

Von wäßriger Perhydrol-Lösung wird mindestens ein beträchtlicher Teil der H_2SO_4 zusammen mit dem SO_2 absorbiert. Die quantitative Absorption insbesondere von H_2SO_4 -Nebeln gelingt nur mit sehr intensiv wirkenden Geräten¹⁷⁾. Frittenflaschen mit sehr engen Poren haben eine hohe Auswaschwirkung, benötigen aber lange Durchströmzeiten. Bei der Anwendung der verschärften Mikro-Sulfat-Bestimmung kommt man jedoch mit so kleinen Luftmengen aus, daß untragbar lange Aufnahmezeiten vermieden werden.

Soll auch H_2S miterfaßt werden, so muß die Perhydrol-Lösung alkalisch sein.

Für Messungen auf freiem Feld haben diese sehr einfachen Gesamt-Schwefel-Bestimmungen ihren Wert. Aber auch der Vergleich mit Anzeigen von Schreibgeräten oder mit Ergebnissen anderer Schwefelbestimmungsmethoden, z. B. denen von *Stratmann*^{18,19)}, kann wertvolle Auskünfte vermitteln, indem bei gleichzeitiger Messung auftretende Differenzen Anhaltspunkte für die Anwesenheit besonderer Verbindungen in der Luft geben, auf welche eine Meßmethode reagiert, die andere aber nicht.

¹⁷⁾ F. A. Patty: *Industr. Hygiene and Toxicology*, Interscience Publishers, Inc., New York, London 1949, Bd. II, S. 586.

¹⁸⁾ H. Stratmann: *Schriftenreihe der Kohlenstoff-biologischen Forschungsstation e.V.*, Essen-Bredeney 1953, S. 1.

¹⁹⁾ Mikrogas-Gerät der Fa. Woesthoff.

4. Bestimmung von H_2SO_4 bzw. SO_4^{2-} in Luft

Bei der nassen Absorption von H_2SO_4 muß man die nachträgliche Oxydation von gegenwärtigem und mitabsorbiertem SO_2 in der Waschlösung hintanhalten, desgleichen Wege zur Wiederentfernung mitabsorbierter Schwefel-Verbindungen (SO_2 , H_2S u. a.) finden, damit wirklich nur der SO_4^{2-} -Gehalt der Lufttrübung photometrisch bestimmt wird.

Wie bedeutungsvoll die Kenntnis des SO_4^{2-} -Gehalts der Luft in gefährdeten Gebieten gerade an Nebeltagen sein kann¹⁵⁾, zeigen Ausführungen von *Collumbine* und *Mitarbeitern*⁴⁾, wonach der H_2SO_4 -Gehalt der Luft in London an Nebeltagen bis zu 3mal höher ist als an nebelfreien Tagen. Legt man dieses Verhältnis für die smog-Katastrophe in London 1952 zugrunde, so kommt man rechnerisch zu einem H_2SO_4 -Wert von 4 ppm für die damalige Situation.

Der Vergleich zwischen dieser Zahl und dem 1952 in Amerika festgelegten Grenzwert von 0,29 ppm H_2SO_4 gibt zu denken.

Die Möglichkeit, schnell und an vielen Stellen kleine Luftproben zu nehmen und sie rasch auf SO_4^{2-} zu analysieren, ist durch die Anwendung der verschärften Mikro-Sulfat-Bestimmungsmethode besonders gegeben.

Die Kenntnis der Bewegung des SO_4^{2-} - bzw. H_2SO_4 -Gehalts der Außenluft an kritischen Tagen ist im Sinne eines rechtzeitigen smog-Warn Dienstes zum Schutze der Bevölkerung besonders bedeutungsvoll.

Eingegangen am 22. Dezember 1958 [A 939]

Zuschriften

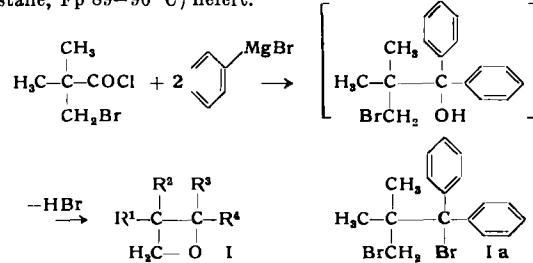
Untersuchungen an Trimethylenoxyd-Verbindungen

Von Prof. Dr. F. NERDEL
und Dipl.-Chem. P. WEYERSTAHL

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

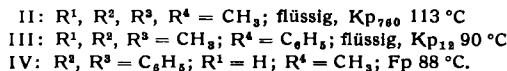
Eine Mitteilung von H. Schnell¹⁾ veranlaßt uns, einige Beobachtungen auf dem gleichen Gebiet zu veröffentlichen.

Bei unseren Untersuchungen über substituierte Pivalinsäuren^{2, 3)} fanden wir, daß Brom-pivaloyl-chlorid mit überschüssigem Phenyl-magnesiumbromid in einem Reaktionsgang mit 68% Ausbeute 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-trimethylenoxyd (I, weiße Kristalle, Fp 89–90 °C) liefert.



