie an Al_2O_3 1-Phenylhepta-triin-(1.3.5) (I), Fp 55–56 °C, erhalten werden, dessen Konstitution

durch Synthese, ausgehend von Butin-(1)-ol-(3) über 1-Phenylheptadiin-(1.4)-diol-(3.6), bestätigt wurde. Ferner gelang die Isolierung von 2-Phenyl-5-(α -propinyl)-thiophen (II), $C_{13}H_{10}S$, Fp 42–43 °C, λ_{max} 310 m μ (Hexan). Das Tetrahydro-Derivat, 2-Phenyl-5-n-propylthiophen, erwies sich mit dem synthetischen Produkt identisch. In *Compositae*-Species konnten weitere Acetylen-Derivate des Thiophens gefunden werden. Eine früher aus *Coreopsis*-Arten isolierte, als 1-Phenyl-undeca-triin-(1.3.5)-dien-(7.9) bezeichnete Verbindung erwies sich als Gemisch aus Tridecatrien-(1.3.11)-triin-(5.7.9) und trans-1-Phenyl-hepta-diin-(1.3)-en-(5). (Acta chem. scand. 12, 756, 765, 771 [1958]). – Ma. (Rd 426)

Die Reaktion aktiven Stickstoffs mit Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan und Halogenmethanen untersuchten N. V. Klassen, M. Onyszchuk, J. C. McCabe und C. A. Winkler sowie S. E. Sobering und C. A. Winkler. Die drei Kohlenwasserstoffe geben mit steigender Reaktionsfähigkeit bei Einwirkung von aktivem N im Temperaturbereich von 50–350 °C als Hauptprodukte HCN und Äthylen. Die Relation Äthylen/HCN nimmt mit der Zahl der C-Atome des Reaktionspartners und steigender Temperatur zu. CH_4 , C_2H_2 , C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffe, $(CN)_2$ und NH_3 entstehen in untergeordneten Mengen oder spurenweise. CCl_4 bildet bei 110 °C und 420 °C mit N als gasförmige Produkte nur $CNCl$ und Cl_2 , wobei die Ausbeuten mit der Temperatur zunehmen. Aus $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 werden bei 260 °C und 420 °C HCl, HCN und $(CN)_2$, ferner Cl_2 und $CNCl$ gebildet. (Can. J. Chem. 36, 1217, 1223 [1958]). – Ma. (Rd 423)

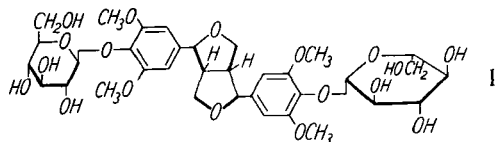
Die spontane Polymerisation des Phenylisocyanids zu Indigo-dianil, die einen neuen Weg in die Indigo-Reihe darstellt, klärte C. Grundmann auf. Phenylisocyanid erleidet spontane Umwandlung zu einem blauen Farbstoff (I), der bereits vom Entdecker des Phenylisocyanids, A. W. v. Hofmann beobachtet worden ist. I bildet sich beim Stehen von Phenylisocyanid neben anderen Polymerisationsprodukten harztartigen Charakters (20 °C, 2–3 Wochen, Ausbeute ca. 25 %; –15 °C, mehrere Monate, 35 %), hat die Zusammensetzung $(C_8H_5N)_4$, Fp 298 °C (Zers.), dunkelblaue, kupfrig-glänzende Nadeln, und geht bei CrO_3 -Oxydation in Eisessig in Isatin über. I erwies sich als identisch mit Indigo-dianil, das als Tetrameres des Phenylisocyanids aufgefaßt werden kann. Oxydation mit mäßig konz. HNO_3 führt zum roten Trinitrat des Dehydro-indigo-dianils, Reduktion (z. B. mit Phenylhydrazin)



zum farblosen 3.3'-Dianilino-dündolyl-(2.2'). Eine direkte Umwandlung von I in Indigo ist nicht möglich. Eine Übertragung der Synthese auf andere aromatische Isocyanide ist noch nicht gelungen. (Chem. Ber. 91, 1380 [1958]). – Ma. (Rd 424)

