

tiefe Werte der Molekularrefraktion. Die Reaktion mit HNO_2 unter Entwicklung von 1 Mol N_2 erklärt sich durch hydrolytische Aufspaltung des Pyrrolin-Ringes. Auch bei der N-Acylierung (z. B. Tosylierung oder Acetylierung) kann Ringsprengung eintreten. Amin I gibt bei der Zerewitinoff-Bestimmung nur ein, Amin E überhaupt kein aktives H-Atom, in Übereinstimmung mit der Δ^1 -Pyrrolin-Formel und der gleichen Feststellung an ähnlich gebauten Verbindungen¹¹.

Das N-methylierte Derivat des Amins E besitzt die für Enamine charakteristische Doppelbindungs-IR-Bande bei 1640 cm^{-1} , die sich bei Salzbildung (Perchlorat und Pikrat) nach 1675 cm^{-1} verschiebt; beim N-methylierten Derivat des Amins F fehlt diese Bande. Das Maximum der UV-Absorption verschiebt sich bei Übergang von der gesättigten zur ungesättigten Verbindung von $21 \text{ m}\mu$ nach $236 \text{ m}\mu$, die Basizität von $\text{pK}' = 10,1$ nach $\text{pK}' = 11,9$ entsprechend dem bei tert. Enaminen und ihren Hydrierungsprodukten festgestellten Unterschieden^{12, 13}.

Das N-Methyl-Derivat des Amins II übt an weißen Mäusen eine deutliche Schutzwirkung gegen die tödliche sowie verschiedene pharmakologische Wirkungen des Nicotins aus (Versuche von Dr. W. Surber). Dieser Antagonismus beruht möglicherweise auf einer Blockierung der Nicotin-Rezeptoren infolge chemischer Verwandtschaft beider Substanzen (N-Methylpyrrolidin-Derivate).

[VB 153]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 9. Dezember 1958

CARL WAGNER, Göttingen: *Korrosion von Legierungen in flüssigem und gasförmigem Schwefel sowie in flüssigen Metallen.*

Im Einklang mit theoretischen Überlegungen über die Oxydation von Edelmetall-Legierungen¹⁴) wurde gemeinsam mit B. D. Lichten gefunden, daß beim Angriff von Ag-Au-Legierungen mit 12 Atomprozent Au und Au-Cu-Legierungen mit 10 und 33 Atomprozent Au durch flüssigen oder gasförmigen Schwefel bei 400 und 500°C eine homogene äußere Sulfid-Schicht und eine innere zweiphasige Zunderschicht aus Ag_2S bzw. Cu_2S und gold-reicher Legierung gebildet werden, da eine ebene Grenzfläche Legierung-Sulfid nicht stabil ist. Die relativ hohe Geschwindigkeit des Angriffs ist im wesentlichen durch Diffusion innerhalb der Sulfid-Phase bestimmt. Aus analogen theoretischen Überlegungen folgt, daß auch beim Angriff flüssigen Metalle auf feste Legierungen eine ebene Grenzfläche instabil ist, wenn eine Komponente der festen Legierung wesentlich leichter löslich als die andere Komponente ist. Im Einklang hiermit wurde gemeinsam mit J. D. Harrison beobachtet, daß beim Angriff von festen Cu-Ni-Legierungen in flüssigem Ag bei 1000°C und festen Au-Cu-Legierungen in flüssigem Bi bei 400°C das flüssige Metall in keilförmigen Zungen in die feste Legierung mit großer Geschwindigkeit vordringt. Im Gegensatz hierzu wurden Zunderschichten gleichförmiger Dicke beim Angriff von Ag-Cu, Cu-Ni und Ag-Sb-Legierungen gefunden. Nach H. Ricker bestreht die auf Ag-Sb-Legierungen bei 400°C gebildete Zunderschicht aus Sb-reicher Legierung, AgSb_2 , einer dünnen Zwischenschicht von Ag_3Sb_3 und Ag_2S . Die Versuchsergebnisse können im Sinne einer früheren Arbeitshypothese

¹¹) P. M. Magginiti u. J. B. Cloke, J. Amer. chem. Soc. 73, 49 [1951].

¹²) R. Adams u. J. E. Mahan, ebenda 64, 2588 [1942].

¹³) M. J. Leonard u. D. M. Locke, ebenda 77, 437 [1954].

¹⁴) J. Electrochem. Soc. 103, 571 [1957].

