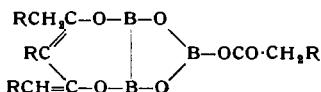


Das β -Diketon liegt in der Reaktionsmischung als Borsäure-Derivat, wahrscheinlich als Boroxol-di-enoester



vor, der bei der Hydrolyse β -Diketon und Fettsäure, beim thermischen Zerfall aber das Pyron unter Rückbildung von Borsäure-anhydrid bildet.

Aus Benzoësäure wird derart nur Benzoësäure-anhydrid erhalten. Dieses verliert selbst kein CO_2 , reagiert aber mit aliphatischen und aromatischen Ketonen weiter. Mit Capron gibt es 2,6-Diphe-

nyl-3,5-dibutyl- γ -pyron (Fp 113 °C), mit Diäthylketon 2,6-Diphenyl-3,5-dimethyl- γ -pyron (Fp 145 °C) und mit Dibenzylketon das Tetraphenyl- γ -pyron (Fp 283 °C).

Die γ -Pyron-Struktur der Verbindungen wurde u. a. durch Überführung in die 4-Thiopyrone sichergestellt, wie 2,6-Diphenyl-3,5-dibutyl-4-thiopyron (Fp 95 °C), welche die hierfür charakteristische Verschiebung des UV-Spektrums (λ_{max} ca. 350 m μ) zeigten²⁾.

Eingegangen am 26. März 1959 [Z 759]

¹⁾ Vgl. Vorträge auf dem Fatipec-Kongreß, Luzern 1957, auf der GDCh-Tagung, Berlin 1957 u. die Referate in Farbe u. Lack 64, 17 [1958] sowie dieser Ztschr. 69, 738 [1957]. — ²⁾ Vgl. Franzosini, Traverso u. Senesi, Ann. Chim. 45, 128 [1955].

Versammelungsberichte

GDCh-Ortsverband Marl

am 18. Februar 1959

S. HÜNING, Marburg/L.: *Synthesen mit Enaminen*.

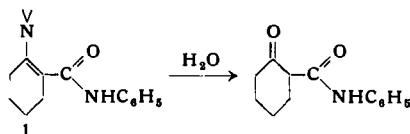
Aus Cyclohexanon und sek. Aminen darstellbare Enamine lassen sich mit Säurechloriden in hoher Ausbeute in 2-Acyl-cyclohexane verwandeln¹⁾, die durch Alkali vorwiegend im Ring gespalten werden, so daß nach Reduktion der 7-Oxosäuren um 6 C-Atome verlängerte Carbonsäuren vorliegen²⁾.

Diese Methode der Kettenverlängerung ist auch auf Esterchloride von Dicarbonsäuren sowie auf Dicarbonsäure-dichloride anwendbar. Letztere werden von der Korksäure an aufwärts um 12 C-Atome verlängert. Die niederen Dicarbonsäure-dichloride (4 bis 6 C-Atome) führen nur zu einseitiger Verlängerung, da durch intramolekulare Acylierung ringgeschlossene Enolester entstehen. Auch die Kettenverlängerung ω -ungesättigter Säuren ist so möglich.

Die aus 2- und 4-Methyl-cyclohexanon sowie aus 3,5-Dimethyl-cyclohexanon erhältlichen Enamine geben in gleicher Weise methyl-verzweigte Carbonsäuren.

Alle Reaktionen lassen sich mit praktisch gleicher Ausbeute am Cyclopentanon ausführen, wodurch Carbonsäuren mit ungerader C-Zahl bequem zugänglich werden.

Cyclo-heptanon und Cyclo-octanon lassen sich mit mäßigen Ausbeuten in Enamine überführen und acylieren. Die erhaltenen 2-Acyl-cyclanone spalten jedoch mit Alkali lediglich den Acyl-Rest wieder ab. Dagegen verhält sich Cyclo-dodecanon wieder normal, so daß sich Carbonsäuren direkt um 12 C-Atome verlängern lassen.



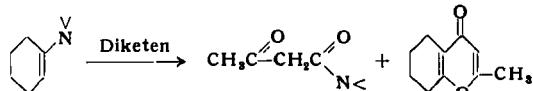
¹⁾ Vgl. S. Hünig, E. Benzing u. E. Lücke, Chem. Ber. 90, 2833 [1957].
²⁾ Vgl. dieselben, ebenda 91, 129 [1958].

Rundschau

Bei einem pyroelektrischen Vorlesungsversuch mit flüssiger Luft geht K. Clusius von der *Dewarschen* Beobachtung aus, daß sich Uranylnitrat beim Abkühlen elektrisch stark auflädt und dadurch zum Klären von flüssiger Luft geeignet ist. Diese pyroelektrische Erscheinung läßt sich auch an Turmalin-Kristallen zeigen. Zum Vorlesungsversuch füllt man trübe flüssige Luft in zwei unversilberte Dewar-Gefäße. Hängt man in eins einen größeren Turmalin-Kristall, so klärt sich die Flüssigkeit darin in wenigen Minuten. Die Verunreinigungen werden von Entfernungen von mehreren cm angezogen und sammeln sich an den Ecken und Kanten der Bruchflächen des Kristalls als den Stellen größter elektrischer Feldstärke. Für die Praxis wird zum Klären von flüssiger Luft ein Beutel mit grobkörnigem Seignettesalz empfohlen. (Z. Elektrochem. 63, 12 [1959]). — Au. (Rd 617)

Die Ausscheidung an einer Versetzung untersuchen R. Bullough, R. C. Newman, J. Wakefield und J. B. Willis. Wenn man Silicium-Kristalle mit einem Gehalt bis zu 10^{17} Aluminium-Atome/cm³ einige Stunden bei 1250 °C tempert, zeigt sich ultrarot-mikroskopisch eine Ausscheidungsphase in den Kristallen. In Proben ohne Versetzungen haben diese Ausscheidungen nadelförmige Gestalt und sind willkürlich verteilt; in Kristallen mit einer Versetzungslinie auf, längs denen sie perl schnurartig auftreten.

