

Die Dicyan-Sauerstoff-Flamme ist wegen ihrer Temperatur von etwa 4800 °K für flammenphotometrische Bestimmungen besonders geeignet. Den konventionellen Flammen ist sie sowohl beim Nachweis als auch bei der Bestimmung vieler Spurenelemente überlegen. Entscheidend für die Intensität einer bestimmten Spektrallinie ist die Geschwindigkeit, mit der die Probelösung dem Brenner zugeführt wird. Die höchsten Intensitäten erhält man bei 0,06 ml/min. Geringe Vergrößerungen oder Verkleinerungen dieser Zuführungsgeschwindigkeit verursachen ein beträchtliches Absinken der Intensitäten. Noch 5 ng ( $5 \cdot 10^{-9}$  g) Mangan, Kupfer oder Magnesium können nachgewiesen und bestimmt werden. Der Bestimmungsfehler über einen 1000-fachen Konzentrationsbereich beträgt 2%. Bei den hohen Flammentemperaturen stört Phosphorsäure nicht. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 29 B, 86). —Bd. (Rd 754)

Photoreduktion von Metallionen durch sichtbares Licht erzielten Gisela und G. Oster in Gegenwart verschiedener Farbstoffe als Photosensibilisatoren.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $\text{MnO}_4^{2-}$  lassen sich auf diese Weise reduzieren. Geeignete Farbstoffe sind Fluorescein, Thiazin- und Acridin-Derivate. Die Reaktion läuft ab in Gegenwart eines Elektronendonators. Der Farbstoff übernimmt in seinem angeregten Zustand ein Elektron des Donators und wird reduziert. Der reduzierte Farbstoff reduziert seinerseits das Metallion zu einer niedrigeren Wertigkeitsstufe und regeneriert sich dabei. Systeme, deren Eigenschaften von der Wertigkeit der Metallionen abhängen, kann man durch sichtbares Licht mit Hilfe der Photoreduktion verändern. So wird z. B. ein Gel, das durch Verbindung von Hochpolymeren mit Metallionen entstanden ist und das Farbstoff und Elektronendonator enthält, flüssig, wenn sichtbares Licht darauf fällt. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 55 R, 134). —Wi. (Rd 810)

Die Existenz eines definierten Disilizium-trioxyds,  $\text{Si}_2\text{O}_3$ , wurde von Erika Cremer, A. Faessler und H. Krämer durch Messung des Silicium- $\text{K}_\alpha$ -Dubletts sichergestellt. Die beiden Si- $\text{K}_\alpha$ -Linien einer Aufdampfschicht der Zusammensetzung  $\text{SiO}_{1,5}$  waren gegen die entsprechenden Linien von elementarem Si um 2,25 X (0,55 eV) nach kürzeren Wellen verschoben, während die Verschiebung bei  $\text{SiO}_2$  2,44 X (0,60 eV) beträgt. Das Auftreten eines normalen, scharfen Dubletts bei  $\text{SiO}_{1,5}$  beweist die Einheitlichkeit der Verbindung. Die Größe seiner Verschiebung (etwas geringer als bei  $\text{SiO}_2$ ) entspricht den theoretischen Voraussagen. (Naturwissenschaften 46, 377 [1959]). —Ko. (Rd 790)

Die Dampfzusammensetzung über BeO und dessen Reaktion mit Wolfram untersuchten W. Chupka, J. Berkowitz und C. F. Giese im Bereich von 1900–2400 °K massenspektroskopisch in einer Knudsen-Zelle aus Wolfram. Der Dampf besteht im wesentlichen aus Be- und O-Atomen, sowie aus  $(\text{BeO})_3$ - und  $(\text{BeO})_4$ -Molekeln. Außerdem wurden kleinere Mengen  $\text{O}_2$ , BeO-,  $(\text{BeO})_2$ -,  $(\text{BeO})_5$ -,  $(\text{BeO})_6$ -,  $\text{WO}_2$ -,  $\text{WO}_3$ - und  $\text{WO}_x \cdot (\text{BeO})_y$ -Molekeln gefunden ( $x = 1,2$ ;  $y = 1,2,3$ ). Eine thermodynamische Untersuchung der Daten ergab für die Dissoziationsenergie der BeO-Molekeln einen Wert von 4,6 eV. Die Verdampfungswärme von  $(\text{BeO})_4$ -Molekeln wurde gemessen; für die Molekeln wird eine Ringstruktur angenommen. Den Siedepunkt von BeO schätzt man auf  $3850 \pm 200$  °C. Bei dieser Temperatur besteht der Dampf hauptsächlich aus  $(\text{BeO})_4$ - und kleineren Mengen  $(\text{BeO})_3$ - und  $(\text{BeO})_5$ -Molekeln. (J. chem. Physics 30, 827 [1959]). —Wi. (Rd 809)

Chlorboran- und Dichlorboran-Ätherate können nach Herbert C. Brown und P. A. Tierney gemäß (1) bis (3) in guter Ausbeute erhalten werden.

- (1)  $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{BCl}_3 + 3 \text{R}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{BH}_2\text{Cl} \cdot \text{OR}_2$
- (2)  $\text{NaBH}_4 + \text{BCl}_3 \cdot \text{OR}_2 + \text{OR}_2 \rightarrow \text{NaCl} + 2 \text{BH}_2\text{Cl} \cdot \text{OR}_2$
- (3)  $\text{B}_2\text{H}_6 + 4 \text{BCl}_3 + 6 \text{R}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{BHCl}_2 \cdot \text{OR}_2$

Das Dichlorboran-Ätherat enthält stets Monochlorboran- und Bortrichlorid-Ätherat, vermutlich infolge eines Gleichgewichts mit diesen Verbindungen. Die Monochlorboran-Tetrahydropyran-Additionsverbindung reduziert Ketone, nicht aber Ester. (J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 51 [1959]). —Ko. (Rd 819)

