

Ein Miniatur-Atomkraftwerk (12 cm Durchmesser, 14 cm Höhe) ist in den USA entwickelt worden, um Weltraumraketen mit elektrischer Energie zu versorgen. 3000 Curie ^{210}Po sind in zwei konzentrische Kapseln aus rostfreiem Stahl eingeschlossen, die eine Molybdän-Hülle umgibt. Im Inneren des 2,5 kg schweren Gerätes herrscht eine Temperatur über 370°C. 20 radial wie Speichen angeordnete Thermoelemente aus Bleitellurid verwandeln die thermische Energie mit einem Wirkungsgrad von 8–10 % in elektrische Energie. Da die Halbwertszeit des ^{210}Po nur 140 Tage beträgt, ist die Batterie nach 4–5 Monaten nicht mehr brauchbar. (Nature [London] 183, 643 [1959]). —Hg. (Rd 623)

Den Sexual-Lockstoff des Seidenspinners (*Bombyx mori*) konnten A. Bultenandt, R. Beckmann, D. Stamm und E. Hecker aus 500 000 Duftdrüsen weiblicher Tiere isolieren und in seiner Struktur aufklären. Es handelt sich um einen zweifach ungesättigten Alkohol, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$, dessen UV-Spektrum konjugierte Doppelbindungen anzeigt. Das IR-Spektrum läßt auf eine primäre Alkohol-Gruppe schließen, die sich nicht in Konjugation mit den Doppelbindungen befindet. Außerdem enthält es die für ein cis-trans-Dien charakteristischen Banden. Bei der katalytischen Hydrierung des Lockstoffes bildete sich Cetylalkohol, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2\text{OH}$. Die Lage der Doppelbindungen wurde durch oxydative Spaltung mit KMnO_4 bewiesen: es entstanden Buttersäure, Oxalsäure und ω -Hydroxy-caprinsäure. Die zusammenfassende Deutung aller Befunde führt zur Konstitution eines Hexadeca-dien-(10.12)-ols-(1). Welches der beiden möglichen cis-trans-Diene vorliegt, muß durch Synthese geklärt werden. (Z. Naturforsch. 14b, 283 [1959]). —Hg. (Rd 712a)

Dipolmomente von Aromaten-Metall-Komplexen bestimmten E. O. Fischer und S. Schreiner bei 25°C in benzolischer Lösung. Ungeladene Metall-di-cyclopentadienyle vom Typ $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Mg}$) haben in Übereinstimmung mit der röntgenographisch erwieenen ferrocen-ähnlichen Molekül-Gestalt das Dipolmoment 0. Dagegen zeigen $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ endliche Momente ($\mu_{15^\circ} = 2,46 \text{ D}, 1,02 \text{ D}$ bzw. $1,63 \text{ D}$). Beim $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ scheint die darin zum Ausdruck kommende Unsymmetrie der Molekel durch das Fehlen besetzbarer d-Zustände bedingt zu sein, wodurch nur einer der beiden Ringe über alle π -Elektronen gebunden wird, während der andere Ring in herkömmlicher Weise σ -gebunden ist und Dien-Struktur aufweist. Die IR-Spektren von $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ sprechen für eine ferrocen-analoge Molekel-Gestalt, in der die Ringe etwas gegeneinander geneigt sind. — Während röntgenographische Untersuchungen am Di-indenyl-eisen eine unsymmetrische cis-Anordnung der beiden Indenyl-Reste ergaben, findet man als Dipolmoment $\mu_{5,4^\circ} = 0$, was trans-Stellung der Ringe beweist. Man hat also in Lösung eine weitgehend freie Drehbarkeit der Aromaten-Liganden um die die Bindung zum Metall tragenden Fünfringe anzunehmen. — In der Reihe der Sechsring-aromaten-chrom-tricarbonyle vom Typ $\text{ArMe}(\text{CO})_3$ besitzt $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ ein starkes Moment, welches durch den Ring negativierende Substituenten wie $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ oder einen anellierten Benzolring weiter vergrößert, durch positivierende Substituenten wie $-\text{F}$ oder $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ hingegen verringert wird. Dies entspricht einer Polarisierung der π -Bindungen im Sinne Ring $^{(\delta+)} \rightarrow \text{Me}^{(\delta-)}$. (Chem. Ber. 92, 938 [1959]). —Hg. (Rd 652)