Die Fähigkeit tierischer Gewebe zu transäthyliren, haben H. Tuppy und K. Dus enzymatisch nachgewiesen. Mit Schweineleber-Homogenat gelingt in Gegenwart von Adenosintriphosphorsäure und Mg^{2+} die Übertragung der Äthyl-Gruppe des Äthionins auf Glycoeyamin zu N-Äthylglycoeyamin. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Transäthylierung durch Äthionin 1. über die tertiäre Adenosyl-Verbindung als aktive Zwischenstufe verläuft, 2. mit Hilfe derselben Enzyme zustandekommt, die auch die Übertragung der Methyl-Gruppe des Methionins bewirken, zumal Adenosintriphosphorsäure und Mg^{2+} ebenfalls für die Transäthylierung unbedingt erforderlich sind. – Die Transäthylierung dürfte in höheren Tieren normalerweise keine Rolle spielen, weil Äthionin oder andere geeignete Äthylgruppen-Donatoren in ihnen nicht vorkommen. (Mh. Chem. 89, 318 [1958]). – Mö. (Rd 429)

Liriodendrin, ein neues Lignan-diglucosid aus der Rinde des Tulpenbaums, *Liriodendron tulipifera* L., isolierte E. E. Dickey. Die kristallisierte Verbindung, Fp 269–270 °C, gibt bei saurer Hydrolyse neben D-Glucose ein neues Lignan, *Lirioresinol*, $C_{22}H_{36}O_8$, das



in zwei Formen, A, Fp 210–211 °C, $[\alpha]_D = +127^\circ$ ($CHCl_3$) und B, Fp 172–177 °C, $[\alpha]_D = +62,2^\circ$ ($CHCl_3$), erhalten wurde. Eine dritte Form entsteht bei der enzymatischen Spaltung mit Mandelemulsin: C, Fp 186–187 °C, $[\alpha]_D = +185$ –186 °C ($CHCl_3$). Auf Grund des

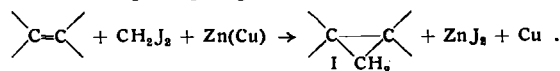
Abbaues der Dibromdimethyläther von A und B zu 4-Brom-5.6-dinitropyrogallol-trimethyläther und Bis-(hydroxymethyl)-bernsteinsäure-dilacton ist Lirioresinol ein mit Syringaresinol stereoisomeres Tetrahydro-1.4-bis-(4-hydroxy-3.5-dimethoxyphenyl)-furo-[3.4-c]furan und Liriodendrin das entspr. Di- β -n-glucosid (I). (J. org. Chemistry 23, 179 [1958]). – Ma. (Rd 345)

Thiooxydase, ein neues SH-Gruppen oxydierendes Enzym, wiesen H. A. Neufeld, L. F. Green, F. M. Latterell und R. L. Weintraub im Kulturfiltrat der pflanzenparasitären Pilze *Piricularia oryzae* Cav. und *Polyporus versicolor* nach. Das Enzym katalysiert die direkte Oxydation von Verbindungen mit der Gruppierung $>C-SH$ durch Luft- O_2 . Oxydierbare Substrate sind z. B. Dithiocarbamate, Alkylxanthate, Thioacetat, Dithioacetat, Thiophenol, Thioglykolat, Thiohistidin, Ergothionein usw. Butylmercaptan, Thioglycerin, Cystein, Glutathion und Mercaptobernsteinsäure werden nicht oxydiert. (J. biol. Chemistry 232, 1093 [1958]). – Ma. (Rd 344)