Hochgereinigtes Plutonium-Metall stellte K. W. R. Johnson dar. Pu wurde zweimal aus mineralisaurer Lösung als Peroxyd gefällt und dieses bei 650 °C mit Fluorwasserstoff in Plutoniumtetrafluorid überführt. Das  $\text{PuF}_4$  wurde, in Portionen entsprechend 160 g Pu, mit 77 g Calcium und 51 g Jod (beide frisch destilliert), in einen Tiegel aus hochgereinigtem Calciumoxyd gefüllt, dieser mit einem Deckel aus dem gleichen Material bedeckt und in einen Autoklaven gebracht. Nach Füllen mit Argon erhitze man den

Autoklaven innerhalb von 12 min auf 700 °C. Die exotherme Reaktion machte sich durch ein plötzliches Ansteigen der Temperatur auf 750 bis 800 °C bemerkbar. Der entstandene Plutonium-Regulus wurde mit  $\text{HNO}_3$  behandelt, mit Wasser und Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 71 bis 97 %, Verunreinigungen 94 bis 276 ppm. (J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 200 [1959]). —Ko. (Rd 818)

Zur Bestimmung von Makromengen Plutonium oxydieren G. R. Waterbury und C. F. Metz die Probe mit rauchender Perchlorsäure zu Pu(VI) und reduzieren dieses nach Verdünnen mit überschüssiger Fe(II)-Lösung. Der Überschuß Fe(II) wird mit Ce(IV) zurücktitriert. Die Endpunkt-Bestimmung geschieht potentiometrisch. Sulfat und Phosphat stören die Oxydation des Plutoniums. Ferner stören Cr, Mn, Au, Pt und V; sie müssen vor der Bestimmung, beispielsweise durch eine Ionenaustauscher-Trennung, entfernt werden. Störungen durch Ce(IV) lassen sich vermeiden, wenn man es vor dem Abbrauchen mit  $\text{HClO}_4$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduziert. (Analytic. Chem. 31, 1144 [1959]). —Ko. (Rd 817)

Zur photometrischen Bestimmung von Nickel und Kobalt verwenden G. A. Pearce und R. T. Pflaum Oxamidoxim ( $\text{HON} \cdot (\text{NH}_2)_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NOH}$ ). Bei  $\text{pH}$  8 bis 9,5 fällt Nickel quantitativ als  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , während Kobalt quantitativ einen gelben, löslichen Komplex bildet, dessen molarer dekadischer Extinktionskoeffizient bei 350 m $\mu$  8550 beträgt. Den Nickel-Komplex kann man in verd. Salzsäure lösen. Diese Lösung hat ein Absorptionsmaximum bei 233 m $\mu$  mit einem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten von 5250. Das Beersche Gesetz gilt für Konzentrationen bis zu 50 ppm. Co bzw. 30 ppm. Ni. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 27 B, 80). —Bd. (Rd 757)

Gel-Filtration nennen J. Porath und P. Flodin ihre neue Variante der Säulen-Chromatographie. Als Säulenmaterial dienen vorzugsweise Dextran-Gele, die man durch Vernetzung von Dextran erhält, derart, daß das Polysaccharid ein makromolekulares Netzwerk großer Stabilität bildet. Der Trenneffekt hängt in erster Linie von den Molekulargewichten der zu trennenden Substanzen sowie vom Vernetzungsgrad des Gels ab. Hochmolekulare Verbindungen laufen praktisch ohne Verzögerung durch die Säule, während niedermolekulare Substanzen umso stärker verzögert werden, je kleiner ihr Molekulargewicht ist. Die Methode eignet sich zur Entsalzung von Serumprotein-Lösungen oder auch zur quantitativen Abtrennung eines Mono- oder Oligosaccharids von Polysacchariden. (Nature [London] 183, 1657 [1959]). —Ko. (Rd 816)

Schaumgummi als Trägermaterial bei der Elektrophorese empfiehlt H. M. Davidson. Besonders vorteilhaft ist, daß man den Schaumstoff (Polyurethan) schon vor Beginn der Elektrophorese in Segmente schneiden kann, die man hinterher einfach wie Klötze aus einem Baukasten der Elektrophorese-Zelle entnimmt und auspreßt. Außerdem ist das polymere Material unlöslich und kann die elektrophoretisch getrennten Stoffe daher nicht verunreinigen, was z. B. bei Verwendung von Stärke leicht der Fall ist. Polyurethan-Schaum ist für horizontale und vertikale Elektrophorese gleich gut geeignet. (Biochim. biophys. Acta 34, 67 [1959]). —Hg. (Rd 796)

Die Extraktion von Thorium aus sulfat- und phosphat-haltigen Lösungen ist mit Hilfe von Tri-n-octylphosphinoxid möglich. W. J. Ross und J. C. White extrahieren Thorium mit einer 0,1 m Tri-n-octylphosphinoxid-Lösung in Cyclohexan aus Lösungen, die 1 m an Salpetersäure und 2 m an Nitrat sind. Der Sulfat-Gehalt der Probelösung muß < 1,0 m, der Phosphat-Gehalt < 0,5 m sein. Ce(III) und die anderen dreiwertigen Seltenen Erden werden nicht extrahiert, so daß das Verfahren unmittelbar auf die Bestimmung des Th in Monazit anwendbar ist. Das Verhältnis der wäßrigen zur organischen Phase kann 20:1 sein. Es ist deshalb im Allgemeinen möglich, die erforderlichen Sulfat- und Phosphat-Konzentrationen durch Verdünnen mit 1 m Salpetersäure zu erhalten. Die Bestimmung des Thoriums geschieht photometrisch mit Thorin nach Rückextraktion aus dem Cyclohexan in 0,3 m Schwefelsäure. Bestimmungen wurden im Konzentrationsbereich 0,01 bis 5,8 mg Th/ml vorgenommen. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 10 B, 28). —Bd. (Rd 755)