Über die Spaltung von Racematen mit Cyclodextrinen berichten F. Cramer und W. Dielsche. Wegen des asymmetrischen Baues der Cyclodextrine verläuft die Bildung von Einschußverbindungen stereo-spezifisch, so daß Racemate teilweise in die Antipoden getrennt werden können. Es wird stets mit einem 5- bis 10-fachen stöchiometrischen Überschuß an Racemat gearbeitet, damit einer der Antipoden infolge der verschiedenen physikalischen Eigenschaften der diastereomeren Einschußverbindungen bevorzugt abgeschieden wird. Man arbeitet entweder in homogener wäßriger Lösung oder mit zwei Phasen, wobei ggf. die feste wasserunlösliche Komponente in Äther gelöst wird. Innerhalb einer bestimmten sterischen Reihe werden Verbindungen gleicher absoluter Konfiguration bevorzugt eingeschlossen. Bei den meisten Racematen hat eine Temperaturerhöhung auf 50°C keinen Einfluß auf den Trennungsgrad. Bei einigen Estern des Menthols dagegen bewirkt die Erhöhung der Temperatur eine Umkehrung des Drehsinnes der eingeschlossenen Komponente. Die Ursache dieses Verhaltens liegt wahrscheinlich im Übergang der normalen c-Sesselform des Menthols in die energiereichere Wannen- bzw. a-Sesselform bei höherer Temperatur. Deren Raumerfüllung unterscheidet sich naturgemäß von der des normalen Menthols, was zu einer Umkehrung

des Einschußmechanismus führt. Die Bildung von Einschußverbindungen kann also in geeigneten Fällen auch konstellations-spezifisch sein. (Chem. Ber. 92, 378 [1959]). —Ka. (Rd 660)

Die Verwendungsmöglichkeiten eines Wasserstoff-Stickstoff-trifluorid-Gebläses untersuchte H. H. Rogers. Die Reaktionswärme der H_2/NF_3 -Umsetzung beträgt 110 kcal (vergleichsweise: H_2/F_2 128 kcal; $\text{H}_2/1/2 \text{ O}_2$ 58 kcal); die Temperatur dieses Gebläses dürfte damit an diejenige des H_2/F_2 -Gebläses herankommen. Durch das innere (Cu-)Rohr des Gebläses strömte NF_3 , durch das äußere (Ni-)Rohr H_2 . Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 1,5 l/min für H_2 , 0,4 l/min für NF_3 . Die beiden Gase können auch über ein T-Stück ohne Gefahr bereits vorher miteinander vermischt werden. Acetylen läßt sich mit NF_3 nicht kombinieren, da an der Gebläse-spitze starke Kohlenstoff-Ablagerungen auftreten (was aber durch Zumischen von O_2 zum NF_3 verhindert werden kann). Beispiele einiger Metalle, die verschweißt bzw. verlötet wurden: Ni/Ni; Fe bzw. Cu/Konstantan; Messing/Ni (W, Mo, Stahl); Ni (Ferroisen)/Graphit; Aluminiumbronze/Ni (V2A-Stahl); Cu/V2A-Stahl; Cu, Stahl lassen sich mit NF_3 allein auch schneiden, wenn diese Metalle vorher erhitzt werden. Die notwendige Wärmezufuhr wird durch die Reaktionswärme des NF_3 mit den Metallen bereitgestellt. (Ind. Engng. Chem. 51, 309 [1959]). —Gä. (Rd 664)