Die genannten Enamine addieren glatt Isocyanate und Senföle z. B. zu I, so daß auf diesem Wege Cyclanon-Carbonsäureamide bequem zugänglich sind. Mit überschüssigem Diketen kondensiert



sich 1-Morpholino-cyclohexen-(1) unter Amin-Abspaltung und Bildung von 65 % 2-Methyl-tetrahydrochromon. [VB 177]

am 18. März 1959

H. W. KOHLSCHÜTTER, Darmstadt: *Über kompakt-disperse Stoffe und deren Anwendung in Trennsäulen*.

Fortsetzung des Berichtes über chemische Vorgänge in Trennsäulen³⁾. Neue Teil-Ergebnisse: 1. Beim Durchfluß endlicher Volumina von Chlorid- bzw. Sulfat-Lösungen ist die Transportgeschwindigkeit für Cl^- bzw. SO_4^{2-} (gemessen an der Anionenfront bei gleichem p_H des Lösungsmittels und äquivalenten Konzentrationen) in der Eisenhydroxyd-Säule abhängig, in der Silicagelsäule dagegen unabhängig von der Art des Kations (Na^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+}).

Eisenhydroxyd-Säule (p_H ca. 6): $\text{Cl}^- = \text{Br}^- = \text{J}^- = \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} \gg \text{PO}_4^{3-}$ (Gegenionen Na^+). $\text{Cl}^- (\text{Na}^+) > \text{Cl}^- (\text{Mg}^{2+}) > \text{Cl}^- (\text{Cu}^{2+})$, $\text{SO}_4^{2-} (\text{Na}^+) > \text{SO}_4^{2-} (\text{Mg}^{2+}) \gg \text{SO}_4^{2-} (\text{Cu}^{2+})$.

Silicagel-Säule (p_H ca. 6): $\text{Cl}^- (\text{Na}^+) = \text{SO}_4^{2-} (\text{Na}^+)$, $\text{Cl}^- (\text{Na}^+) = \text{Cl}^- (\text{Mg}^{2+}) = \text{Cl}^- (\text{Cu}^{2+})$, $\text{SO}_4^{2-} (\text{Na}^+) = \text{SO}_4^{2-} (\text{Mg}^{2+}) = \text{SO}_4^{2-} (\text{Cu}^{2+})$.

Die Unterschiede der Transportgeschwindigkeit der Ionen werden verursacht durch spezifische chemische Funktionen der Gerüstsubstanz der Säulen.

2. An der Silicagelsäule ist aus acetat-gepufferter Lösung die Trennung $\text{Ti}^{III}/\text{Fe}^{II}$ möglich; Ti^{III} wird adsorbiert. Eine mit Ti^{III} beladene Silicagelsäule reduziert Fe^{III} ; sie kann als Reduktions-säule angewandt werden. [VB 178]

³⁾ Mitarbeiter: H. Getrost, G. Hofmann u. H. Stamm. Vgl. auch diese Ztschr. 70, 661 [1958], 71, 247 [1959] und Z. analyt. Chem. 166, 262 [1959].

dichte von 10^8 bis $10^4/\text{cm}^2$ treten sie fast nur an den Versetzungslinien auf, längs denen sie perl schnurartig auftreten. Als Mechanismus für das Wachstum wird angenommen, daß die Verunreinigungsatome an der Versetzungslinie eine hohe Beweglichkeit besitzen. Hat sich einmal ein Ausscheidungskeim gebildet, so wandern die Verunreinigungen rasch zu diesen Keimen hin; da die Ausscheidungsphase nur einen kleinen Teil der Gesamtlänge der Versetzungslinie beansprucht, ist die Verunreinigungskonzentration an der Versetzungslinie praktisch gleich Null. Daß der Transport zur Versetzungslinie im wesentlichen durch Diffusion erfolgt, wird durch die beobachtete Zylindersymmetrie der Konzentration um die Versetzung herum nahegelegt. (Nature [London] 183, 34 [1959]). — Wk. (Rd 620)

Zirkular-Gas-Chromatographie heißt eine Abwandlung bekannter gaschromatographischer Verfahren, bei der man nach R. S. Porter und J. F. Johnson statt der üblichen gestreckten einen kreisförmig in sich zurücklaufende Säule verwendet. An zwei gegenüberliegenden Stellen des Kreises befinden sich Eintrittsstelle und Pumpe für das zu trennende Gemisch sowie Detektor und Austrittsstelle der getrennten Stoffe. Vorteile dieser Anordnung sind: 1. man kann leichtflüchtige Stoffe als stationäre Phasen verwenden

und trotzdem bei höheren Temperaturen arbeiten (Trennung von Aceton und n-Hexan an Methanol). 2. Durch genügend viele Umläufe des Gemisches kann man die Trennwirkung einer langen Säule erreichen, ohne große Druckunterschiede zwischen Ein- und Austrittsstelle in Kauf nehmen zu müssen. 3. Man spart Reagentien sowie Energie und apparativen Aufwand zur Konstanthaltung der Temperatur. (Nature [London] 183, 391 [1959]). — Hg. (Rd 631)