Die Halbwertszeit von  $^{85}\text{S}$  haben R. D. Cooper und E. S. Cotton neu bestimmt. Innerhalb von  $1\frac{1}{2}$  Jahren ermittelten sie an 401 Tagen die Radioaktivität einer  $\text{Ca}^{85}\text{SO}_4$ -Probe. Die Konstanz der Meßapparatur innerhalb dieses Zeitraumes wurde mit einem  $^{14}\text{C}$ -Präparat kontrolliert.  $^{85}\text{S}$  hat danach eine Halbwertszeit von  $86,35 \pm 0,17$  Tagen. Der bisherige Wert betrug  $87,1 \pm 1,2$  Tage. Er beruhte auf der Auswertung von nur 189 Messungen. (Science [Washington] 129, 1360 [1959]). —Hg. (Rd 792)

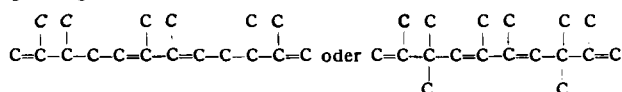
**Tritium-Gehalt des Meerwassers.** Bekanntlich beträgt die Schicht ozeanischen Wassers, die sich in ständiger Durchmischung und durch die Oberfläche auch im Austausch mit der angrenzenden Atmosphäre befindet, etwa 80 m. Der Temperaturverlauf weist in dieser Tiefe ein deutliches Extremum auf. *B. J. Giletti* und *J. L. Kulp* konnten die Schichtung durch einzelne Tritium-Messungen aus dem Jahr 1955 bestätigen. Oberflächenwasser in 10 m Tiefe besitzt durch Zufuhr von künstlichem Tritium aus Atombombenexplosionen einen um fast 2 Größenordnungen höheren Tritium-Gehalt als Wasser aus 80 m Tiefe. In 400 m Tiefe ist der Tritium-Gehalt wieder höher, wahrscheinlich durch niederschlagsreiches Wasser, das von der Küste her unterschichtet wird. (Science [Washington] 129, 901, 902, 903 [1959]). — Go. (Rd 762)

**Zur Reinigung von  $^{18}\text{O}$ -Wasser** beschreiben *I. Lauder* und *I. R. Wilson* ein Verfahren, bei dem die  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Probe (15–20 mg) durch Erhitzen mit CuO auf  $750^\circ\text{C}$  von organischen Stoffen befreit wird. Damit der Sauerstoff des CuO keine Isotopenverdünnung verursacht, werden zunächst 2 mg der Probe elektrolytisch zersetzt (Elektrolyt:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), und der dabei gebildete Sauerstoff dient zur Herstellung des CuO. Die U-förmige Elektrolyse-Zelle besteht aus Pyrex-Glasrohr und hat ein Volumen von  $20\text{ mm}^3$ . Nach beendeter Elektrolyse wird das noch vorhandene Wasser gefroren und so der Anoden- vom Kathodenraum getrennt, damit der entstandene Wasserstoff abgepumpt werden kann. Man läßt dann in Pt-Folie gewickeltes Cu-Gewebe mit dem  $^{18}\text{O}_2$  bei  $750^\circ\text{C}$  reagieren. (Australian J. Chem. 12, 29 [1959]). — Hg. (Rd 740)

**Eine neue Methode zur Bestimmung von Sauerstoff-Isotopen in organischen Verbindungen** beschreiben *H. Dahn, H. Moll und R. Menassé*. Man schmilzt die markierte Verbindung zusammen mit o-Phenylendiamin-hydrochlorid und einer genau abgemessenen Menge  $\text{CO}_2$  in ein Röhrchen und erhitzt 3 h auf 300 °C. Das o-Phenylendiamin überführt den Sauerstoff der organischen Verbindung in Wasser, das sich mit dem gleichzeitig anwesenden  $\text{CO}_2$  ins Isotopen-Gleichgewicht setzt. Nach dem Abkühlen kann das nunmehr am Sauerstoff markierte  $\text{CO}_2$  sofort zur Massenspektroskopie umgefüllt werden. Das Verfahren ist anwendbar auf Alkohole, Äther, Epoxyde, Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Lactone, Amide, Peptide und Nitro-Verbindungen, dagegen nicht auf einfache Phenole und Phenol-äther. — Carbonyl- und Alkoxy-Sauerstoff eines Esters lassen sich unterscheiden, wenn man den Ester mit Anilin-magnesium-bromid ins Anilid überführt und dessen Isotopen-Gehalt neben dem des frei werdenden Alkohols oder neben dem des Esters bestimmt. (Helv. chim. Acta **42**, 1225 [1959]). — Hg. (Rd 794)

**Eine Methode zum Erkennen von Orientierungserscheinungen an Grenzflächen hochmolekularer Stoffe auf lichtmikroskopischem Wege**, wenn die orientierten Teilchen unter der Sichtbarkeitsgrenze liegen, entwickelte *J. Willems*. Der hochmolekulare Stoff wird als dünner Film auf die Trägerfläche in Lösung oder Schmelze aufgebracht. Nach Ablösen des Trägers erkennt man durch Aufwuchsversuche mit geeigneten Substanzen auf dem Film, ob und in welcher Form eine Orientierung stattgefunden hat (Abdruckverfahren mit der Trägerfläche als Matrice). Z. B. war es durch Aufbringen einer Nylon-6-Lösung ( $\epsilon$ -Aminocapronsäure-Polyamid) in Kresol auf (100) von KCl bei 195 ° möglich einen Film zu erhalten, auf dessen Oberfläche, nach Ablösen von KCl mit Wasser, aufgedampft Pentachlorphenol sich in vier, um 45 ° gegeneinander gedrehten Stellungen orientierte. (*Experientia* 15, 175 [1959]). — Ma. (Rd 724)

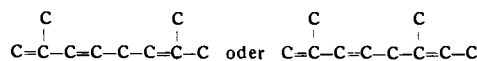
**Oligomerisation von 1,3-Diolefinen mit Ziegler-Katalysatoren.** Katalysatoren bestehend aus  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  cyclisieren Butadien zu Cyclododecatrien-(1,5,9) (cis, trans, trans)<sup>1)</sup>. Mit  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{AlR}_3$  als Katalysator erhält man weniger stereospezifisch ein Gemisch aus 60 % des all-trans- und 40 % des trans, trans, cis-Isomeren. Der gleiche chrom-haltige Katalysator trimerisiert 2,3-Dimethyl-butadien zu einem linearen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$  (Ausbeute 70–80 %) nach einem bisher noch nicht beobachteten Reaktionsmechanismus. Nach dem IR-Spektrum und nach den chemischen Daten werden folgende Strukturen vorgeschlagen:



Beide Formen entstehen durch H-Übertragung aus den monomeren Bausteinen. Isopren bildet entsprechend seiner Mittelstellung zwischen Dimethyl-butadien und Butadien sowohl cyclische Produkte, z. B. Trimethyl-cyclododecatriene, als auch offenkettige

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 69, 397 [1957].