Die Zersetzung konzentrierter Salpetersäure läßt sich nach einem von A. A. Krawetz und T. F. Young gefundenen Verfahren verhindern. Bekanntlich ist konz. HNO_3 thermisch und photochemisch labil. Wird jedoch ein O_2 -Strom, der etwa 5 % Ozon enthält, durch die Salpetersäure-Lösung geleitet, so wird diese gegen Zersetzungsercheinungen (NO_2 -Entwicklung) stabilisiert. Auch bereits gelbliche Säure, die NO_2 enthält, läßt sich nach $2 \text{ NO}_2 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ HNO}_3 + \text{O}_2$ reinigen. So behandelte HNO_3 bleibt monatelang stabil. Die Ozonisation dauert nur wenige Minuten und kann ohne viel Aufwand geschehen. Die photochemische Labilität der HNO_3 , die sich besonders bei Raman-Untersuchungen störend bemerkbar macht, wird durch die Ozonisierung stark vermindert. (Ind. Engng. Chem. 51, 229 [1959]). —Gä. (Rd 663)

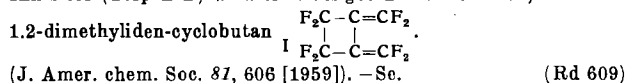
UV-Bestrahlung vermag Polymere wirksam zu vernetzen und Pfropfstellen zu bilden, fanden C. Oster, G. K. Oster und H. Moroson. Benutzt wird UV-Licht einer Wellenlänge von 200–300 m μ , das Wasserstoff-Abspaltung herbeiführt. Sensibilatoren wie Benzophenon oder Benzaldehyd u. a. erhöhen die Geschwindigkeit des Prozesses bedeutend. UV-Licht soll im Gegensatz zu ionisierender Strahlung nicht nur ungefährlicher und leichter anwendbar sein, sondern auch keinen Abbau der Polymeren herbeiführen. Polyäthylene werden in ihren mechanischen Eigenschaften auch durch die UV-Bestrahlung stark verbessert. (J. Polymer Sci. 34, 671 [1959]). —Se. (Rd 614)

An Poly-tetrafluoräthylen in dünnen Filmen (bis 0,2 mm) konnte A. Chapiro durch γ -Bestrahlung Styrol homogen durch das ganze Material hindurch anziehen. Mit steigendem Polystyrol-Gehalt werden die Filme erst stärker opak, schließlich klarer als das Ausgangsmaterial. Bei über 90 % Styrol-Gehalt zerspringen sie durch Quellung in dem umgebenden Polystyrol. Bis 70 % quellen sie nur wenig in Benzol, zeigen bei 150°C thermoplastische Eigenschaften, ohne zu schmelzen, und lassen sich beispielsweise durch einfaches Andrücken auf Polystyrol aufkleben. Die Filme bleiben dabei chemisch inert. (J. Polymer Sci. 34, 481 [1959]). —Se. (Rd 612)

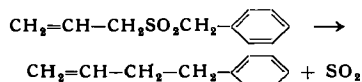
Stereospezifische Polymerisation von Styrol, Methylmethacrylat und Acrylnitril gibt Calcium-Zinktetraäthyl, $\text{CaZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, wie J. Furukawa und Mitarbb. fanden. Sauerstoff-Gegenwart beeinträchtigt die Polymerisation nicht. Hydrochinon, Chinon u. a. Stoffe verlangsamen jedoch die Reaktion. Der Katalysator ist dadurch bemerkenswert, daß er keine Übergangsmetalle der Gruppen IV bis VII des Periodensystems enthält. (J. Polymer Sci. 35, 268 [1959]). —Se. (Rd 613)