^{90}Sr in der Nahrung. Etwa 100 Nahrungsmittelproben aus den USA haben J. L. Kulp und R. Slakter analysiert. Für 1957 ergaben sich Durchschnittswerte von $6 \cdot 10^{-12}C$ $^{90}Sr/g$ Ca für Milch, 15 für Getreideprodukte, 10 für Gemüse. Da die USA-Bevölkerung 85 % der Ca-Zufuhr über die Milch erhält, ist der Sr-Gehalt der Milch weitgehend ausschlaggebend, und es folgt für die durchschnittliche Nahrung ein Mittelwert von $6,5 \cdot 10^{-12}C$ $^{90}Sr/g$ Ca. Im Extremfall müßte ein Vegetarier mit dem doppelten Wert rechnen. Monatsproben des Leitungswassers in New York City hatten $0,1 \cdot 10^{-12}C$ $^{90}Sr/l$, was für den menschlichen Genuß zu vernachlässigen ist. Selbst bei Genuß von 1 l Regenwasser pro Tag käme dessen ^{90}Sr -Beitrag erst auf 20 % der täglichen Zufuhr. (Science [Washington] 128, 85 [1958]). – Sn. (Rd 395)

Acetylen-substituierte Aminosäuren stellt K. Schlögl in Fortsetzung seiner Arbeiten über „unnatürlich“-substituierte Aminosäuren (z. B. Ferrocen-Aminosäuren¹), Allyl-glycin²) dar. Die Verbindungen gewinnt man durch Umsetzung von Formaminomalonsäure-diester mit Propargylbromid (bzw. dessen Derivaten) und Hydrolyse der Diester. – Oxydative Kupplung der β -alkinyl-substituierten Formaminomalonestere (Cu_2Cl_2/O_2) führt zu symmetrischen Acetylen-Derivaten, partielle und Totalhydrierung zu den Alkenyl- bzw. Alkyl-Verbindungen, während Wasseraddition (mit Hg-Salzen) die entspr. Ketone ergibt. Saure Hydrolyse der Reaktionsprodukte liefert dann jeweils die Aminosäuren. Diese wurden durch Umsetzung mit Phenylisocyanat (zu Phenyl-ureido-Derivaten) und weiter (durch Ringschluß) als 3-Phenylhydantoine sowie papierchromatographisch charakterisiert. (Mh. Chem. 89, 377 [1958]). – Gä. (Rd 414)

Eine neue Synthese von Cyclopropanen aus Olefinen teilen H. E. Simmons und R. D. Smith mit. Eine sehr variationsfähige, stereospezifische Synthese von Cyclopropanen des Typs I ist durch Reaktion ungesättigter Verbindungen mit Methyljodid und einer Cu–Zn-Legierung möglich:



Die Reaktion wird in siedendem Äther vorgenommen und liefert, stark abhängig von der benutzten Legierung, 10–70 % Ausbeute. In keinem Falle waren Isomere oder Umlagerungsprodukte nachweisbar. Beispiele: Äthylen \rightarrow Cyclopropan, 29 %, Cyclopenten \rightarrow Bicyclo[3.1.0]hexan, 27 %, Bicyclo[2.2.1]hepten-(2) \rightarrow Triacyclo[3.2.1.0]oktan, 47 %, Styrol \rightarrow Phenyl-cyclopropan, 32 %, 3-Phenyl-propen \rightarrow Benzyl-cyclopropan, 49 %, 1-(o-Methoxyphenyl)-propen \rightarrow 1-(o-Methoxyphenyl)-2-methyleyclopropan, Cyclohexen \rightarrow Bicyclo[4.1.0]heptan, 48 %, Crotonsäure-methylester \rightarrow 2-Methyleyclopropan-carbonsäure-methylester, 9 %, Vinylacetat \rightarrow Cyclopropyl-acetat, 31 %, cis-Hexen-(3) \rightarrow cis-1.2-Diäthyleyclopropan, 35,5 %, trans-Hexen-(3) \rightarrow trans-1.2-Diäthyleyclopropan-(3). (J. Amer. chem. Soc. 80, 5323 [1958]). – Ma. (Rd 458)

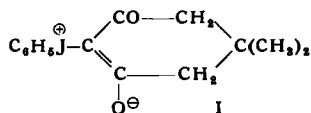
Tetrafluor-hydrazin, synthetisierten C. B. Colburn und A. Kennedy. Es wird durch Reaktion von NF_3 mit verschiedenen Metallen, wie rostfreiem Stahl, Cu, As und Bi in einem mit Cu-Spänen gefüllten Durchströmungsgefäß bei 375 °C (Verweilzeit 13 min, Ausbeute 62–71 %) erhalten und durch Destillation gereinigt; Kp –73 °C, Verdampfungswärme 3170 cal/Mol, krit. Temp. 36 °C, krit. Druck ca. 77 atm. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 9,75–10,75 und 13,60 μ . Das Massenspektrum steht mit der Konstitution in Einklang. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5004 [1958]). – Ma. (Rd 456)

¹) Mh. Chem. 88, 601 [1957].