Oligomere. Neben 1,4-Dimethyl-4-vinyl-cyclohexen-(1,2) wurde ein offenkettiges Dimeres isoliert, für das die Strukturen



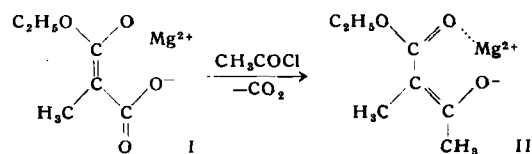
zur Auswahl gestellt werden. Piperylen und 2,4-Dimethyl-butadien verhalten sich ähnlich wie Isopren. (G. Wilke, 135. Meeting, Amer. Chem. Soc., April 1959, 6 P, 17). —Se. (Rd 752)

**1.1.2.3-Tetrafluorobutadien-(1,3)**,  $\text{CF}_2=\text{CF}=\text{CF}=\text{CH}_2$ , stellten *H. Iserson, M. Hauptschein* und *F. E. Lawlor* dar. 3.4-Dichlorperfluorbuttersäure-äthylester wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  zum entsprechenden Alkohol reduziert (66% Ausb.), dessen p-Toluolsulfonat mit überschüssigem  $\text{NaJ}$  in Polyäthylenglykol zu 3.4-Dichlor-1.1-dihydro-1-jod-perfluor-butan umgesetzt (54%). Dehalogenierung mit  $\text{Zn/Eisessig}$  liefert  $\text{CF}_2=\text{CF}=\text{CF}=\text{CH}_2$  (I) in 54% Ausbeute, neben 15% 3.4-Dichlor-1.1-dihydro-perfluor-buten-(1).  $l$  ( $K_{p300} = -12^\circ\text{C}$ ) polymerisiert beim Stehen bei Raumtemperatur in 1.4-Addition. Bei Aktivierung durch UV-Licht oder in Emulsionspolymerisation erhält man hochschmelzende und thermisch stabile, feste Polymere. Mit Äthylenoxyd, Perfluorpropen usw. werden leicht Copolymere gebildet. (*J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2676 [1959]). — Se. (Rd 804)

**Die partielle Hydrierung von Butindiol-(1,4) zu Butendiol-(1,4)**  
gelingt nach *T. Fukuda*, wenn man den Pd/CaCO<sub>3</sub>-Katalysator durch Chinolin vergiftet. Mit 40  $\mu$ mol Chinolin/ml Lösung, die 5 % Katalysator und je 175  $\mu$ mol/ml Butindiol und Butendiol enthielt, wurde kein Butendiol mehr hydriert, während die Aktivität des Katalysators für die Hydrierung von Butindiol nur unwesentlich nachließ. (Bull. chem. Soc. Japan 32, 420 [1959]). – Hg. (Rd 800)

**Einen neuartigen Verlauf einer thermischen Carbonylierung**  
beobachteten *P. T. Lansbury* und *R. W. Meschke*. Bei Einwirkung von CO und H<sub>2</sub> auf Cyclohexen bei 300 bis 350 °C und 800 atm im Stahlautoklaven wurde neben den normalen Hydroformylierungsprodukten Hexahydro-benzaldehyd und Cyclohexylcarbinol eine hochsiedende Verbindung, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O, Kp<sub>5</sub> = 122,5 bis 123 °C, beobachtet, die als Perhydro-fluorenon identifiziert werden konnte. Cyclo-penten gab mit CO ein analoges cyclisches Keton. (J. org. Chemistry 24, 104 [1959]). — Ma. (Rd 719)

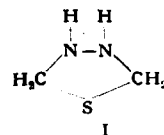
$\alpha$ -Substituierte  $\beta$ -Ketoester gewannen R. E. Ireland und J. A. Marshall auf einem neuen Wege. Die Umsetzung von Methylmalonsäure-monoäthylester mit 2 Äquivalenten Isopropylmagnesiumbromid liefert ein in Tetrahydrofuran lösliches Chelat (I), das mit Acetylchlorid in das Chelat (II) umgesetzt werden kann:



**Hydrolyse mit verdünntem wäßrigem Ammoniak ergibt  $\alpha$ -Methylacetessigester in 62 % Ausbeute. Mit Buttersäurechlorid entsteht 3-Keto-2-methyl-capronsäure-äthylester (69 %), mit Benzoylchlorid  $\alpha$ -Methyl-benzoyl-essigester (52 %).** (J. Amer. chem. Soc. 87, 2907 [1959]). — Se. (Rd 803)

**Monomeres Formaldazin**,  $\text{CH}_2=\text{N}=\text{N}=\text{CH}_2$ , stellte N. P. Neureiter durch thermische Zersetzung des aus Hydrazin und wäßrigem Formaldehyd gebildeten Polymeren unter  $\text{N}_2$  (5–20 Torr) in 50 % Ausbeute dar. Die farblose Flüssigkeit polymerisiert bei Zimmertemperatur spontan zu einer weißen, festen Masse. Mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Äther setzt sich  $\text{CH}_2=\text{N}=\text{N}=\text{CH}_2$  bei  $-70^\circ\text{C}$  zum kristallinen 1.3.4-Thiadiazolidin (I) um ( $\text{Fp} = 86-91^\circ\text{C}$ , Zers.), das einer neuen Reihe heterocyclischer Verbindungen angehört. Die Struktur beider Stoffe wurde durch IR-Spektrum, Massenspektroskopie und kernmagnetische Resonanz gesichert. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2910 [1959]). —Se. (Rd 801)