Über die homogene Polymerisation von Äthylen mit einem Katalysator aus sek.-Butyltitanat und Triäthyl-aluminium berichten C. E. H. Bawn und R. Smycox. Bei der Katalysatorbereitung weicht Äthan. Optimalo Polymerisationseigenschaften werden bei einem Verhältnis $\text{Al/Ti} = 2,4:1$ beobachtet, wobei rund 35 % des Ti als Ti^{III} vorliegen, das jedoch nicht der Verbindung $\text{Ti}(\text{O-sek. C}_4\text{H}_9)_3$ zu entsprechen scheint. In dem speziellen System tritt unter einem gewissen Äthylen-Druck (20–35 Torr) keine Polymerisation mehr auf, während sie bei höheren Äthylen-Drucken druckunabhängig wird, und durch die Lösungsgeschwindigkeit des Gases bedingt ist. (J. Polymer Sci. 34, 139 [1959]). —Se. (Rd 615)

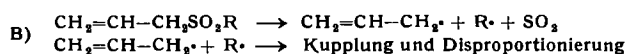
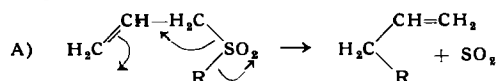
Tetrafluorallen (I) wurde von *T. L. Jacobs* und *R. S. Bauer* synthetisiert und polymerisiert. Das gasförmige Monomere (Kp -38°C) wird am besten durch HBr-Abspaltung aus 3-Brom-1.1.3.3-tetrafluorpropylen oder 1.3-Dibrom-tetrafluor-propan erhalten. I polymerisiert unter seinem eigenen Dampfdruck in 1.2-Verknüpfung zu einem wachsartigen weißen oder schwach gelblichen Pulver vom Fp $103-126^{\circ}\text{C}$, das mit Aminen reagiert. Mit Inhibitor (Terpen B) wird ein flüssiges Dimer erhalten, Perfluor-1.2-dimethylen-cyclobutan



Eine neue, thermische Umlagerungsreaktion von Allyl-sulfonen fanden *E. M. La Combe* und *B. Stewart*. Allylsulfone erleiden unter SO_2 -Abspaltung eine thermische Umlagerung zu Olefin-Derivaten. Z. B. entsteht beim Erhitzen von Allyl-benzyl-sulfon auf 215°C als Hauptprodukt 4-Phenyl-buten-(1). Die Reaktion gelingt auch

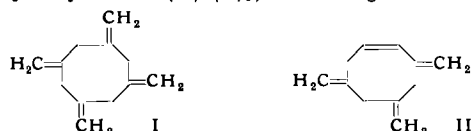


mit substituierten Allyl-sulfonen, z. B. mit solchen, die Acetoxy-, Carbalkoxy-, Keto-, Cyan- und Halogen-Gruppen enthalten. Die Ausbeuten hängen teilweise von der Konstitution der Ausgangsverbindungen ab. Die Reaktionsprodukte fallen meist sehr rein



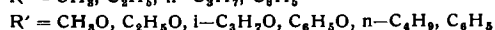
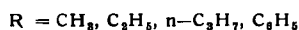
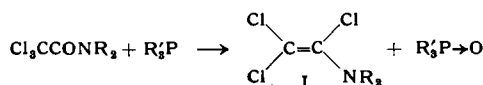
an. Die Reaktion verläuft bei tiefen Temperaturen größtenteils über eine cyclische Zwischenstufe (A), bei höheren vorwiegend nach einem Radikal-Mechanismus (B). Diese Reaktion stellt eine neue Methode zur Verlängerung von C-Ketten und zur Synthese von Olefinen mit endständiger Doppelbindung dar. Sie erlaubt ferner die Erzeugung freier Radikale bei $300-400^{\circ}\text{C}$. (135. Meeting Amer. chem. Soc., 1959, Nr. 7, 6-0). —Ma. (Rd 655)