²) Ebenda 85, 1060 [1954].

Ca-Dimethyl-, Sr-Dimethyl- und Ba-Dimethyl- synthetisierten D. A. Payne jr. und R. T. Sanderson. Die Metalle reagieren in granulierter Form in wasserfreiem Pyridin unter He-Atmosphäre leicht mit Methyljodid unter starker Verfärbung der Lösung und Bildung von Niederschlägen. Durch Kochen und längere Extraktion der letzteren mit frischem Pyridin werden die Dimethyl-Verbindungen fast farblos und reiner als 95proz. erhalten. Sie erleiden im Vakuum bis 400 °C keine nachweisbaren Veränderungen. Die Verbindungen hydrolysieren sehr rasch und werden in O₂- oder CO₂-Atmosphäre sofort weißglühend. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5324 [1958]). —Ma. (Rd 457)

Jodonium-Verbindungen. Zu einem neuen Typ von Jodonium-Verbindungen führt die Reaktion von Jodosobenzol mit Dimedon (in HCCl₃, Benzol oder Aceton); es bildet sich Phenyl-dimedonjodon (I). Dieses zeigt basische Eigenschaften, ist stabil gegen



Basen und bildet mit HCl und HNO₃ Anlagerungsverbindungen. Thermische Spaltung des HCl-Adduktes führt zu Jodbenzol und 2-Chlordimedon. I entsteht auch aus Dimedon und Phenyljodidfluorid. (E. Gudrinieze u. Mitarb., Z. allg. Chem. (russ.) 27, 2737 [1957]). —Gä. (Rd 439)

Die Synthese von radioaktiv markiertem Hypotaurin-³⁵S (Amino-äthansulfonsäure) beschrieb L. Pichat: ³⁵S-Thioharnstoff wird mit 2-Phthalimido-1-chloräthan zum Thiuronium-Derivat kondensiert, das mit Cl₂-Gas in Wasser zum entspr. 2-Phthalimido-1-sulfinylethanol-äthan reagiert. Dieses wird mit Zn/Alkohol in das Zn-Salz des Phthalyl-hypotaurins umgewandelt, das schließlich mit NaHCO₃ in das Na-Salz überführt wird. Die Phthalyl-Gruppe wird wie üblich mit Hydrazin entfernt. Freies Hypotaurin, NH₂-CH₂-CH₂-³⁵SO₃H, erhält man dann durch Ionenaustausch (Dowex-50, H-Form); Fp 170 °C; spezifische Aktivität 1 mc/mMol; Ausbeute 37% (bez. auf Thioharnstoff). (Atom-Konferenz Genf 1958, P/1234). —Gä. (Rd 446)

Neue Methoden zur Herstellung chlorierter Corticosteroiden geben S. K. Figdor und G. D. Laubach an. tert.-Butyl-hypochlorit greift eine Anzahl von Steroid-Doppelbindungen leicht an. Das anzunehmende Zwischenprodukt, ein Chloronium-Ion, reagiert mit passenden nucleophilen Agenzien, z. B. der Acyl-Gruppe, unter Bildung von Derivaten, die an der früheren Doppelbindung chloracetyliert sind. Bei Behandlung ungesättigter Steroide mit überschüssigem Chlor in CHCl₃ unter Rückfluß entsteht in manchen Fällen das Dichlor-steroid, das bei Alkalieinwirkung glatt in das ungesättigte Monochlor-steroid übergeht. (134. ACS-Meeting 1958, Nr. 108, 66 P.). —Ma. (Rd 447)