Die Anreicherung von ^{15}N durch Tieftemperatur-Rektifikation von Stickoxyd untersuchten *K. Clusius* und *K. Schleich*. Das Verfahren ist im Hinblick auf eine mögliche Verwendung von ^{15}N in der Reaktortechnik besonders interessant, da der relative Dampfdruckunterschied der Isotope beim NO außergewöhnlich groß ist¹⁾: am Siedepunkt ($\approx 121^\circ\text{K}$) ist $p(^{14}\text{N}^{16}\text{O})/p(^{15}\text{N}^{16}\text{O})$ gleich 1,027. Für die Anreicherungsversuche wurde eine durch flüssige Luft gekühlte Glaskolonne mit 10 mm lichter Weite und einer 66 cm langen Füllkörperpackung benutzt. Durch eine besondere Ausführung des Kolonnenkopfes wurde eine Verstopfung des Kondensators durch festes NO (Fp $109,5^\circ\text{K}$) verhindert. Bei einer Kondensator-Temperatur von 111°K , die einem Druck von 205 Torr am Kolonnenkopf entspricht, ergab sich mit Füllkörpern aus Kupferdrahtgaze (Dixon-Ringe) bei 0,56 Watt Heizleistung die Bodenzahl 25. Die Vergrößerung der Heizleistung auf 8,96 Watt bewirkte eine Abnahme der Bodenzahl auf 7. Bei höherem Druck (120°K bzw. ≈ 640 Torr am Kolonnenkopf) nahm die Bodenzahl mit steigendem Durchsatz schwächer ab, was auf das ruhigere Sieden und die geringere Tendenz zum Verstopfen der Kolonne durch Kondensat zurückgeführt wird. Stahldrahtwendel als Füllkörper lieferten etwa doppelt so große Bodenzahlen; bei 0,56 Watt Heizleistung betrug die Höhe eines theoretischen Bodens nur 10 mm. (Helv. chim. Acta 42, 232 [1959]). — Bi. (Rd 633)

Eine neue Methode zur Darstellung organischer Peroxyde fanden *M. S. Kharasch* und *A. Fono*. Setzt man eine Verbindung wie z. B. Cyclohexen, Octen-(1), Cumol, Cyclohexanon, Dimethylanilin, Xylool oder Dioxan mit einem Hydroperoxyd ROOH (R = tert. Butyl oder α -Cumyl) in Gegenwart von CuCl (oder auch Co- und Mn-Salzen) um, so entstehen in Ausbeuten zwischen 50 und 90 % die entspr. unsymmetrischen Dialkyl-peroxyde. Die Reaktionen werden in einer Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt. Als Lösungsmittel dient die zu oxydierende Verbindung. Verwendet man Cu(I)- oder Mn(II)-Salze als Katalysator, so muß mehrere Stunden auf $35-80^\circ\text{C}$ erwärmt werden, bei Co-Salzen genügt Raumtemperatur. Die Reaktionen verlaufen wahrscheinlich radikalisch mit ROO[·] als wirksamer Zwischenstufe. (J. org. Chemistry 24, 72 [1959]). — Hg. (Rd 630)

Die IR-Spektren von Methylen-Radikalen und einer tautomeren Form des Diazomethans konnten von *D. E. Milligan* und *G. C. Pimentel* gemessen werden. Dazu wurde Diazomethan rein oder in Stickstoff oder Argon auf CsBr-Fenster bei 20°K kondensiert und mit einer Hg-Dampflampe belichtet. Bei reinem Diazomethan zeigte sich im IR-Spektrum kein kurzlebiges Zwischenprodukt, es wurden nur die Linien von bekannten Photolyseprodukten des Diazomethans gefunden (Äthylen, Propylen, Polyäthylen, Methan, Cyclopropan). In Stickstoff oder Argon fand man Banden, die nach Erwärmen auf ca. 30°K unter einem roten Nachleuchten verschwanden unter Zunahme der Intensität der Äthylen-Banden. Sie liegen bei 1362 und 1114 cm^{-1} und werden dem Methylen-Radikal CH₂ zugeschrieben; andere Banden, die ebenfalls beim Erwärmen auf $30-40^\circ\text{K}$ abklingen, werden einer noch unbekannten, vielleicht der cyclischen, tautomeren Form des Diazomethans zugeordnet. (J. Chem. Physics 29, 1405 [1958]). — Wo. (Rd 607)

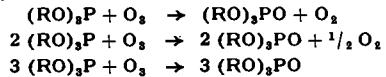
Die Lösungsmittelextraktion von Chelat-Verbindungen schwerer Metalle mit Furfurol untersuchten *E. K. Cole* und *L. H. Brown*. Zur Trennung Uran-Thorium und Zirkon-Hafnium eignet sich eine Lösung von Salicylsäure in Furfurol, während zur Trennung Niob-Tantal an Stelle von Salicylsäure Glykolsäure angewandt werden muß. Man fand günstige Verteilungskoeffizienten. Die Möglichkeiten zur Trennung Thorium-Seltene Erden wurden mit Erfolg untersucht. Für den technischen Trennungsgang ist die Tatsache wichtig, daß Furfurol gegenüber wäßriger Salpetersäure stabil ist. (Ind. Engng. Chem. 51, 58 [1959]). — Ost. (Rd 598)

Bei der Bestrahlung von Aminen mit $^{60}\text{Co}-\gamma$ -Strahlung erhält man nach *G. Swan* und Mitarb. die Dehydro-dimeren. Aus Triäthylamin entsteht so mit einem G-Wert von 2,9 (G = Ausbeute der Verbindung pro 100 eV absorb. Energie) das N,N'-Tetraäthyl-2,3-diaminobutan, und zwar findet man gleiche Mengen der meso- und racem-Form. Die Trennung der Isomeren gelang durch Verteilungschromatographie an Kieselgel (Phosphat-Puffer pH 6,5) mit Äther als mobiler Phase, wobei die meso-Form ausgewaschen