I



**Elne Anzahl von Formylierungen mit Formyl-fluorid** beschreiben *G. A. Olah* und *S. J. Kuhn*. Die Methode ist allgemein anwendbar. Formyl-fluorid wird aus wasserfreier Ameisensäure und einem höher siedenden Acyl-fluorid hergestellt. C-Formylierung: Aromatische Aldehyde wurden durch Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit Formyl-fluorid in Gegenwart eines Borhalogenids, wie BF<sub>3</sub>, als Katalysator, analog der *Friedel-Crafts-Acylierung* erhalten. Die

Borhalogenide sind auch durch Ag- oder Ca-Tetrafluor-borate ersetzbar. Bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus wurde gefunden, daß bei tiefer Temperatur Formyl-fluorid und  $\text{BF}_3$  eine 1:1-Additionsverbindung bilden, die sich als Formonium-tetrafluor-borat-Komplex,  $\text{HCO}^+\text{BF}_4^-$ , verhält. Aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders Alkylbenzole, geben bei tiefer Temperatur mit  $\text{BF}_3$  und  $\text{HCOF}$  stabile 1:1-Additionsverbindungen des Carbonium-Ion- oder  $\sigma$ -Komplex-Typs. Beim Erhitzen über den Zersetzungspunkt entstehen unter  $\text{H}^+$ -Eliminierung die Aldehyde. O-Formylierung: Alkohole und Phenole reagieren mit  $\text{HCOF}$  unter Bildung der Ameisensäureester, während Mercaptane und Thiophenole die Thiol-ameisensäureester geben. N-Formylierung: Aus primären und sekundären aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aminen entstehen mit  $\text{HCOF}$  Formamide. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 96–0, 158). —Ma. (Rd 718)

Ein neues Verfahren zur Cellulose-Färbung fanden H. Iida und Mitarb.: Baumwolle wird mit Diketen aceto-acetyliert.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Na-acetat dienen dabei als Katalysatoren, eine n-Hexan/Benzol-Mischung als Lösungsmittel. Solange der Diketen-Gehalt der Baumwolle weniger als 15 Gew.-% beträgt ist die Faser farblos. Mit mehr als 15% wird sie gelb, über 40% Diketen machen sie spröde. — Diazoniumsalze von Azofarbstoffen reagieren mit der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Acetoacetyl-Restes einer 2–6% Diketen enthaltenden Cellulose so, daß der Farbstoff direkt an die Faser gebunden wird. Gelbe bis rote Farbtöne verschiedener Licht- und Waschechtheit lassen sich so erhalten. In  $\text{NH}_3$ -alkalischer Lösung reagiert acetoacetylierte Cellulose mit aromatischen Diazoniumsalzen unter Bildung von Formazanen, die mit Cu-, Ni- oder Co-Acetat farbige Komplexe ergeben. Die meist braunen Farbtöne (mit diazotierter Anthranilsäure und  $\text{Ni}^{2+}$  erhält man ein brillantes Gelb-grün) sind äußerst licht- und waschfest. (Kogyo Kagaku Zasshi 62, 566, 570, 574 [1959]). —Hg. (Rd 798)

Aceton wirkt als Wasserstoffatom-Fänger bei der Bestrahlung in Mischung mit Isopropanol, wie J. D. Strong und J. G. Burr fanden. Die G-Werte (Ausbeute pro 100 eV absorb. Energie) für die Radiolyse von Isopropanol mit  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen betragen 2,77  $\text{H}_2$ , 1,64  $\text{CH}_4$  und 1–2 Aceton. In Gegenwart von Aceton findet man hingegen 0,98  $\text{H}_2$ , 1,80  $\text{CH}_4$ , 0,55  $\text{CO}$ . Die G-Werte des Isopropanols für  $\text{H}_2$  werden schon durch Zusätze von 5% Aceton stark erniedrigt, was man durch eine Energieübertragung auf das Aceton oder durch eine chemische Reaktion des Acetons erklären kann. Die Energieübertragung scheidet aus 2 Gründen aus: 1. weil der  $\text{G}(\text{CH}_4)$ -Wert immer über den ganzen Mischungsbereich der Zusammensetzung des Aceton-Isopropanol-Gemisches entspricht, d. h. also die Radiolyse des Acetons durch das Isopropanol nicht beeinflußt wird (bei einer Energieübertragung müßte das Aceton relativ stärker zersetzt werden); 2. das aus Aceton- $d_6$ -Isopropanol-Gemischen entstehende  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$ -Gemisch entspricht in seiner Zusammensetzung immer dem Aceton- $d_6$ -Isopropanol-Mischungsverhältnis. Eine Erniedrigung des Isopropanol- $\text{G}(\text{H}_2)$ -Wertes ist dann nur durch eine Abfangreaktion des Acetons mit den gebildeten Wasserstoffatomen zu erklären. (J. Amer. chem. Soc. 81, 775 [1959]). —Wo. (Rd 761)

Strahlenchemische Reaktionen von aromatischen und aliphatischen Aldehyden unter Stickstoff in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff untersuchten E. A. I. Heiba und L. C. Anderson. Bei einem Molverhältnis Aldehyd zu  $\text{CCl}_4$  wie 1:6 erhält man neben Hexachloräthan die entspr. Säurechloride in Ausbeuten zwischen 10 und 20% d. Th. Bei einem Molverhältnis von 1:0,1 bis 0,2 fallen dagegen in ziemlich guten Ausbeuten aldol-artige Kondensationsprodukte bzw. die entspr. ungesättigten Aldehyde an. Dabei kann man als weitere Komponenten auch Verbindungen mit aktiven Methylengruppen benutzen. Beispiele sind u. a.: Benzyliden-cyclohexan aus Benzaldehyd und Cyclohexanon, Ausb. 47%;  $\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd aus Benzaldehyd und Butyraldehyd, Ausb. 34%. Die Ausbeuten sind abhängig von der Dosis und der Aldehyd-Konzentration. Die Reaktion wird durch Triäthylamin, das als HCl-Fänger wirkt, nicht beeinflußt, aber durch Chinone inhibiert. (J. Amer. chem. Soc. 81, 1117 [1959]). —Wo. (Rd 759)