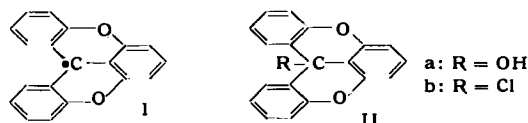
Die Reaktion von Trifluormethyl-hydrofluorid mit organischen Verbindungen untersuchten J. A. C. Allison und G. H. Cady. Die Verbindung ist ein wirksames Oxydations- und Fluorierungsmittel, das mit den meisten organischen Verbindungen reagiert, wobei vier Typen von Reaktionen unterscheidbar sind. 1. CH₄, CHCl₃ und CCl₄ sind inert. Bei Funkenanregung geben die beiden letztgenannten die gemischten Halogenmethane und Cl₂. 2. Bei Bestrahlung mit UV findet bei langsamer Zugabe des mit N₂ verdünnten Reagenzes zu verdünntem Äthylen Addition zu Trifluormethyl-2-fluor-äthyläther statt. Cyclopropan und Benzol reagieren anscheinend ähnlich, während Acetylen auch in Verdünnung explodiert. 3. Es findet glatt Fluorierung durch 2 F-Atome der Hydrofluorid-Molekel statt, wobei Carbonylfluorid oder CO₂ zurückbleiben. 4. Die Reaktion verläuft explosionsartig unter vollständiger Dehydrogenierung mindestens eines Teils des Kohlenwasserstoffs und Beteiligung aller vier F-Atome und Freisetzung von CO. (134. ACS-Meeting, 1958, Nr. 63, 37 P.). —Ma. (Rd 448)

Radioaktiv markiertes Benzol wird nach L. Pichat und Mitarb. ausgehend von ¹⁴CO₂ (aus Ba¹⁴CO₃), das auf dem üblichen Weg in Acetylen überführt wird¹⁾, nach einem dem Reppe-Prozeß ähnlichen Verfahren gewonnen. Katalysator: Triphenyl-phosphin-nickelcarbonyl. Das markierte, in Acetonitril gelöste Acetylen wird im Autoklaven in 24 h bei 80 °C zu Benzol trimerisiert. Danach wird im Vakuum destilliert und anschließend bei 75 °C gaschromatographiert (Säule 5,50 m; Ø 9 mm; stationäre Phase 30% Nonylphthalat auf Celit 545; Trägergas H₂, 16 ml/min). Benzol-Ausbeute 74% (Nebenprodukt: einheitlich markiertes Styrol, 10%); spezifische Aktivität 100 mc/mMol. (Atom-Konferenz Genf 1958, P/1234). —Gä. (Rd 445)

¹⁾ S. z. B. H. S. Turner u. R. J. Warne, J. chem. Soc. [London] 1953, 789.

Das Auftreten freier Radikale in einem Hochpolymeren während Polymerisation und Pyrolyse beobachteten P. L. Jain. Beim Erhitzen der Monomeren von „Bonar“, einem hochpolymeren, mit Epoxyharz modifizierten Polyesteramid, wird ab 125 °C paramagnetische Resonanzabsorption, als Zeichen der Bildung freier Radikale, beobachtet, die mit fortschreitender Temperatur (bis ca. 210 °C) und Polymerisation an Intensität wächst. Bei weiterer Temperatursteigerung nimmt letztere wieder ab und verschwindet schließlich vollends. Pyrolyse von „Bondar“ bei 250 °C ergab nach ca. 25 h eine zunehmende Absorptionsintensität. Da Polymerisationsgeschwindigkeit und Geschwindigkeit der Zunahme der Resonanzabsorption fast übereinstimmen, bietet der Nachweis freier Radikale ein elegantes Mittel zur Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit. Anscheinend verlaufen bei „Bonar“ Polymerisation und Abbau nach dem gleichen Radikalmechanismus und sollten demnach auch gleichzeitig erfolgen. Ähnliche Untersuchungen wurden an Polyvinylacetal und Glykol-Glycerin-Terephthalat ausgeführt. (J. Polymer Sci. 31, 210 [1958]). —Ma. (Rd 449)