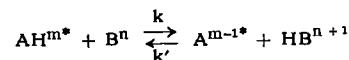
durch Diffusion von Kationen und Elektronen in den entstehenden Sulfiden gedeutet und mit Beobachtungen der Geschwindigkeit der Bildung von Ag_3SbS_3 und AgSbS_2 aus Ag_2S und Sb_2S_3 verknüpft werden. [VB 154]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 18. Dezember 1958 in Mainz

A. WELLER, Stuttgart: *Schnelle Reaktionen angeregter aromatischer Moleküle.*

Schnell verlaufende Reaktionen angeregter Moleküle (AH^m bzw. Am^{-1*}) konkurrieren mit der Fluoreszenzemission und führen, wenn der angeregte Elektronenzustand erhalten bleibt, zur Fluoreszenzumwandlung. Der während der Lebensdauer der angeregten Moleküle (Größenordnung 10^{-8} sec) eingetretene Reaktionsumsatz kann aus der relativen Intensitätserniedrigung der Fluoreszenz des Ausgangsstoffes (oder aus der relativen Intensitätserhöhung der Fluoreszenz des entstehenden Stoffes) ermittelt werden. Durch quantitative Fluoreszenzuntersuchungen konnten so die Geschwindigkeitskonstanten von univalenten Redox-Reaktionen (Lösung), von Dimerisationsreaktionen und vor allem von einer Reihe protolytischer Reaktionen in Wasser:

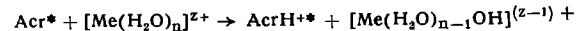


bestimmt werden¹⁾. Außerdem der diffusionsbestimmten Häufigkeit der Begegnungen ist bei diesen schnell verlaufenden Reaktionen die Wahrscheinlichkeit γ des auf den Diffusionsschritt folgenden eigentlichen Protonenübergangs geschwindigkeitsbestimmend. Für diesen ist die dabei umzusetzende freie Enthalpie ΔG maßgebend, derart, daß für $\Delta G > 0$ $\gamma \propto \text{K}$ ($= \exp(-\frac{\Delta G}{RT})$) wird, und für $\Delta G < 0$ γ gegen eins geht.

Die Untersuchungen zeigten ferner, daß auch bei diesen schnellen Reaktionen die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der ionalen Konzentration J durch die Brönstedsche Beziehung

$$\log k(J) = \log k(O) + m \cdot n \cdot \frac{2 \alpha \sqrt{J}}{1 + \beta \sqrt{J}}$$

wiedergegeben wird. Daneben können jedoch bei Fremdsalzzusatz auch protolytische Reaktionen mit den hydratisierten Kationen $(\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n)^{z+}$ auftreten, die allerdings nur im Falle stark basischer Proton-Acceptoren, wie etwa des angeregten Acridins (Acr^*) eine Rolle spielen. Die dann auftretenden Effekte sind durch Reaktionen folgender Art:



zu deuten. Für die Wirksamkeit der hydratisierten Kationen als Protodonatoren ergab sich: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$. Diese Reihenfolge, die sich auch auf Grund elektrostatischer Überlegungen aus dem Verhältnis $z_{\text{Me}}/r_{\text{Me}}$ (r_{Me} = Radius des nicht hydratisierten Ions) ergibt, kann als Bestätigung für den angenommenen Reaktionsmechanismus angesehen werden. [VB 157]

¹⁾ Die Lebensdauern der angeregten Moleküle wurden freundlicherweise von Doz. Dr. A. Schmillen, Gießen, gemessen.

Rundschau

Einen Helium-Gehalt von 8 % wiesen Naturgase auf, die in Gold- und Uran-Bergwerken in Witwatersrand (Südafrika) gefunden wurden. Hauptbestandteile: Methan, 78%; N_2 , 12%; daneben fanden sich Argon, 0,3%; CO_2 , 0,8%; CO , 0,2%. Die Identifizierung gelang durch chemische und massenspektrometrische Analyse. (Nature [London] 182, 1082 [1958]). — GÄ. (Rd 483)