¹⁾ *K. Clusius u. K. Schleich, Helv. chim. Acta 41, 1342 [1958].*

wird. Bestraht man in Gegenwart von Brombenzol, so wird Triäthyl-ammoniumbromid (G = 6 bis 6,4) erhalten sowie wenig Diphenyl und eine Reihe basischer Produkte noch unbekannter Konstitution. Ähnliche Reaktionen beobachtet man bei Benzylamin. Das Verhalten weicht von den normalen chemischen Reaktionen ab und ist am ehesten mit einigen Photoreaktionen zu vergleichen. (J. chem. Soc. [London] 1959, 9). — Wo. (Rd 619)

Oxydationen von Trialkyl- und Triarylphosphiten mit Ozon haben *W. S. Knowles* und *Q. E. Thompson* ausgeführt. Es wurden hierbei die entspr. Phosphorsäureester erhalten. Sowohl ein O-Atom wie auch zwei oder drei O-Atome des Ozons können dabei wirksam sein:



Welche der drei Reaktionen eintritt, scheint nach den bisher vorliegenden Ergebnissen stark von der Esterkonzentration abzuhängen. Die Versuche wurden sowohl mit den reinen Substanzen wie auch in Lösung in Methylenchlorid in einem weiten Temperaturbereich von -75°C bis $+50^\circ\text{C}$ vorgenommen. Sauerstoff-freies Ozon wurde nach der Absorptionsmethode mit Silikagel dargestellt. (Chem. and Ind. 1959, 121). — Ost. (Rd 599)

Aldehyde aus Carbonsäuren erhält man in 75- bis 90-proz. Ausbeute nach *Herbert C. Brown* und *A. Tsukamoto* durch Reduktion von Carbonsäure-dimethylamiden mit Lithium-diäthoxy-aluminium-hydrid in Äther bei 0°C . Das Reduktionsmittel läßt sich aus Äthanol oder Äthyl-acetat und LiAlH₄ in Äther leicht darstellen. Die neue Reaktion scheint gleichermaßen zur Darstellung aliphatischer und aromatischer Aldehyde geeignet zu sein. (J. Amer. chem. Soc. 81, 502 [1959]). — Hg. (Rd 629)

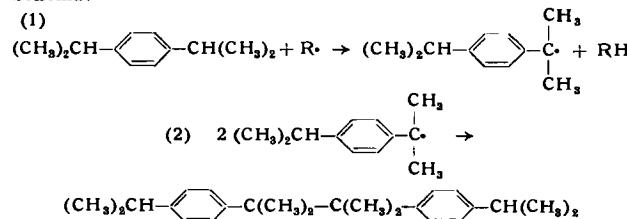
Schwefelwasserstoff als Kettenüberträger bei der Polymerisation von Styrol und Acrylnitril wurde von *J. W. Breitenbach* und *O. F. Olaj* benutzt. Styrol wurde bei Raumtemperatur mit H₂S gesättigt (ca. 0,038 Mol H₂S/Mol Styrol); dieses System polymerisiert bei 70°C mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 0,19%/h, wobei Polymere mit einer Viscositätszahl (in Toluol) von $2,9\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ und einem Schwefel-Gehalt von 4,8% entstehen. Bei weniger H₂S werden Polymere mit höherer Viscositätszahl und kleinerem Schwefel-Gehalt gebildet. Acrylnitril gibt mit $2,8 \cdot 10^{-3}\text{ H}_2\text{S}$ (ca. 8 % der Sättigungskonzentration) und $7 \cdot 10^{-5}\text{ Mol}$ Azo-diisobutyronitril pro Mol Monomeres bei 50°C nach einer h einzigen Umsatz von 2,54 % Polymeren mit einer Viscositätszahl (in Dimethylformamid) von $298\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Die schwefel-haltigen Endgruppen in diesen Polymeren lassen sie als Ausgangsmaterial für die Bildung von Block- und Graft-Copolymeren geeignet erscheinen. (Makromolekulare Chemie 39, 139 [1959]). — Ost. (Rd 600)

Die Polymerisation von Methyl-isopropenylketon haben *F. Brown*, *F. Berardinelli*, *R. J. Kray* und *L. J. Rosen* untersucht. Die Homopolymeren wurden nach verschiedenen Methoden gewonnen. Bei der Blockpolymerisation wurden beste Ergebnisse bei $75-76^\circ\text{C}$ erzielt; als Katalysator diente Azo-diisobutyro-nitril. Bei der Lösungsmittelpolymerisation wurden die besten Ergebnisse erhalten, wenn als Lösungsmittel Mineralöl, Ligroin, Cyclohexan oder andere Lösungsmittel verwandt wurden, in denen die Polymeren unlöslich sind; Azo-diisobutyro-nitril diente wiederum als Katalysator; Arbeitstemperatur 75°C . Die Emulsionspolymerisation wurde mit dem gleichen Katalysator vorgenommen und erwies sich als die geeignete Methode. Man untersuchte ferner die Kopolymerisation mit Styrol. Die Kopolymeren besitzen gute mechanische Eigenschaften, die mit denen von Polystyrol vergleichbar sind, wenn etwa 40 % Styrol enthalten sind. Sie sind jedoch gegen UV-Licht und Hitze instabil; Zusatz von Stabilisatoren erhöht die Stabilität. Für die Fließeigenschaften ist es wichtig, daß keine Seitenketten vorhanden sind. (Ind. Engng. Chem. 51, 79 [1959]). — Ost. (Rd 597)