Die Synthese von Exomethylen-Verbindungen aus Allen gelang *R. E. Benson* und *R. V. Lindsey, jr.* Cyclische Polymerisation von P-modifizierten Ni-Carbonyl-Katalysatoren lieferte zwei Trimere, 1.2.4- und 1.3.5-Trimethylen-cyclohexan, und ein auffallend stabiles Tetrameres, 1.3.5.7-Tetramethylen-cyclooctan (I). Die Reaktion von Allen mit Acetylen gab in Gegenwart von N-Acetyl-acetonat 3.5-Dimethylen-cyclohexen (Ausbeute 45%) und 3.5.7-Trimethylen-cycloocten (II) (5%). Die letztgenannte Reaktion



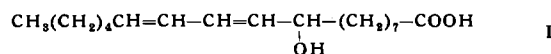
wurde auf mehrere substituierte Acetylene angewendet, wobei Gemische 1- und 2-substituierter 3.5-Dimethylen-cyclohexene entstanden. Mit Bis-(triphenyl-phosphit)-Ni-dicarbonyl als Katalysator gaben Allen und Acetylen ein Gemisch von 3.5- und 3.6-Dimethylen-cyclohexen. (135. Meeting Amer. chem. Soc., 1959, Nr. 103, 65-0). —Ma. (Rd 656)

Trichlor-acetamide als neue Oxydationsmittel und die Synthese einer neuen Klasse von Vinyl-aminen beschreiben *A. J. Speziale* und *R. C. Freeman*. 3-fach substituierte P-Verbindungen reagieren mit N,N-disubstituierten Trichlor-acetamiden unter Bildung von Trichlor-vinyl-aminen (I) (Ausbeute 23-83%) und 4-fach substituierten P-Verbindungen. Die Methode ist allgemein auf Trialkyl-phosphite und tert. Phosphine anwendbar und beruht auf der Oxydation von P durch Amid unter gleichzeitiger Wanderung eines Cl-Atoms. Die Reaktionsfähigkeit der P(III)-Verbindungen nimmt in der Reihenfolge Alkyl-phosphine > Alkyl-phosphite > Aryl-phosphine ab. Triphenyl-phosphit reagiert nicht. Vinyl-



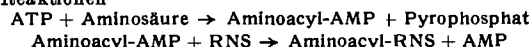
phosphate oder Phosphonate wurden bei der Reaktion nicht beobachtet. (135. Meeting Amer. chem. Soc., 1959, Nr. 102, 65-0). —Ma. (Rd 658)

Die Konstitution von Dimorpheolsäure, einer Hydroxy-dienfettsäure, klärten *C. R. Smith, jr.*, *T. L. Wilson*, *E. H. Melvin* und *I. A. Wolff* auf. Die Verbindung (I) ist die Hauptfettsäurekomponente des Öls der Samen von *Dimorphothea aurantiaca* und wurde aus diesem durch Petrolätherextraktion und Umesterung als Methylester isoliert. Das aus letzterem durch Dehydratisierung mit sd. Eisessig erhaltene konjugierte Trien lieferte bei der CrO_3 -Pyridin-Oxydation ein $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigtes Keton, bei der Hydrierung Methyl-stearat. Aus 1-Methylester wurde durch Hydrierung 9-Hydroxy-octadecansäure-methylester, bei dessen CrO_3 -Oxydation der entsprechende 9-Oxoester erhalten. Bei LiAlH_4 -Reduktion von 1-Methylester entstand ein kristallisiertes Dien-diol, dessen Ozonspaltung u. a. zu n-Hexanal führte. Für I ergibt sich hieraus die Konstitution eines α -Hydroxy-diens mit



trans,trans-Struktur. Bei ausreichender Zugänglichkeit böte I interessante technische Verwendungsmöglichkeiten. (135. Meeting Amer. chem. Soc., 1959, Nr. 41, 27-0.). —Ma. (Rd 659)