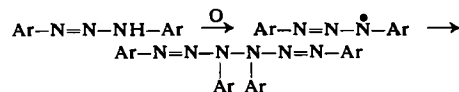
Dioxa-dihydrocöranthryl, ein „eingeebnetes“ Triphenylmethyl-Radikal. Über Synthese und Eigenschaften der Verbindung berichten O. Neunhoeffer und H. Haase. Das durch zwei Äther-Brücken in ebener Anordnung stabilisierte Triphenylmethyl ist in Lösung und im kristallinen Zustand praktisch vollständig



dissoziiert. Darstellung: die Grignard-Verbindung von Brom-anisol bildet mit 1-Hydroxy-xanthon 5,9-Dioxa-9,14-dihydrocöranthrol-(14) (IIa), das mit HCl/Eisessig/Acetyl-Cl zu IIb (als Hydrochlorid rote Kristalle; Fp 243 °C, Zers.) reagiert. Reduktion zum Radikal I mit CrCl₃ in HCl/Eisessig unter N₂. I: rote Kristalle; Fp 155–161 °C, Zers. (aus Benzol). I ist luftempfindlich, es bildet ein Peroxyd, Fp 210 °C. Das Radikal und seine Lösungen zeigen intensive rote Fluoreszenz. (Chem. Ber. 91, 1801 [1958]). —Gä. (Rd 441)

Radioaktiv markiertes Noradrenalin (β -¹⁴C) erhält man nach L. Pichat auf folgendem 6stufigen Weg: Veratrol-Mg-bromid wird mit ¹⁴CO₂ zur Veratrumssäure carboxyliert (90–95%). Letztere führt mit SOCl₂ zum entspr. Säurechlorid, das mit Diazomethan über das Diazoketon mit 48proz. HBr in 3,4-Dimethoxy- α -bromacetophenon überführt wird. Das Keton reagiert mit Phthalimidkalium (in Dimethylformamid) zu 3,4-Dimethoxy- α -phthaliminoacetophenon, welches durch HBr-Hydrolyse und Spaltung der Methyläther-Gruppen das entspr. Amino-keton (HBr-Salz) liefert. Hydrierung mit Pd/Kohle (in Eisessig, 25 °C, 760 mm Hg) ergibt schließlich das Noradrenalin- β -¹⁴C, das durch Ionenaustausch (Dowex-1, Acetat-Form) gereinigt wird; spezifische Aktivität 18 mc/mMol; Ausbeute 15%. (Atom-Konferenz, Genf 1958, P/1234). —Gä. (Rd 444)

1,3,4,6-Tetraaryl-hexazadlene-(1,5) konnten W. Theilacker und E.-C. Fintelmann durch Oxydation von in p-Stellung negativ (elektronen-anziehend) substituierten 1,3-Triazenen gewinnen. Die Dehydrierung der Diazoamino-benzole gelingt am besten mit einem Überschuß an KMnO₄ in Aceton bei Zimmertemperatur. Man



reinigt die Substanz durch chromatographische Adsorption an Al₂O₃. Die Cl-substituierten Hexazadiene sind blaßgelbe Kristallpulver, die sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzen. Die Benzol-Lösungen spalten beim Aufbewahren bereits bei gewöhnlicher Temperatur N₂ ab unter Bildung von Azoverbindungen. (Chem. Ber. 91, 1597 [1958]). —Gä. (Rd 440)

2,3-Dihydroxy-benzoylglycin, ein Stoffwechselprodukt von *Bacillus subtilis* bei Eisenmangel, identifizierten und synthetisierten T. Ito und J. B. Neilands. Eine Reihe von Organismen kann einem Fe-Mangel durch Bildung anomaler großer Mengen chelatbildender Stoffe begegnen. *B. subtilis* (Stamm NRRL b-1471) scheidet bei Fe-Mangel in die Kulturflüssigkeit ein Fe²⁺-Ion bindendes Agens ab, das als das bisher unbekannte 2,3-Dihydroxy-benzoylglycin, C₈H₇NO₅, Fp 210–211 °C, identifiziert wurde. Die Synthese gelang durch Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-benzoesäure mit Glycin-äthylester in Gegenwart von Dicyclohexyl-carbodiimid in Tetrahydrofuran. (J. Amer. chem. Soc. 80, 4645 [1958]). —Ma. (Rd 450)