Die Cyclopolymerisation von Diacrylyl-methan zu Polydiacrylyl-methan wurde von *J. F. Jones* untersucht. Die Mitteilung beschäftigt sich mit der Darstellung und Homopolymerisation von bifunktionellen Monomeren, bei denen die Vinyl-Gruppen vornehmlich Kopf-Schwanz-Addition eingehen und so angeordnet sind, daß bei der intramolekularen Reaktion Sechsringe gebildet werden müssen. Diacrylyl-methan ist ein Monomeres dieser Art und wird dargestellt durch Acylierung von Methyl-vinylketon mit Äthylacrylat. Dabei entsteht bei 0 bis -80°C in einer Claisen-Kondensation mit Natriummethylat als Kondensationsmittel das Natriumsalz von Diacrylyl-methan mit blauer Farbe. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur polymerisiert die Verbindung und die Färbung verschwindet. Es ist nicht möglich, das Monomere selbst zu isolieren. Das Polymerisat wird als Natriumsalz abfil-

triert oder als freie Säure durch Fällen mit Ameisensäure gewonnen. Polydiacrylylmethan ist ein glänzend gelbes Pulver, das bei 190 °C erweicht und unter Druck zu einer glasigen roten Masse aufgeschmolzen werden kann; Durchschnittsmolekulargewicht 2000. Die Verbindung ist linear und setzt sich aus sich wiederholenden Methylen-dihydroresorcin-Einheiten zusammen. Für die Cyclopolymerisation schlägt der Autor einen anionischen Mechanismus vor. (J. Polym. Sci. 33, 7 [1959]). — Do. (Rd 602)

Polyrekombination ist ein neues Verfahren zur Herstellung von Polymeren, über das V. V. Korsák, S. L. Sosin und M. V. Čistjajkowa berichten. Dies Verfahren ermöglicht die Polymerisation von gesättigten Monomeren. So läßt sich z.B. p-Diisopropyl-benzol mit tert. Butylperoxyd zur Reaktion bringen; bei 170–200 °C entstehen nicht nur Dimere, sondern auch Polymere nach folgendem Schema:



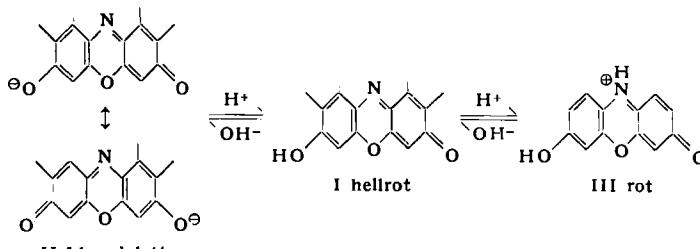
Das zunächst entstehende Dimere kann mit $\text{R}\cdot$ erneut nach (1) reagieren, und als Endprodukt wird schließlich ein Polymeres $(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-)_n$ als weißes Pulver vom Fp 210 bis 230 °C erhalten, dessen Kristallinität maximal 10% beträgt, und das einen von den Reaktionsbedingungen abhängigen Anteil von verzweigter, unlöslicher Substanz enthält. Beträgt das molare Verhältnis Peroxyd: Kohlenwasserstoff 1:1, so bilden sich lediglich niedermolekulare Verbindungen. Bei Überschuß von Peroxyd entstehen mehr und mehr Hochpolymere, deren Anteil bei einem Verhältnis von 3:1 100% erreicht. Nach diesem neuen Verfahren konnten folgende Monomere polymerisiert werden:

| Monomeres | Mol.-Gew. des Polymeren | Fp °C |
|---------------------|-------------------------|---------|
| Diphenyl | 1500 | 136–166 |
| p-Xylool | 1600 | 108–130 |
| Diisopropylketon | 800 | 130–172 |
| Diisopropylferrocen | 8200 | 155–180 |
| p-Dichlorbenzol | 4500 | 230–280 |

(Kunststoffe 49, 23 [1959]). — Ost. (Rd 601)

Die Cyclopolymerisation von Acrylsäureanhydrid zu Polyacrylsäureanhydrid untersuchte J. F. Jones. Bei der Polymerisation von Acrylsäureanhydrid unter kontrollierten Bedingungen entsteht in einer alternierenden intramolekularen-intermolekularen Kettenbildung, die kurz Cyclopolymerisation genannt wird, ein Polymeres, das aus sich wiederholenden Einheiten von α -Methylen-glutarsäureanhydrid zusammengesetzt ist. Die Löslichkeit in nichtwäßrigen, polaren organischen Lösungsmitteln fällt mit steigendem Molekulargewicht, das zwischen 205000 und 20000 durch die Verwendung von verschiedenen kettenübertragenden Reagenzien variiert werden kann. Die Verbindung zeigt die charakteristischen Reaktionen von Carbonsäureanhydriden. (J. Polym. Sci. 33, 15 [1959]). — Do. (Rd 603)

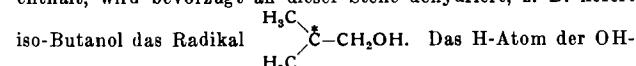
Lichtabsorption und Chromophor des Lackmus untersuchten H. Musso und C. Rathjen. Erwärmst man gepulverten Lackmus mit verd. Schwefelsäure, so läßt sich nach dem Abkühlen aus dieser Lösung mit Butanol eine rote Verbindung extrahieren, deren UV-Absorptionsspektrum dem des 7-Hydroxy-phenoxazons-(2) gleicht.