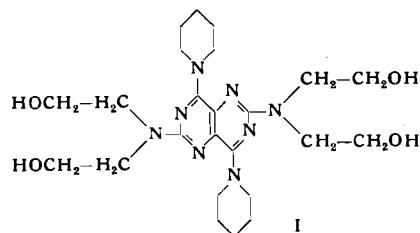
Die Bindung der Aminosäuren in Aminoacyl-RNS untersuchte *P. Berg*. Bei der Protein-Biosynthese werden Aminosäuren durch die Reaktionen



zunächst aktiviert und auf lösliche Ribonucleinsäure-Fractionen (RNS) übertragen. Aminoacyl-RNS dient dann als Vorstufe für die Protein-Biosynthese in den Mikrosomen. Die Aminosäuren sind in der Aminoacyl-RNS an die 2'- oder 3'-Hydroxyl-Gruppe der Ribose des endständigen Nucleotids gebunden. Beweise dafür sind: 1. RNS vermag nach Perjodat-Oxydation oder nach kurzer Behandlung mit Schlangengift-Phosphodiesterase keine Aminosäure mehr zu binden. Die Esterase spaltet das endständige Nucleotid ab. 2. Ist eine Aminosäure an die RNS gebunden, so werden dadurch alle Bindungsstellen für diese Aminosäure gegen Perjodat-Oxydation geschützt, während die Bindungsstellen für andere Aminosäuren durch Perjodat zerstört werden. 3. Wird Leucyl-RNS mit Ribonuclease gespalten, so erhält man Leucyl-Adenosin, in dem die Carboxyl-Gruppe des Leucins an das Hydroxyl 2' oder 3' der Ribose gebunden ist. Aus den Untersuchungen wird gefolgert, daß es für jede Aminosäure einen spezifischen Polynucleotid-Acceptor gibt und daß an jede Polynucleotid-Kette nur eine Aminosäure gebunden sein kann. (135. Meeting Amer. Chem. Soc., 1959, Abstracts S. 37 C). —Hg. (Rd 653)

Oberflächenaktive Stoffe auf Saccharose-Basis dürften nach *N. Pilpel* in Zukunft von Bedeutung werden. Saccharose-Palmitate, Stearate u. a. als Mono- oder Diester erreichen in vielen Eigenschaften die bisher gebräuchlichen Stoffe, zeichnen sich aber durch Ungiftigkeit und bakteriologische Spaltbarkeit aus. Dadurch werden sie beispielsweise in Abwässern leichter biologisch abgebaut. (Res. Appl. Chem. 12, 681 [1959]). —Se. (Rd 611)

2.6-Bis (diäthanolamino)-4.8-dipiperidino-pyrimido (5.4-d) pyrimidin (I), eine neuartige coronarwirksame Substanz, wurde klinisch von *H. Spitzbarth* geprüft. Die Verbindung wurde in den Laboratorien der Dr. K. Thomae GmbH. hergestellt und pharmakologisch untersucht. Es ist ein gelbes kristallines Pulver vom Fp 163°C , das sich in Wasser schwer, in Methanol und Äthanol leicht löst. Die Substanz, die den Handelsnamen „Persantin®“ bekommen hat, erwies sich in allen Tierversuchen dem Theophyllin und



Papaverin in ihrer Wirkung auf die Coronarien überlegen. Wesentlich ist, daß eine hochgradige und lang dauernde Coronar-Dilatation bewirkt wird, ohne daß in weiteren Dosierungsbereichen Blutdruck, Herzfrequenz, Sauerstoff-Verbrauch des Myocards und Herzleistung wesentlich geändert werden. Bei 11 von 14 Patienten mit Angina pectoris konnten bei ersten klinischen Versuchen die subjektiven Beschwerden wesentlich gebessert werden. Bei einem Kranken mit Myocardinfarkt und labiler essentieller Hypertonie blieben nach Behandlung mit „Persantin“ sowohl pectanginöse Beschwerden als auch der gelegentlich auftretende Blutdruckanstieg aus. (Arzneimittelforsch. 9, 59 [1959]). —A. (Rd 616)