Über die Schutzwirkung von  $\beta$ -Aminoäthyl-mercaptan gegen Strahlenschädigung von Hefezellen erhielten B. Smaller und E. C. Avery mit der paramagnetischen Resonanz Aufklärung. Hefesuspensionen in Wasser geben bei der Bestrahlung mit  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen bei  $-196^\circ\text{C}$  zwei Signale, die von Radikalen herrühren, die aus der Hefe und aus dem Wasser entstehen. Bei Zusatz des  $\beta$ -Aminoäthyl-mercaptans (I) nimmt das aus der Hefe stammende Signal mit steigender Konzentration (bis zu 5%) an Schutzsubstanz stark ab, während ein neues entsteht, das man auch erhält, wenn man eine wäßrige Lösung von I unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Die Unterscheidung zwischen dem Signal aus dem bestrahlten Wasser und dem aus der Hefe ist dadurch leicht möglich,

daß das aus dem Wasser stammende Signal in dem untersuchten Bereich konzentrationsunabhängig und nur bis zu  $-150^\circ\text{C}$  beständig ist. I schützt demnach in dem untersuchten Temperaturbereich Hefezellen gegen die direkte Strahlenschädigung, hat aber keinen Einfluß auf die indirekten Reaktionen. (Nature [London] 183, 539 [1959]). —Wo. (Rd 760)

Über Fluor-Vergiftungen durch Trinkwasser berichten H. Odenthal und H. L. Wieneke sowie G. L. Walbott. Die akute Fluorose ist charakterisiert durch Erbrechen, Bauchschmerzen, allgemeine Abgeschlagenheit und abnormes Durstgefühl. Sie läßt sich nach Walbott auch im fortgeschrittenen Stadium durch sofortiges Absetzen des fluor-haltigen Trinkwassers heilen. Bei chronischen Fluorosen sind Veränderungen der Knochen und Gelenke und — wenn die Schädigung in die Zeit der Zahnentwicklung fällt — fleckige Zähne die Hauptsymptome. Der Fluor-Gehalt der Knochenasche kann auf das 60-fache der Norm gesteigert sein. Die Knochen werden durch die Fluor-Aufnahme enorm verhärtet; in den Gelenken findet man Verkürzungen der knorpelig-binde-gewebigen Anteile. Gliedmaßen und Wirbelsäule versteifen sich; die Patienten klagen über rheumatische Beschwerden, Neuralgien und Kopfschmerzen. Die angegebenen Werte der Fluor-Mengen, durch die es zu chronischen Vergiftungserscheinungen kommt, schwanken um 0,3 bis 1,0 mg/l Trinkwasser. Es ist aber eine mehr-jährige stetige Fluor-Aufnahme erforderlich, um Knochenveränderungen hervorzurufen. In Deutschland sind solch schwere chronische Fluorosen weitgehend unbekannt. Die beiden erstgenannten Autoren beschreiben aber einen Fall in dem ein in der Eifel wohnender Mann, der jahrelang nur Brunnenwasser aus einem Gesteinsstollen, der tief in vulkanisches Gestein gebohrt war, getrunken hatte (F-Konzentration 7,5 mg/l), sich eine chronische Fluorvergiftung mit Knochenveränderung (Osteomyelosklerose) zugezogen hatte. (Dtsch. med. Wschr. 84, 725 [1959]). —Wi. (Rd 763)

Reduktion der Toxizität von Uranylinitrat durch Chelatbildner. A. Catsch injizierte Mäusen nach intraperitonealen Gaben von Uranylinitrat verschiedene komplexbildende Substanzen, um die Ausscheidung des Urans zu intensivieren. Die Wirksamkeit ist stark vom Zeitpunkt der Applikation sowie von der Dosis der Chelatbildner abhängig. Injiziert man frühzeitig ( $1/2$  h), so wird die letale Dosis (LD 50%/28 Tage) von 6,7 mg U/kg bei nicht behandelten Tieren durch Äthylendiamin-tetraessigsäure auf 12,4 mg U/kg erhöht, durch Diäthylentriamin-pentaessigsäure auf 16,2 mg U/kg. Bei späterer Injektion versagt letztere, da die Ablagerung von 6-wertigem Uran in der Niere innerhalb weniger Stunden abgeschlossen ist. Triäthylentetramin-hexaessigsäure und Tetraäthylpentamin-heptaessigsäure erwiesen sich als unwirksam. Wahrscheinlich wird Diäthylentriamin-pentaessigsäure wegen ihres breiten Wirkungsspektrums, ihrer befriedigenden therapeutischen Breite und ihrer Anwendbarkeit auch bei Menschen die Äthylendiamin-tetraessigsäure als Therapeuticum bei Metallvergiftungen ersetzen. (Klin. Wschr. 37, 657 [1959]). —Wi. (Rd 791)

Das orientierte Aufwachsen von Oligopeptiden auf Quarz-Oberflächen beobachtete H. Seifert im Rahmen von kristallgenetischen Untersuchungen zu einer Matrizentheorie der Silicose. Außer Aminosäuren vermögen auch Di-, Tri- und Tetrapeptide unter Bedingungen, die biologischen Verhältnissen nahe kommen sollen ( $37^\circ\text{C}$ , aus wäßrigen Lösungen, isotherm, Fällung mit Alkohol), orientiert aufzuwachsen. Sie bilden hierbei feine Nadelchen von 5 bis 70  $\mu$  Länge. (Naturwissenschaften 46, 261 [1959]). —Ma. (Rd 723)

