

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].