Mit konz. HBr bildet I nicht das Dibromid Ia, sondern 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyläthen. Das bedeutet, daß I bei der Einwirkung von Säuren unter Abspaltung von Formaldehyd eine komplexe Fragmentierung⁴⁾ erleidet.

Wir synthetisierten folgende Trimethylenoxyde vom Typ I:



Bei der Spaltung von III mit Bromwasserstoffsäure erhielten wir Trimethylphenyläthen und Formaldehyd. Die Spaltung der Verbindungen II und IV liefert neben Äthenen noch bisher nicht identifizierte Nebenprodukte.

Eingegangen am 16. März 1959 [Z 764]

¹⁾ Diese Ztschr. 71, 136 [1959]. — ²⁾ F. Nerdel, A. Heymons u. H. Croon, Chem. Ber. 91, 938 [1958]. — ³⁾ F. Nerdel, A. Heymons u. H. Gansau, Chem. Ber. 91, 944 [1958]. — ⁴⁾ C. A. Grob, Experientia [Basel] 13, 1926 [1957].

Peptid-Synthesen unter Verwendung von Chloral¹⁾

Von Prof. Dr. ELISABETH DANE, Dr. R. HEISS
und Dipl.-Chem. HEINZ SCHÄFER

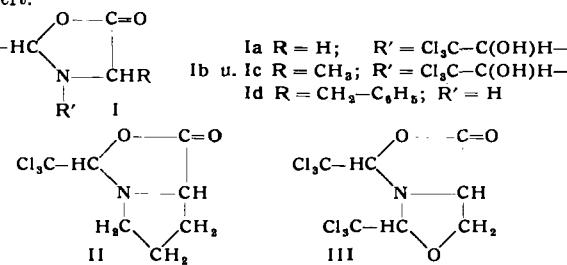
Institut für organische Chemie der Universität München

α -Aminosäuren liefern mit Chloral in guten Ausbeuten Derivate des 1,3-Oxazolidons-(5). Es seien folgende Beispiele gegeben:

Glycin → Ia (Fp 116 °C); DL-Alanin → Ib (Fp 138–140 °C)
L-Alanin → Ic (Fp 121–122 °C); DL-Phenylalanin → Id (Fp 118 °C)
L-Prolin → II (Fp 110 °C); DL-Serin → III (Fp 129–30 °C)

Cystein verhält sich wie Serin.

Durch schwache Säuren werden die Additionsreaktionen katalysiert.



Die Oxazolidon-Derivate reagieren in indifferenten Lösungsmitteln bei 20–40 °C glatt mit genügend basischen prim. Aminen und ergeben mit Glycinäthylester die entspr. Formyl-dipeptidester. In einigen Reaktionen wurde Triäthylamin zugesetzt. Die Formyl-dipeptid-ester wurden unter milden Bedingungen zunächst sauer und dann alkalisch verseift. In den untersuchten Beispielen erwiesen sich die meist in guter Ausbeute erhaltenen Dipeptide als chromatographisch und optisch rein.

Mit Glycyl-glycin-äthylester setzt sich das Oxazolidon-Derivat Ia zu einer Verbindung um, die auf Grund der Summenformel Formyl-glycyl-glycyl-glycinäthylester ist.

Die aus Ia und Ib mit Diazomethan dargestellten Methoxy-Verbindungen ergeben mit Glycin-äthylester Formyl-dipeptidester, die den methylierten Chloralyl-Rest noch enthalten. Sie werden durch verd. Säuren zu Dipeptidester-hydrochloriden gespalten.

Eingegangen am 20. März 1959 [Z 767]

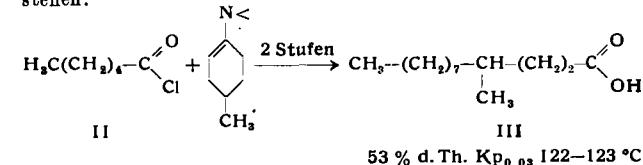
¹⁾ Angemeldet zum DP am 19. 3. 1958.

Einfache Synthese der D,L-Tuberkulostearinsäure

Von Prof. Dr. S. HÜNING und Dipl.-Chem. M. SALZWEDEL¹⁾
Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/L.

1-Morpholino-cyclohexen (I) läßt sich glatt acylieren¹⁾. Die nach Hydrolyse entstehenden 2-Acyl-cyclohexanone werden durch konz. Kalilauge vorwiegend zu ϵ -Acyl-capronsäuren gespalten, deren Reduktion zu um 6 C-Atome verlängerten Carbonsäuren führt²⁾.

Der gleichen Reaktionsfolge lassen sich auch die aus methylierten Cyclohexanonen bequem zugänglichen Enamine unterwerfen, so daß methyl-verzweigte Carbonsäuren (z. B. III) entstehen.



53 % d. Th. Kp_{90-95} 122–123 °C