Zur Identifizierung von Aminosäuren auf Paplerchromatogrammen verwenden E. D. Moffat und R. I. Lytle eine Lösung von Ninhydrin +  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (Lösung I: 0,2% Ninhydrin in 50 ml absol. Äthanol + 10 ml Eisessig + 2 ml 2,4,6-Collidin; Lösung II: 1%  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ; beide Lösungen werden vor Gebrauch im Verhältnis 25:1,5 gemischt). Nach dem Trocknen (2 min bei  $105^\circ\text{C}$ ) des mit der Lösung besprühten Chromatogrammes erscheinen die Aminosäuren als bunte Flecken, die sich in der Farbe unterscheiden (z. B. Cystin: grau, Lysin: rotbraun, Leucin: hellviolett mit gelbem Ring, Isoleucin: hellblau). Vorteil: Auch Aminosäuren mit fast gleichen  $R_f$ -Werten lassen sich nach eindimensionaler Chromatographie nebeneinander nachweisen, wodurch Chromatographie in der zweiten Dimension häufig überflüssig wird. (Analyt. Chem. 31, 926 [1959]). —Hg. (Rd 739)

Die Gewinnung der kristallisierten Chlorophylle a und b beschreiben A. Stoll und E. Wiedemann. Getrocknete Brennesselblätter werden zu Mehl zerrieben und mit 80-proz. Aceton kurze Zeit extrahiert. Den Extrakt rührt man sogleich in Talk ein, schlägt das Chlorophyll darauf durch Verdünnen mit Wasser nieder, extra-

hiert es vom Talk mit Benzol-Petroläther (1:1) und chromatographiert diese Lösung an Puderzucker. Mit reinsten Reagentien, raschem Arbeiten und Ausschluß direkten Tageslichtes erhält man die beiden Chlorophylle nach Äther-Extraktion der entspr. Säulen-Abschnitte in bisher nicht erreichter Reinheit. Chlorophyll a scheidet sich aus 90-proz. Aceton, Chlorophyll b aus Chloroform-Methanol oder 90-proz. Äthanol kristallin ab. — Die IR-Spektren der beiden Verbindungen werden erstmals mitgeteilt. (Helv. chim. Acta 42, 679 [1959]). — Hg. (Rd 793)

**Als Kohlenstoff- und Energiespeicher in Bakterien** spielt nach M. Douderoff und R. Y. Stanier Poly- $\beta$ -hydroxybuttersäure die gleiche Rolle wie Stärke bzw. Glykogen in Pflanzen und Tieren. Läßt man *Rhodospirillum rubrum* in Gegenwart von  $^{14}\text{C}$ -Acetat oder -Butyrat wachsen, so entsteht Poly- $\beta$ -hydroxybuttersäure, die nahezu 70 % des aus dem Nährmedium verschwundenen Acetates oder 58 % des Butyrates enthält. Wachsen die Zellen sodann ohne äußere C-Quelle weiter, so verschwinden über 90 % der Poly- $\beta$ -hydroxybuttersäure, und ein großer Teil des radioaktiven Kohlenstoffs erscheint in anderen Zellbestandteilen. — Der Polyester wurde nach Zerstörung der Zellen mit alkalischer Hypochlorit-Lösung, Zentrifugieren und Entfernung der Lipide mit Aceton und Äther durch Extraktion mit Chloroform isoliert. (Nature [London] 183, 1440 [1959]). — Hg. (Rd 734)

**Ein Maß für die Heterogenität von Desoxyribonucleinsäure (DNS)** ergibt sich nach J. Marmur und P. Doty aus der Breite des Temperatur-Intervalles, innerhalb dessen sprunghafte Eigenschaftsänderungen (z. B. Zunahme der Viskosität oder der Absorption bei 260 m $\mu$ ) eintreten. Diese Änderungen werden durch den Übergang aus der geordneten doppelsträngigen Helix-Konfiguration in den ungeordnet verknäuelten Zustand bedingt, der bei umso niedrigerer Temperatur stattfindet, je schwächer die Kräfte sind, welche die Helix-Konfiguration aufrecht erhalten. Da als solche vor allem Wasserstoff-Brücken zwischen den Base-Paaren Adenin/Thymin und Guanin/Cytosin in Frage kommen und jedes der beiden Paare eine unterschiedliche Zahl von Wasserstoff-Brücken betätigt, muß die Halbwertstemp.  $T_m$  der Umwandlung von der Basenzusammensetzung der DNS-Molekeln abhängen und das Temperaturintervall, innerhalb dessen sich die Umwandlung abspielt, umso breiter sein, je heterogener ein Gemisch aus DNS-Molekeln ist. Tatsächlich wurde ein linearer Zusammenhang zwischen  $T_m$  und dem Prozent-Gehalt der DNS an (Guanin + Cytosin) gefunden. Die Werte sind innerhalb 0,5 °C reproduzierbar. Ähnlich hängt die Dichte einer DNS-Molekel von ihrer Base-Zusammensetzung ab, so daß auch durch Ultrazentrifugieren einer DNS-Probe in einem Medium gleicher Dichte auf die Heterogenität geschlossen werden kann. (Nature [London] 183, 1427, 1429 [1959]) — Hg. (Rd 733)

## Literatur

**Industrial Hygiene and Toxicology**, herausgeg. von F. A. Patty. (In III Bänden). Bd. I: General Principles; Interscience Publishers, New York-London 1958. 2. Aufl., XXVIII, 830 S., geb. \$ 17.50.