II blauviolet

Daraus wird geschlossen, daß die Hauptbestandteile des Lackmus den Chromophor I enthalten, der in alkalischer Lösung in das mesomere Anion II übergeht und in verd. Mineralsäure ein Proton zum Kation III verlagert. (Chem. Ber. 92, 751 [1959]). — Hg. (Rd 622)

Paramagnetische Resonanzspektren, die bei photochemischen Reaktionen in Alkoholen bei 77–100 °K auftreten, gaben M. C. R. Symons, M. G. Townsend und J. F. Gibson Aufschlüsse über die instabilen Zwischenprodukte. Zu Beginn der Photolyse von H_2O_2 in aliphatischen prim., sek. und tert. Alkoholen bei Konzentrationen von H_2O_2 bis 0,1 m findet man ein unsymmetrisches Singulett, das dem HO_2 -Radikal zugeschrieben wird, und das durch die Reaktion von primär gebildeten OH^* -Radikalen mit H_2O_2 entsteht. Bei weiterer Belichtung findet man Spektren mit Feinstruktur von den Radikalen, die durch Dehydrierung der Alkohole durch OH^* entstehen. Die Feinstruktur kommt zustande durch die Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den α - und β -ständigen Protonen. Aus den Spektren folgt, daß prim. und sek. Alkohole an dem Kohlenstoff dehydriert werden, der die OH-Gruppe trägt; nur in den Fällen, in denen der aliphatische Rest ein tert. C-Atom enthält, wird bevorzugt an dieser Stelle dehydriert, z. B. liefert



Gruppe tritt nicht in Wechselwirkung mit dem Radikalelektron. Häufig sind wegen der mangelnden Auflösung der Hyperfeinstruktur im festen Medium (anisotrope Wechselwirkung der Radikale untereinander) keine so eindeutigen Zuordnungen möglich; theoretische Betrachtungen zeigen aber, daß der Linienabstand auch bei nicht aufgelösten Feinstrukturen durch die Zahl der α - und β -ständigen Protonen bestimmt wird, wodurch dann doch eine Zuordnung erfolgen kann. Die Signale verschwinden bei Erwärmung zum Erweichungspunkt (100 °K), es bleibt nur das unsymmetrische Singulett des HO_2 bestehen. Bei Belichtung von Acylperoxyden, Azo-isobuttersäure-dinitril und Äthyljodid beobachtet man keine Signale, da die primär gebildeten Radikale unter diesen Bedingungen die Alkohole nicht dehydrieren, selbst aber untereinander eine so starke Wechselwirkung eingehen, daß die Linienbreite des Signals außerhalb der Meßempfindlichkeit liegt. Die Photolyse von H_2O_2 führt zu sehr ähnlichen Reaktionen wie die Bestrahlung mit Kernstrahlen oder Elektronen oder Röntgenstrahlen. (J. chem. Soc. [London] 1959, 263). — Wo. (Rd 618)

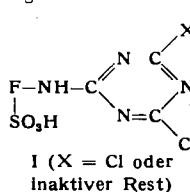
Hemmung der Gonadenentwicklung durch Äthylenimino-benzochinone, die sich im Tierversuch als cytostatisch wirksam erwiesen, beobachtete N. Gerlich bei der therapeutischen Anwendung dieser Cytostatica bei tumorkranken Patienten. Die selektive Wirkung auf den Tumor ist begrenzt, es kommt vielmehr zu einer allgemeinen Proliferationshemmung, die sich auch auf die Entwicklung der Gonaden auswirkt. Klinisch macht sich das in Störungen der Menstruation bzw. der Spermigenese bemerkbar. Nachträglich wurde auch bei Ratten nach Behandlung mit Äthylenimino-benzochinon ($\frac{1}{3}$ der DL_{50}) eine mangelhafte Entwicklung der Geschlechtsorgane beobachtet. (Naturwissenschaften 46, 148 [1959]). — Hg. (Rd 624)

Das Gift des Tausendfüßlers (Archius (Schizophyllum) sabulosus L.) besteht aus 1-Methyl-p-benzochinon (I) und 1-Methyl-2-methoxy-p-benzochinon (II). R. Trave, L. Garanti und M. Pavan konnten die beiden Bestandteile durch Dien-Kondensation mit Dimethyl-butadien identifizieren. Von den beiden dabei entstehenden substituierten Dimethyl-naphthochinonen gibt nur das I entsprechende die Thielesche Reaktion mit Essigsäure-Anhydrid, woraus sich das Mengenverhältnis der beiden Benzochinone berechnen ließ. Es beträgt I:II = 57:43. II ist hier erstmalig in der Insektenwelt angetroffen worden. (Chim. Ind. 41, 19 [1959]). — Hg. (Rd 586)

Die Konstitution von Periplanetin, einem Bestandteil des Sekrets des laterocervikalen Organs einiger Wanzenarten (Blattidae: *Periplaneta americana* L., *Blatt orientalis* L.), klärten A. Quilico, F. Piozzi, M. Pavan und E. Mantica auf. Periplanetin (I), $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$, Fp 193 °C, 40–50 mg aus 1000 Tieren, wurde als 1-Benzoyl- β -D-glucose erkannt und durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{O}-\text{C}(\text{H}_2\text{O})-\text{C}(\text{H}_2\text{O})-\text{C}(\text{H}_2\text{O})-\text{C}(\text{H}_2\text{O})-\text{CH}_2\text{OH}$ Hydrogenolyse von 1-Benzoyl-4,6-D-glucose in Essigsäure synthetisch erhalten. Während im Pflanzenreich das Vorkommen aromatischer 1-Ester der D-Glucose bekannt ist, stellt I den ersten Vertreter dieses Typs aus dem Tierreich dar. (Tetrahedron 5, 10 [1959]). — Ma. (Rd 641)

Trimethyl-tetrolsäure-betain, das erste Acetylen-betain, synthetisierten M. Olomucki und I. Marszak. Aus 4-Chlor-butin-(2)-ol-(1) wurde durch CrO_3 -Oxydation Chlor-tetrolsäure, $\text{ClCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$, erhalten und diese durch Einwirkung von Trimethylamin und anschließende Behandlung mit Ag_2O in das Betain übergeführt. Auch Umsetzung von Dimethylamino-tetrolsäure-ester mit CH_3J und dann mit Ag_2O lieferte das Betain, der ersten Vertreter der Acetylen-betaine. (Bull. Soc. chim. France 1959, 2). — Ma. (Rd 642)

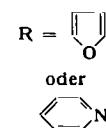
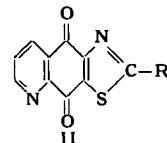
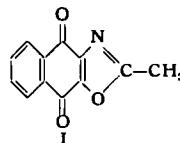
Die Markierung von Proteinen mit Reaktionsfarbstoffen schlagen R. Hess und A. G. E. Pearse vor. Reaktionsfarbstoffe, z. B. solche vom Typ I (F = Azo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-Chromophor enthaltende Komponente), wie sie in steigendem Maße neuerdings in der Baumwollfärberei Anwendung finden, wurden mit



Erfolg zur Markierung von Antigenen, wie Ovalbumin, Serumalbumin, γ -Globulin usw. herangezogen. Die Kupplung gelingt in 0,85-proz. NaCl-Lösung bei pH 7,4 und 20–22 °C (30–60 min). Unter diesen Bedingungen findet wahrscheinlich Reaktion eines Cl-Atoms der Dichlor-triazin-Gruppe mit einer freien Protein-NH₂-Gruppe statt. Vernetzung trat nur mit Farbstoffen ein, die zwei Dichlor-triazin-Gruppen enthielten. Die Methode eignet sich z. B. zum Nachweis von Antigenen in Gewebeschnitten. Durch Verwendung von Farbstoffen mit fluoreszierendem Chromophor kann die Empfindlichkeit noch gesteigert werden. (Nature [London] 183, 260 [1959]). — Ma. (Rd 640)

die zwei Dichlor-triazin-Gruppen enthielten. Die Methode eignet sich z. B. zum Nachweis von Antigenen in Gewebeschnitten. Durch Verwendung von Farbstoffen mit fluoreszierendem Chromophor kann die Empfindlichkeit noch gesteigert werden. (Nature [London] 183, 260 [1959]). — Ma. (Rd 640)

Naphthoxazol-chinone (I) sind **Tuberkulostatika** wie C.-W. Schellhammer, S. Petersen und G. Domagk fanden. I tötet Tuberkelbazillen, die gegen Isonicotinsäure-hydrazid und/oder Thiosemicarbazone resistent geworden sind, noch in einer Verdünnung von 1:1000000, worin sein besonderer Wert liegt. Der Oxazol-Ring ist für die Wirksamkeit wesentlich, dagegen ist es gleichgültig, ob I als Chinon oder als Diacetyl-hydrochinon vorliegt. Gleich wirksam ist das I entsprechende Naphtho-thiazol.



Beim Übergang zu Derivaten des Chinolin-5,8-chinons (z. B. II) steigert sich die tuberkulostatische Wirkung noch einmal um das 5- bis 19-fache. (Naturwissenschaften 46, 81, 82 [1959]). — Hg. (Rd 628)

Literatur

Chemie der Azofarbstoffe, von H. Zollinger. Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1958. 1. Aufl., 308 S., 19 Abb., 1 Farbtafel, geb. DM 36.25.

Obwohl in den letzten Jahren mehrere Monographien erschienen sind, die sich mit Azofarbstoffen befassen, ist es dem Autor gelungen, eine echte Lücke auszufüllen. Anstatt eine Vielzahl von Farbstoffen aufzuzählen, begnügt er sich bewußt mit einigen charakteristischen Typen und beschreibt deren wichtigste Eigenschaften. Das Schwergewicht des Buches liegt jedoch bei den Reaktionen, die zu Azofarbstoffen führen, unter Verzicht auf alle sonstigen Diazoreaktionen.

Trotz dieser scheinbaren Spezialisierung geht die Bedeutung des Buches weit über die Farbenchemie hinaus. Es ist nämlich ein ausgezeichnetes Beispiel, wie die physikalisch-chemische Untersuchungsmethodik und Betrachtungsweise, vom Standpunkt des Organikers angewandt, nicht nur wesentliche wissenschaftliche, sondern auch technisch wertvolle Erkenntnisse zutage fördert. Das gilt hier besonders für die vom Verf. selbst ausführlich untersuchte Azokupplung, die lediglich einen Spezialfall elektrophiler Substitution darstellt.

In den 15 Kapiteln des Buches gibt der Verf. zunächst einen kurzen Überblick über die angewandte Betrachtungsweise und die zugrundeliegenden Meßmethoden. Anschließend werden die Diazotierungsmethoden, der nunmehr wohl geklärte Chemismus der Diazotierung ausführlich, aber prägnant, beschrieben. Das interessante Problem der Diazogleichgewichte und der Isomerie der Diazokörper schließt sich in gleicher Weise an. Aus den weiteren Kapiteln seien die Methoden zur Darstellung von Azoverbindungen, der Chemismus der Kupplungsreaktion und dessen Konsequenzen für die Technologie der Azokupplung hervorgehoben. Die metallhaltigen Azofarbstoffe werden auf den modernen Grundlagen der Komplexchemie abgehandelt. Mit der Färberei und ihren physikalischen Grundlagen befassen sich die beiden letzten Kapitel.

Fast überall zeichnet sich die Darstellung durch eine Verknüpfung von theoretischen Vorstellungen mit praktischen Erfahrungen aus. Dabei sind jeweils die neuesten Ergebnisse in einer Form berücksichtigt, die zur Übertragung auf andere Fälle anregen.

Dem Buch ist eine weite Verbreitung in Wissenschaft und Technik zu wünschen, zumal ihm zur Zeit nichts Gleichwertiges an die Seite zu stellen ist.

S. Hünig [NB 532]

Tracer Applications for the Study of Organic Reactions, von J. G. Burr jr. Interscience Publishers, Inc., New York 1957. 1. Aufl., X, 291 S., geb. \$ 8.25.

Die Anwendung von Isotopen hat in verschiedenen Gebieten der Chemie seit etwa 10 Jahren große Bedeutung gewonnen. Mit viel Erfolg sind Isotope zur Aufklärung des Verlaufs organisch-chemischer Reaktionen benutzt worden. Eine monographische Darstellung des Gebietes ist deshalb sehr willkommen. Burr zeigt zunächst, in welchen Fällen die Anwendung von Isotopen angezeigt ist. Dann werden die Grundlagen der Austauschreaktionen von Isotopen (besonders die Aequilibrierung) diskutiert. In den folgenden 9 Kapiteln behandelt Burr Reaktionstypen, deren Mechanismus mit Hilfe von Isotopen untersucht wurde: Protonübertragungen in nicht-aromatischen Systemen; nucleophile Substitutionen; elektrophile aromatische Substitutionen; Radikalprozesse; über Carbonium-Ionen führende Reaktionen; Umlage-

rungen; Reaktionen an C-O-Bindungen; Oxydationen; Polymerisationen. Den Schluß bilden einige Beispiele über Strukturaufklärungen mit Hilfe von Isotopen sowie 3 Anhangskapitel.

Bedenken erweckt es, wenn man beim Durchblättern auf die Einleitung zum Anhang C (S. 251) stößt: Hier wird festgestellt, daß dieses 1957 erschienene Buch auf dem Jahresregister 1952 der „Chemical Abstracts“ aufgebaut ist. Wenn auch in diesem Anhang noch rund 120 Literaturzitate der Zeit 1952–1955 aufgezählt sind, so kann es nicht befriedigen, heute ein Buch in Händen zu haben, das im wesentlichen 1952 abgeschlossen wurde. Das Gebiet der Isotopenanwendungen entwickelt sich so stürmisch, daß eine Monographie bis auf 1½ bis 2 Jahre vor dem Erscheinen nachgeführt sein sollte.

Dieser schwerwiegende Nachteil ist hier deshalb besonders zu bedauern, weil manche Kapitel (z. B. über den Protonaustausch und Reaktionen in D₂O) recht ansprechend dargestellt sind. Auf den Einfluß des kinetischen Isotopeneffektes bei der Auswertung von Tracer-Untersuchungen wird richtigerweise bei vielen Beispielen hingewiesen; andererseits ist jedoch die Diskussion der theoretischen Grundlagen dieses Effektes (S. 3–4) vernachlässigt worden.

Drucktechnisch erfüllt das Buch nicht alle Erwartungen: Literaturzitate und Gleichungen werden in derselben Art numeriert; die Zusammenfassung der Literaturzitate am Schluß jedes Kapitels ist für den Leser mühsam.

H. Zollinger [NB 535]

Naturally Occurring Quinones, von R. H. Thomson. Reihe: Organic Chemistry Monographs, herausgeg. v. J. W. Cook und M. Stacey. Butterworths Scientific Publications, London 1957. 1. Aufl., VII, 302 S., geb. £ 2.10.0.

In den letzten drei Jahrzehnten sind aus höheren Pflanzen und Mikroorganismen neue farbige Chinon-Derivate in so großer Zahl isoliert und in ihrer Konstitution aufgeklärt worden, daß unter den Naturfarbstoffen die Chinone heute die größte und in struktureller Hinsicht mannigfaltigste Gruppe bilden. Es war daher an der Zeit, dieses interessante und vielseitige, literarisch aber bisher etwas stiefmütterlich behandelte Gebiet in einer größeren Monographie abzuhandeln. Diese Aufgabe ist durch Thomsens Buch vorbildlich gelöst. Es gibt in fünf Abschnitten (Benzochinone, Naphthochinone, Anthrachinone, Phenanthrenchinone und sonstige Chinon-Derivate, Chinone mit höher kondensierten Ring-systemen) eine erschöpfende Zusammenfassung dessen, was bis 1956 erreicht worden ist. Neben kurzen Angaben über Vorkommen und Eigenschaften, wird für nahezu alle Vertreter der Konstitutionsbeweis und, wenn bekannt, auch die Synthese gebracht und zwar so, daß bei knappster Fassung, doch alle Phasen der Beweisführung bzw. Synthese deutlich werden. Ausführliche, nahezu erschöpfende Literaturverzeichnisse am Ende jedes Abschnitts sowie ein reichhaltiges, durch einen botanischen und zoologischen Index erweitertes Sachregister erleichtern die Orientierung im Buch und den Zugang zur Originalliteratur.

Wer über natürlich vorkommende Chinon-Farbstoffe arbeitet, wird Thomsens Monographie als unentbehrliches, zuverlässiges kleines Handbuch schätzen lernen; wer dem Gebiet ferner steht, wird in methodischer Hinsicht manche Anregungen finden. Herzuheben ist die Prägnanz der Darstellung und der geschliffene, flüssige Stil, der die Lektüre genügig macht. Ausstattung und Druck von Text und Formeln sind so, wie man es bei Butterworths Publications schätzen gelernt hat.

H. Brockmann [NB 537]