Über die Chemie des Americiums berichten G. N. Yakolev und V. N. Kosyakow. Nach allgemeinen Bemerkungen über Trennverfahren für Am durch Ionenaustausch, Extraktion oder Fällung wird ein Schema zur Trennung von Am aus alten Pu-Verbindungen angegeben, wobei nacheinander die Fällung von Pu als Peroxyd, die Fällung von $\text{K}_3\text{Am}_2(\text{SO}_4)_3$, und die Extraktion des Pu-Restes mit Theonyltrifluoraceton angewandt werden. — Löslichkeiten (g/l) einiger analytisch interessierenden Verbindungen des Am: $\text{Am}(\text{OH})_3: 2,4 \cdot 10^{-3}$ (0,3 m NH_4OH); $\text{Am}(\text{III})\text{-Oxalat}: 1,8 \cdot 10^{-3}$ (0,1 m $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0,1 \text{ m HNO}_3$), $1,8 \cdot 10^{-2}$ (0,2 m $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), $2,5 \cdot 10^{-1}$ (0,25 m HNO_3); $\text{AmF}_3: 1,6 \cdot 10^{-3}$ (2,6 m HF + 1 m HNO_3); $\text{Na-Americyl-acetat}: 6,7 \cdot 10^{-1}$ (3 m Essigsäure); $\text{K-Americyl-carbonat}: 4,8 \cdot 10^{-3}$ (3,5 m K_2CO_3) (alle Werte bei Raumtemperatur). — Die durch die α -Strahlung des Am verursachte Selbstreduktion von

Am(VI) und Am(V) wurde eingehend studiert: während die Reduktionsgeschwindigkeit beim Am(VI) in allen Fällen der gesamten Am-Konzentration proportional und bis zum Verschwinden des Am(VI) praktisch konstant ist, wird sie beim Am(V) durch zahlreiche Faktoren beeinflußt. Die Disproportionierungsreaktionen von Am(IV) und Am(V) wurden reaktionskinetisch betrachtet. (Atomkonferenz Genf 1958, P/2127). — Bd. (Rd 505)

Chemische und metallurgische Eigenschaften des Neptuniums wurden von H. A. C. McKay, J. S. Nairn und M. B. Waldron untersucht. NpO_2 scheint im Gegensatz zu UO_2 und PuO_2 keinen überschüssigen Sauerstoff aufzunehmen. Wahrscheinlich existiert ein Np_3O_8 . Die Absorptionsspektren salpetersaurer Np-Lösungen werden mitgeteilt. Np-Metall wurde durch Reduktion von NpF_4 (aus NpO_2 und HF-Gas hergestellt) mit Calcium-Pulver dargestellt. Die Röntgendiagramme der drei allotropen Modifikationen und ihre Umwandlungstemperaturen ($\alpha/\beta 280 \pm 5^\circ\text{C}$; $\beta/\gamma 577 \pm 5^\circ\text{C}$; $\gamma/\text{Schmelze } 637 \pm 2^\circ\text{C}$) wurden ermittelt. Die Dichte des Metalls beträgt bei 20°C 20,25, bei 285°C 19,3, bei 582°C 17,9 (α , β bzw. γ -Phase). Es wurden die spezifischen Wärmen für den Bereich zwischen etwa 50 und 200 °C gemessen. Der spezifische

elektrische Widerstand für den Bereich von Zimmertemperatur bis etwa 600 °C beträgt (in Ohm·cm·10⁶) für die α -Phase: 116–121, die β -Phase: 105–110, die γ -Phase: 110. Die EMK des Np-Pt-Thermoelementes wurde zwischen 20 und 620 °C gemessen, dabei treten an den Umwandlungspunkten Diskontinuitäten im EMK-T-Diagramm auf. Die Vickers-Härte von Np wurde zu 355 bestimmt. Np ist also beträchtlich härter als U oder Pu. (Atomkonferenz Genf 1958, P/304). – Bd. (Rd 503)

Tertiäre Amine zur Extraktion von Plutonium aus salpetersauren Lösungen wurden von A. S. Wilson vorgeschlagen. Man verwendet eine 0,15 m Lösung von Trilaurylamin in „Amsco“, einer Petroleumfraktion, in der außerdem 2 Vol % Octylalkohol gelöst sind; Trilaurylamin-nitrat ist mit Amsco mischbar, der Zusatz von Octylalkohol verhindert, daß bei hohen Uran-Gehalten eine zweite organische Phase entsteht; bei hohen Pu-Konzentrationen muß der Zusatz erhöht werden. Die 4 m salpetersaure Lösung des aus einem Reaktor stammenden, teilweise zerfallenen Urans, die Plutonium als Pu(IV) enthalten muß, wird extrahiert, der Extrakt mit 4 m Salpetersäure gewaschen und schließlich das Plutonium mit wässriger 1 m Sulfaminsäure-Lösung, die gleichzeitig 0,05 m an Fe(II)-sulfamat ist, aus der organischen Phase entfernt. Zweimaliges Waschen mit 4 m HNO₃ verringert das Molverhältnis U : Pu bereits um den Faktor 64; gleichzeitig werden andere Zerfallsprodukte, sowie Fe, Cr, Ni und Al weitgehend abgetrennt. Die Trennfaktoren für die Spaltprodukte sind: Ce : 2,3·10⁷, Ru : 2,7·10⁵, Nb-Zr : 2·10⁴. Wahrscheinlich wird Plutonium als (R₃NH⁺)₂(Pu(NO₃)₆) extrahiert. (Atomkonferenz Genf 1958, P/544). – Bd. (Rd 501)

Die chemische Analyse plutonium-reicher Reaktorbrennstoffe beschreiben C. F. Metz, G. M. Matlak und G. R. Waterbury. Pu-Metall, Pu-Co- oder Pu-Fe-Legierungen werden entweder in konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Quarzrohr bei 300 °C gelöst oder in einer Destillationsapparatur mit konz. Salzsäure und 60 proz. Perchlorsäure, wobei Ru abdestilliert. Zur Bestimmung der Nebenbestandteile werden aliquote Teile einer so erhaltenen Lösung verwendet. Cer wird nach Oxydation des Pu zu Pu(VI) als Fluorid (Lanthan als Träger) gefällt, ins Sulfat überführt, zu Ce(IV) oxydiert und bei 320 m μ photometriert. Molybdän wird aus 6 m salz- und 0,4 m flußsaurer Lösung mit 4-Methyl-2-pentanon extrahiert. Nach Rückextraktion mit Wasser wird Fe als Hydroxyd abgetrennt und Mo als Chloranilat bei 350 m μ photometriert. Niob wird aus 6,3 m schwefel- und 1,6 m flußsaurer Lösung mit 4-Methyl-2-pentanon extrahiert und nach Abdampfen des Extraktes als Hydrochinon-Komplex in konz. Schwefelsäure bei 410 m μ photometriert. Bei Anwesenheit von Pt-Metallen, Au, Mn, Mo, Ti, V muß die Trennung wiederholt werden; Ta stört. Neodym und Praseodym werden von Pu und Am getrennt¹⁾, mehrfach als Fluoride und Hydroxyde umgefällt und schließlich am Kationenaustauscher getrennt, wobei 1 m Milchsäure-Lösung, mit NH₄OH auf pH 3,15 eingestellt, als Elutionsflüssigkeit verwendet wird. ¹⁴⁷Nd wird durch γ -Zählung, ¹⁴⁹Pr durch β -Zählung bestimmt. (Atomkonferenz Genf 1958, P/926). – Bd. (Rd 504)

Radioaktive Hirschgewehe fanden J. Hawthorn und R. B. Duckworth 1957 in Island. Die vor allem durch den Gehalt des Geweihes an ⁹⁰Sr verursachte Radioaktivität beträgt 126 μ uc/g Ca (1952 nur 11,2 μ uc/g Ca) und genügt, um von einem Geweihquerschnitt eine Radioautographie zu geben. Der Radioaktivitäts-Anstieg wird auf radioaktive Niederschläge zurückgeführt. W. Hollgate, R. H. Mole und Janet Vaughan beobachteten, daß bei Ratten nach Injektion von ⁹⁰Sr Kiefer-Krebs auftaute, dessen Ursache die Bestrahlung des Kiefer-Gewebes durch die in den Zähnen abgelagerte ⁹⁰Sr-Radioaktivität ist. (Nature [London] 182, 1294 [1958]). – Hg. (Rd 513)

Pt₅Al₃ und Pt₃Al wurden von W. Klemm, F. Dorn und R. Huch bei einer Untersuchung des Pt-reichen Gebiets im System Pt-Al gefunden. Pt₅Al₃ bildet sich aus der Schmelze bei 1800–2000 °C in stark exothermer Reaktion; silberglänzende Kristalle, an der Luft, in Wasser und gegen verd. Säuren beständig; Raumgruppe D_{3h}^9 (Pbam); $a = 5,41 \text{ \AA}$, $b = 10,70 \text{ \AA}$, $c = 3,95 \text{ \AA}$; $Z = 2$, $d_{\text{r}\ddot{\text{o}}} = 15,36$. PtAl₃ kristallisiert im AuCu₃-Typ, $a = 3,876 \text{ \AA}$, $d_{\text{r}\ddot{\text{o}}} = 17,47$; silberglänzende Kristalle, die gegen äußere Einflüsse noch beständiger als Pt₅Al₃ sind und Glas ritzen. (Naturwissenschaften 45, 490 [1958]). – Ma. (Rd 486)

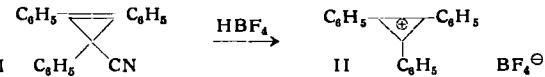
Zur Bestimmung aliphatischer Isocyanate in Luft entwickelte Sigrid v. Eicken am Beispiel des Hexamethylen-diisocyanates (Desmodur H) folgendes Verfahren: Das Isocyanat wird in einer

¹⁾ L. G. Glendenin, K. E. Flynn, R. F. Buchanan u. E. P. Steinbert, Analytic. Chem. 27, 59 [1955].

Mischung aus gleichen Teilen Dimethylsulfoxid und 0,1 n HCl absorbiert und das dabei durch Verseifung entstehende Hexamethylen-diamin mit 1-Fluor-2,4-dinitro-benzol umgesetzt. Das Kondensationsprodukt wird mit Tetrachloräthan extrahiert und bei 366 m μ photometriert. Nachweisgrenze: 0,002 ppm. (Mikrochim. Acta 1958, 731). – Hg. (Rd 514)

Metalcarbonyle durch Reduktion mit Aluminiumtriäthyl stellt H. E. Podall her. Vorteile gegenüber der Verwendung von Grignard-Verbindungen sind: 1. Die Zahl der mit Aluminium-triäthyl reduzierbaren Metallverbindungen ist größer. 2. Es entsteht wenig oder kein freies Metall als Nebenprodukt. 3. Die Ausbeuten sind höher. 4. Das Carbonyl entsteht direkt als solches und braucht nicht durch Wasser in Freiheit gesetzt zu werden. – CrCl₃ in Äther wird mit einer ätherischen Lösung von Aluminium-trialkyl versetzt und im Autoklaven mit CO zur Reaktion gebracht. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5573 [1958]). – Hg. (Rd 512)

1,2,3-Triphenyl-cyclopropenyl-Kation (II), ein neues²⁾ aromatisches System, stellten R. Breslow und C. Yuan aus 1,2,3-Triphenyl-1-nitrilo-cyclopropen-(2) (I) durch Umsetzung mit Tetrafluorboräsure (= Bortetrafluorid-Ätherat + Wasser) dar:



I wurde aus Diphenylacetylen und Phenyl-diazo-acetonitril erhalten. Es ist in unpolaren Lösungsmitteln löslich und gibt mit AgNO₃ keine Fällung, d. h. die Nitril-Gruppe ist kovalent gebunden. Entsprechend zeigen sich im kernmagnetischen Resonanzspektrum zwei Arten von Phenyl-Resten im Verhältnis 2:1. Im Gegensatz dazu deutet das kernmagnetische Resonanzspektrum von II auf die Gleichwertigkeit der drei Phenyl-Reste. Außerdem gibt II ein Pikrat. Der aromatische Charakter des Kations ergibt sich vor allem aus seiner gegenüber dem Triphenyl-methyl-Kation größeren Stabilität, die sich z. B. daran erkennen läßt, daß Triphenyl-cyclopropenyl-bromid eine salzartige, Triphenyl-methyl-bromid dagegen eine kovalente Verbindung ist. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5991 [1958]). – Hg. (Rd 511)

Cycloheptatrienyl-molybdän-tricarbonyl-fluoroborat erhielten H. J. Dauben jr. und L. R. Honnen durch Umsetzung von Triphenyl-methyl-fluoroborat mit Cycloheptatrien-molybdäntricarbonyl, das aus Cycloheptatrien und Mo(CO)₆ bei 150–250 °C gewonnen wurden war. Die Verbindung (orangefarbene Nadelchen, Fp 270 °C, unlös. in H₂O, lös. in Aceton, Acetonitril, 96 proz. H₂SO₄) stellt den ersten π -Komplex des C₇H₇⁺-Ions dar. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5570 [1958]). – Hg. (Rd 515)

Reversibler Austausch von molekularem Sauerstoff an Fe(II)-Komplexen. Bei Modelluntersuchungen über Fe-Porphyrin-Komplexe stellten J. F. Drake und R. J. P. Williams fest, daß Lösungen von Fe(II)-Dimethylglyoxim-Komplex (Fe-DMG₂) in wässrigem Dioxan, dem Basen wie Pyridin, NH₃, Histidin oder Imidazol zugesetzt waren, reversibel O₂ aufzunehmen und abgeben:

$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-DMG}_2 \cdot (\text{Base})_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{-DMG}_2 \cdot \text{Base} \cdot \text{O}_2 + \text{Base}$
Das pH-Optimum liegt bei 7 bis 11. Pyridin wird am langsamsten verdrängt (und umgekehrt O₂-Entwicklung am langsamsten), während der Histidin-Komplex am schnellsten reagiert. Hin- und Rück-Reaktion können spektrophotometrisch verfolgt werden, das Absorptionsspektrum zeigt dabei die gleichen Veränderungen wie bei der Anlagerung von CO oder Cyanid. (Nature [London] 182, 1084 [1958]). – GÄ. (Rd 484)

Cyanidin-3-glucosid und Delphinidin-3-glucosid als Hauptpigmente der Blutorange (*Citrus sinensis*, Var. *Moro*) identifizierte B. V. Chandler. Der Nachweis gelang durch Extraktion des Fruchtfleisches mit Methanol/HCl, Isolierung der Farbstoffe als Pb-Komplexe, Zersetzung der letzteren mit HCl und Chromatographie des Butanol/Benzol-Extraktes (Cellulose-Pulver-Säule). Aglykon und Zucker wurden schließlich noch papierchromatographisch identifiziert. (Nature [London] 182, 933 [1958]). – GÄ. (Rd 485)

Die Konstitution von Cyclo-colorenou, einem Sesquiterpen-keton, klärten R. E. Corbett und R. N. Speden auf. Die aus dem flüchtigen Öl von *Pseudowintera colorata*, einem in Neuseeland vorkommenden Strauch, isolierte Verbindung, C₁₅H₂₂O, Kp₅ 136–138 °C, n_D²⁰ = 1,5270, [α]_D²⁰ = -400 ° (Alkohol), gibt bei katalytischer Hydrierung mit Raney-Ni neben Kohlenwasserstoffen den Alkohol

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 70, 34 [1958].

Cyclo-coloranol und das Keton Cyclo-coloranon, bei Reduktion mit LiAlH_4 Cyclo-coloranol, dessen Dehydrogenierung mit Schwefel zu S-Guajazulen (II) führte. Bei der Ozonolyse des Ketons wurde



Essigsäure gebildet. In Verbindung mit den UV- und UR-Spektren ließ sich für Cyclo-coloronon die Konstitution I ableiten. (J. chem. Soc. [London] 1958, 3710). — Ma. (Rd 488)

Di-(pyridin-2,6-dimethylen) (I), ein neues 10-gliedriges heterocyclisches Ringsystem, synthetisierten *W. Baker, K. M. Buggle, J. W. McOmie und D. A. M. Watkins*. Kondensation von 2-Methyl-pyridinaldehyd-(6) mit 2,6-Dimethyl-pyridin in Acetanhydrid bei 180°C gibt 1,2-Di-[6-methyl-pyridyl(2)]-äthylen, Fp 111–113°C, dessen N,N'-Dioxyd, Fp 247,5–249°C, sich mit heißem Acetanhydrid weiter zu 1,2-Di-[acetoxymethylpyridyl-(2)]-äthylen umsetzt. Hydrolyse und HBr-Behandlung führen zu 1,2-Di-[6-brommethylpyridyl-(2)]-äthan, das mittels n-Butyl-Li in sied. Äther zu I cyclisiert wird; Fp 256–258°C. Ausbeute der letzten Stufe: 28%. (J. Chem. Soc. [London] 1958, 3594). — Ma. (Rd 487)

Eine neue Carbazol-Synthese beschreiben *H. Stetter und M. Schwarz*. Aus 2'-Nitrophenyl-chinonen, herstellbar durch Einwirkung von 2-Nitrophenyldiazoniumsalzen auf Chinone, ist auf dreifache Weise Ringschluß zu den Carbazolen möglich: z. B. 1. katalytische Hydrierung von 2'-Nitrophenyl-benzochinon mit Raney-Ni in Alkohol zu 3-Hydroxy-carbazol (I) (Ausbeute 85%); 2. katalytische Hydrierung von 2'-Nitrophenyl-hydrochinon wie vorstehend zu I (88%); 3. Ringschluß von 2'-Aminophenyl-hydrochinon durch Schütteln mit Raney-Ni oder durch kurzes Erhitzen mit einer katalytischen Menge FeCl_3 (98%). In allen Fällen findet der glatte Ringschluß wahrscheinlich durch intramolekulare Wasserabspaltung aus 2'-Aminophenyl-chinon statt. Das Verfahren ist zur Synthese einer Anzahl weiterer Carbazole geeignet, z. B. 2-Methyl-6-hydroxy-carbazol, Fp 250–253°C (Zers.), 98%; 2-Methoxy-6-hydroxy-carbazol, Fp 155–156°C, 25%; 2- und 3-Chlor-6-hydroxy-carbazol, Fp 237°C und 224 bis 225°C, 86 und 77%. (Liebigs Ann. Chem. 617, 54 [1958]). — Ma. (Rd 518)

Literatur

Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, von *E. Eberius*. Monographie Nr. 65 zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“ Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1958. 2., erweiterte Aufl., 178 S., 38 Abb., 93 Tab., geb. DM 9.60. Die bereits nach 4 Jahren notwendig gewordene 2. Auflage der „Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung“ zeugt von den während der letzten Zeit erzielten Fortschritten auf diesem zunächst sehr speziell erscheinenden Gebiet der analytischen Chemie und von dem Interesse, das dieser in Wirklichkeit beinahe universell anwendbaren Methode entgegengebracht wird. Gegenüber der 1. Auflage¹⁾ hat sich der Umfang des Buches, in dem der Verfasser ein großes Beobachtungsmaterial aus der in- und ausländischen Literatur und vielfältige eigene Erfahrungen in übersichtlicher Weise verarbeitet, nicht unwesentlich erhöht. Den mehr wissenschaftlich eingestellten Leser interessiert vor allem die ausführliche Darstellung neuerer Untersuchungen über den Chemismus. Der praktisch arbeitende Analytiker findet neue Anregungen durch die in der Zwischenzeit bekannt gewordenen und ausführlich beschriebenen Vereinfachungen und Verbesserungen in der Herstellung und Handhabung der Fischer-Lösung. Von weiteren Anwendungen der Methode auf den verschiedenen Gebieten seien besonders genannt die Bestimmung des Wassers in Carbonaten, des Sauerstoffs in Calcium, des ZnO in Zinkstaub und die Bestimmung des Sauerstoffs in Oxyden. Wichtig erscheint auch das neue Kapitel über den kritischen Vergleich der Fischer-Methode mit anderen Möglichkeiten der Wasserbestimmung (Trocknung, azeotrope Destillation).

Auf Kosten der vielleicht zu ausführlich zitierten vielen Beispiele aus der angewandten organischen Chemie fehlen nunmehr leider die Arbeitsvorschriften über die Bestimmung funktioneller Gruppen, obwohl gerade die Bestimmung solcher Gruppen auf Grund der Fischer-Titration des bei gewissen Reaktionen freigewordenen oder verbrauchten Wassers Vorteile gegenüber anderen Methoden aufweist. Erwünscht wäre auch ein kritischer Hinweis

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 656 [1954].

Eine neue Methode zur absoluten Bestimmung des Molekulargewichtes linearer Polymerer beschreiben *F. Bueche und S. W. Harding*. Die Methode beruht auf der Messung der Viscosität hochkonzentrierter Polymerenlösungen bei verschiedenen Schubgeschwindigkeiten mit Hilfe eines einfachen Kegelviscosimeters. Die gemessene Viscosität nimmt mit steigender Schubgeschwindigkeit ab. Da kürzlich dieser Effekt theoretisch geklärt wurde, ist es möglich, das Molekulargewicht von Polymeren aus Messungen dieser Art direkt zu bestimmen. Zur Berechnung ist nur die Kenntnis der Viscositätsänderung bei verschiedenen Schubgeschwindigkeiten, sowie der Polymerenkonzentration und der Temperatur notwendig, so daß diese Methode allgemein auf lineare, unverzweigte hochmolekulare Substanzen anwendbar ist. Durch Messung vieler Proben von Polystyrol und Polymethylmethacrylat wurde die Gültigkeit geprüft. Die Resultate waren zufriedenstellend. Die erhaltenen Werte für M sind in der Nähe des Durchschnittswertes, den man aus üblichen Viscositätsmessungen erhält. Für sehr große Molekulargewichtsverteilungen ist der gefundene Wert etwas höher als das Gewichtsmittel. Einige Messungen wurden auch an natürlichem Kautschuk durchgeführt und es ergab sich hierbei für geräucherten Rohkautschuk, wie erwartet, ein Wert von $M = 12,10^6$. In Verbindung mit anderen Molekulargewichtsbestimmungen ist die Methode auch zur Klärung von Fragen über die Verzweigung von Makromolekülen brauchbar, da sie nur für unverzweigte, lineare Polymere streng gültig ist. (J. polymer Sci. 32, 177 [1958]). — Do. (Rd 516)

Neue aliphatische Azo-Verbindungen wurden von *St. Goldschmidt und B. Acksteiner* durch Einwirken von Chlor auf Ketazine bei -60°C dargestellt. (Bei den Ketazinen des m- und p-Nitrophenols gelang die Chlor-Anlagerung nicht). Die erhaltenen Verbindungen erweisen sich als 1,1'-Dichlor-1,1'-diaryl-(1,1'-azethane). Diese Verbindungen zerfallen beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. in Toluol, unter Bildung von Stickstoff und freien Radikalen. Eine Reihe rein aliphatischer Azo-Verbindungen konnte durch Einwirken von Chlor auf aliphatische Ketazine bei -60°C in Petroläther erhalten werden. Diese Verbindungen sind thermisch stabil und lassen sich sogar unzersetzt sublimieren; mit Silbersalzen von Carbonsäuren (Essigsäure, Benzoesäure, 2,4,6-Trimethyl-benzoesäure) werden die entsprechenden Azoester erhalten. Die Azo-Verbindungen wie auch die Azoester unterliegen bei höherer Temperatur der Hydrolyse. (Liebigs Ann. 618, 173 [1958]). — Ost. (Rd 519)

auf im Handel befindliche, geeignete Geräte für die Fischer-Bestimmung nach der dead-stop-Methode.

Die neue Auflage, der nun auch ein ausführliches Sachregister beigefügt ist, ist sowohl für den sich in die Methode einarbeitenden wie für den mit der Methode bereits vertrauten Analytiker zu empfehlen.

F. Karl Müller [NB 513]

Chemische Technologie. Band I: Anorganische Technologie I (Sammelwerk in 5 Bänden). Hrsgg. von *K. Winnacker und L. Kühler*. Carl Hanser Verlag, München 1958. 2. Aufl., XXIII, 767 S., 321 Abb., 105 Tab., geb. DM 78.—.

Die erste Auflage dieses Werkes war als „Winnacker-Weingärtner“ bekannt. An die Stelle von *E. Weingärtner* ist nun *L. Kühler* (Frankfurt/M.) getreten.

Das Buch besteht aus zehn Abschnitten. Die vorliegende zweite Auflage ist etwa 160 Seiten umfangreicher als die erste. Davon entfallen 106 Seiten auf das neue Kapitel „Chemische Reaktionstechnik“. Der Abschnitt „Verfahrenstechnik“ wurde um 26 Seiten erweitert. Ferner ist der Druck weniger eng.

Nachdem die erste Auflage²⁾ 1950 erschien, findet sich jetzt viel Neues in dem Werk. Ein Abschnitt wurde neu gefaßt (Luftzerlegung und Edelgase), andere wurden erheblich erweitert (Bor). Daneben wurden Teile fast wörtlich aus der ersten Auflage übernommen und vereinzelt durch neuere Literaturangaben ergänzt. Die Qualität hat aber nicht gleichmäßig zugenommen.

Die erste Auflage enthielt die Literatur in Fußnoten und ein Namen- und Sachregister ganz hinten im Bande. Jetzt hat man die Fußnoten weggelassen. Es gibt jedoch am Ende jeden Abschnittes ein alphabetisches Literaturverzeichnis. Das Sachregister wurde um die Hälfte erweitert.

Auffallend ist, in welchem Maße typographische Hilfsmittel dem Buch ein völlig anderes Aussehen geben, auch dort wo der Inhalt nicht geändert wurde. Die Abbildungen der ersten Auflage wurden fast überall beibehalten.

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 170 [1953].