Die Neuauflage des „Patty“ und ihre Erweiterung auf 3 Bände wird ohne Zweifel von allen Gewerbe-toxikologen der Welt begrüßt, da das Werk von Frank A. Patty, dem Direktor der Gewerbehygienischen Abteilung von General Motors, bereits mit seiner ersten Auflage von 1948 zu einem unentbehrlichen Standardwerk geworden war. Bis jetzt liegt nur der 1. Band (Allgemeine Prinzipien) der erweiterten Auflage vor. Er umfaßt 21 Kapitel, von denen 6 aus der Feder von Frank und Ruth Patty stammen: Allgemeine Gewerbehygiene (Rückblick und Ausblick, Erhebungen und Berichte, Statistik und Aufsicht usw. 56 Seiten), Giftzufuhr und Wirkungsmechanismus von toxischen Substanzen mit ausführlicher Besprechung der MAK-Werte und Methoden zur Bestimmung von Gasen, Dämpfen und Schwebstoffen in der Atmosphäre (70 S.). Neu aufgenommen wurden Artikel über die sanitäre Industrie-hygiene, also Trinkwasserversorgung, Abwasserreinigung, Verpflegung usw. (Shapiro, 33 S.), über die Unfallverhütung (McFarland, 58 S.) und die „Air Pollution“ (Clayton, 27 S.). Über „Air Conditioning“ schrieb Robinson (14 S.), über „Air Cleaning“ und „Ventilation“ Withridge (107 S.). Der Beitrag von Schwartz über Berufsdermatosen wurde erweitert, er bringt eine recht gute Zusammenstellung der verschiedenen Ekzemerreger. McCord beschreibt wieder ausführlich die „Stigmata“ — also sichtbare Zeichen an bestimmten Organen — als Schlüssel zur Diagnose verschiedener Berufskrankheiten, wobei eine tabellarische Übersicht von 25 Seiten die Diagnose erleichtern soll. Neu ist eine Abhandlung von Sander über Pneumokoniosen (Staublungenerkrankungen), 2 Kapitel von Jones bzw. Hartmann über feuergefährliche Stoffe (60 S.) bringen wieder sehr ausführliche Tabellen über Explosions- und Entzündungsgrenzen der verschiedensten Produkte. Neu aufgenommen wurde eine 66 Seiten lange Abhandlung von Cox über Lärm und seine Messung (wobei Energieunterschiede über eine Spanne von 20 Zehnerpotenzen feststellbar sind) und die Lärmbekämpfung mit den verschiedensten technischen Methoden. Strahlenschäden und ihre Verhütung werden von Curtis (48 S.), Hitzeschäden und ihre Verhütung von Hatch (20 S.) beschrieben. Sehr ausführlich wird die Bedeutung der ausreichenden Beleuchtung der Arbeitsplätze von Guth und Lindsay behandelt (45 S.), wobei die notwendigen Lichtstärken in 8 Seiten langen Tabellen zusammengestellt werden und an Hand von Abbildungen Beispiele verschiedener Arbeitsplätze mit verschiedener Beleuchtung gegeben werden und ihrer Bedeutung für die Unfallhäufigkeit und die Produktionsgröße.

Gegenüber dem 1. Band wurden also besonders alle Abhandlungen über Schädigung durch physikalische Einflüsse am Arbeitsplatz erweitert. Im Vordergrund der Betrachtungsweise steht überall die Technik der Arbeitshygiene, es werden also stets genaue Methoden zur Erkennung und Verhütung schädlicher Umwelteinflüsse gegeben. Gerade dadurch wird die 2. Auflage des Patty nicht nur für den Arbeitsmediziner, sondern besonders für den Gewerbeaufsichtsbeamten zum unentbehrlichen täglichen

Werkzeug. Es wäre leichter benutzbar, wenn der Index ausführlicher gefaßt und jedes abgehandelte Produkt angegeben wäre. Es steht zu hoffen, daß dieser kleine Mangel im 2. Band (Toxikologie) und im 3. Band (Betriebliche Umweltanalyse) behoben wird.

H. Oettel [NB 582]

**Phenole und Basen. Vorkommen und Gewinnung.** Von A. Dierichs und R. Kubička. Akademie-Verlag, Berlin 1958. 1. Aufl., X, 472 S., 100 Abb., 147 Tab., geb. DM 37.—

Nach einem kurzen Überblick über Vorkommen und Bildung der Phenole sowie auch deren technische Synthesen behandelt das Buch in seinen wesentlichen Teilen (rd. 60–65 %) die außerordentlich wichtige Entphenolung von Industrieabwässern (z. B. Koke-reien, Schwelereien, Hydrierwerke) sowie die Phenol-Gewinnung aus Ölen, insbes. Teerfraktionen. Weiterhin wird auf Raffination, Weiterverarbeitung und Analytik eingegangen, ferner in einem abschließenden Abschnitt die Gewinnung und Verarbeitung der Teerbasen (Pyridin, Chinolin, Anilin und deren Homologe) behandelt.

Das vorliegende Buch gibt einen ausgezeichneten Einblick in den derzeitigen Stand der Technik. Hervorzuheben ist das umfangreiche, besonders in den beiden genannten Hauptteilen z. Tl. sehr detaillierte Zahlenmaterial (147 Tabellen) und die zahlreichen, im allgemeinen übersichtlichen Fließschemata, wodurch eine große Einprägsamkeit und Anschaulichkeit erreicht wird. Das Literaturverzeichnis (über 1000 Zitate) ermöglicht eine weitergehende Einarbeitung in die behandelten Gebiete.

Auf einige Unkorrektheiten muß hingewiesen werden: Beim Cumol-Phenol-Verfahren wird die Spaltung des Cumyl-hydroperoxyds nicht in der Emulsion vorgenommen, sondern nach deren Auftrennung. Sie geschieht weiterhin nicht durchweg beim Siedepunkt des Acetons (S. 31/32). Die Resonanzstrukturen des Phenols (S. 4) sowie die Dissoziationsenergien in Tabelle 131 bedürfen der Korrektur. Eine Berechnung der Korrosion als Gewichtsverlust in mm/Jahr (S. 341/342) erscheint zumindest schwer verständlich.

Insgesamt gesehen möchte man dem Buch eine weite Verbreitung nicht nur in Kreisen der einschlägigen Industrie wünschen.

H. Kropf [NB 581]

*Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.*

**Redaktion:** (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975  
Fernschreiber 04-61855 Foerst Heidelberg.

© Verlag Chemie, GmbH. 1959. Printed in Germany.

Alle Rechte — auch die der Übersetzung sowie der photomechanischen Wiedergabe — sind vorbehalten. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm or any other means, without written permission from the publishers.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. F. Boschke, (17a) Heidelberg; für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher 3635 · Fernschreiber 04-65516 chemieverl whh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg