

Mit Hilfe der in Meteoriten angesammelten Zerfallsprodukte ( $^3\text{He}$ ,  $^{36}\text{Ar}$  und  $^{40}\text{Ar}$ ) obiger Isotope kann man die Zeit bestimmen, seit der die Meteorite der kosmischen Strahlung ausgesetzt waren. Die vorläufigen Ergebnisse besagen, daß die Bestrahlungsalter der Eisenmeteorite mit  $10^9$  a alle größer sind als die der Steinmeteorite mit  $10^7$ – $10^8$  a. Ferner wird über die K-Ar-Altersbestimmungen an Eisenmeteoriten berichtet, die überraschende Werte von  $7 \cdot 10^9$ – $10 \cdot 10^9$  a liefern, während die Entstehungsalter der Steinmeteorite zwischen  $4,5 \cdot 10^9$  und  $0,3 \cdot 10^9$  a liegen. Die ursprüngliche Vorstellung, daß alle Meteorite Reste eines planetenähnlichen Gebildes waren, das zu einem Zeitpunkt entstanden und durch eine einmalige Katastrophe zerplatzt ist, scheint nicht mehr haltbar zu sein. Man muß diesen Vorgängen, sowohl der Entstehung wie dem Auseinanderbrechen, größere Zeiträume – vielleicht Milliarden Jahre – zubilligen.

Neuere K-Ar-Alter von Tektiten verschiedener Fundorte werden mitgeteilt. Tektite von Texas und Mähren haben Alter von  $29 \cdot 10^6$  bzw.  $8,7 \cdot 10^6$  a. Zwölf Proben von 8 verschiedenen Fundorten in Indochina, Indonesien, auf den Philippinen und in Australien ergaben übereinstimmend Alter von 600 000 Jahren. Die Alterswerte stimmen etwa mit dem Alter der Formation überein, in der sie gefunden wurden. Dies bedeutet, daß die Tektite kurz vor ihrem Auffallen völlig geschmolzen wurden und mit großer Wahrscheinlichkeit in Erdnähe entstanden sind. Zusammen mit anderen Untersuchungen bleibt als wahrscheinlichste Möglichkeit, daß Tektite durch einen Einschlag eines außerirdischen Körpers (Meteorit, Asteroid, Komet) aus irdischem Material entstanden sind. [VB 288]

am 22. Januar 1960

E. ESTERMAN, London: Messung der Geschwindigkeitsverteilung an geraden und reflektierten Atomstrahlen.

Die Grundlagen zur Messung der Geschwindigkeitsverteilung wurden im 19. Jahrhundert mit der Entwicklung der kinetischen Gastheorie gelegt. Erste Experimente unternahm 1919/20 Otto Stern, um festzustellen, ob im Molekülstrahl die Maxwell-Verteilung verwirklicht ist. Die gefundene Abweichung wurde mit

dem Einwand *Einsteins* erklärt, daß die normale Maxwell-Verteilung nur für ein ruhendes Gas gilt, während für einen Atomstrahl eine Proportionalität der Wahrscheinlichkeitsfunktion zu  $v^3$  auftreten muß.

Stern führte seine Messungen mit einem rotierenden Auffänger aus, bei dem die Geschwindigkeitsverteilung nach Art der Coriolis-Abweichung bestimmt wurde. Bei Atomen, die ein magnetisches Dipolmoment haben, kann die Geschwindigkeitsverteilung aus der Ablenkung bestimmt werden, die beim Anlegen eines transversalen magnetischen Feldes auftritt. Schließlich kann die Messung im Schwerfeld der Erde vorgenommen werden. Besonders wurden solche Messungen an Cs-Atomen erwähnt, bei denen eine Abweichung von  $1/1700$  mm bei einer Strahllänge von 2,00 m festgestellt wurde. Mit einem verschiebbaren Auffänger konnten so die einzelnen Geschwindigkeitskomponenten gemessen werden. Die bisher beschriebenen Methoden lassen nur Meßgenauigkeiten von etwa 10 % zu.

Exaktere Untersuchungen wurden mit der Methode der Laufzeitmessung möglich. Die Anordnung für diese Messungen entspricht der Messung der Lichtgeschwindigkeit durch *Fizeau*. Jedoch wurde die Anordnung dahingehend verbessert, daß das zweite Rad gesondert angetrieben wurde, jedoch in der Phasenlage definiert gegen das erste verschoben werden konnte. Sämtliche erwähnten Messungen wurden an K-Atomstrahlen vorgenommen. Die Messungen ergaben eine gute Bestätigung der Maxwell-Verteilung.

Zum Abschluß wurden Messungen erwähnt, bei denen der Atomstrahl nicht direkt die rotierenden Räder passieren konnte, sondern bei dem die Atome zunächst an einer erwärmten Platte reflektiert wurden. Die Intensität des Atomstrahls nahm bei diesen Versuchen auf  $1/1300$  der vorher gemessenen ab, doch konnten die Teilchen im *Langmuir-Taylor*-Detektor noch nachgewiesen werden. Auch diese Messungen ergaben eine gute Übereinstimmung mit der Maxwell-Verteilung. Die Messungen zeigten ferner, daß der Akkomodationskoeffizient mit steigender Temperatur der Reflektorplatte abnimmt. Als Verweilzeit der Atome auf der geheizten Wolfram-Platte wurden etwa 1000 Atomschwingungen des Wolfram-Kristallgitters angegeben. [VB 287]

## Rundschau

Das Mindestalter der chemischen Elemente und damit des Sonnensystems hat J. H. Reynolds aus dem  $^{129}\text{Xe}$ -Gehalt eines 1919 in den USA niedergegangenen Steinmeteoriten auf  $4950 \cdot 10^6 \pm 150 \cdot 10^6$  Jahre geschätzt. Die bisher angegebenen Werte lagen zwischen  $5050 \cdot 10^6$  und  $7500 \cdot 10^6$  Jahren.  $^{129}\text{Xe}$  ist das stabile Endprodukt des mit einer Halbwertszeit von  $17 \cdot 10^6$  Jahren zerfallenden  $^{129}\text{J}$ . Dieses Jod-Isotop kommt in der Natur heute nicht mehr vor. Zwischen der Entstehung des  $^{129}\text{J}$  (= der chemischen Elemente) und der Bildung des Meteoriten muß also ein relativ „kurzer“ Zeitraum gelegen haben. Aus dem  $^{129}\text{Xe}$ -Gehalt des Meteoriten lassen sich dafür  $350 \cdot 10^6$  Jahre schätzen. Addiert man diese Zahl zum durchschnittlichen Alter der Steinmeteoriten ( $4600 \cdot 10^6$  Jahre), so erhält man das angegebene Mindestalter der Elemente. Die Meteoriten-Probe enthielt insgesamt  $42 \cdot 10^{-12}$  g Xe, die massenspektroskopisch auf ihren  $^{129}\text{Xe}$ -Gehalt untersucht wurden. (Chem. Engng. News 38, Nr. 2, 40 [1960]). –Hg. (Rd 82)

Ein neues Verfahren zur Fernseh-Großprojektion ist in der Schweiz unter dem Handelsnamen Eidophor<sup>®</sup> entwickelt worden. Kernstück der Projektoren ist ein Hohlspiegel, den ein 0,1 mm dicker Ölfilm bedeckt. Ein auf diesen Film treffender Elektronenstrahl belädt ihn mit negativen Ladungen. Das System aus Ölschicht und geerdetem Metallspiegel wirkt wie ein Kondensator, d. h. auf dem Metall werden positive Ladungen induziert, welche die auf dem Film sitzenden negativen Ladungen anziehen und die Ölschicht deformieren. Der Ölfilm wird über Spiegel so angestrahlt, daß nur das von den deformierten Stellen reflektierte Licht auf den Bildschirm gelangen kann. Entscheidend sind Zähigkeit und elektrische Leitfähigkeit des Öles, die durch Zusätze so geregelt werden müssen, daß etwa  $1/100$  sec nach Auftreffen des Elektronenstrahles die gesamte Ladung abgefließen und die Oberfläche wieder geglättet ist. –Hg. (Rd 81)

Die Adsorption negativ geladener Komplexe an Kationen-Austauschern beobachteten K. A. Kraus, D. C. Michelson und F. Nelson. Sie fanden, daß  $(\text{FeCl}_4)^-$ ,  $(\text{GaCl}_4)^-$  und  $(\text{AuCl}_4)^-$  an Dowex-50 X-12 ( $\text{H}^+$ -Form) um so fester adsorbiert werden, je höher die Ionenstärke des Lösungsmittels ist. Mit konzentrierten Chlorid-Lösungen findet man Verteilungskoeffizienten bis zur Größenordnung  $10^5$ . Anionische Komplexe von Sb(V) und Tl(III) werden weniger fest adsorbiert, solche von Mn(II), Co(II), Zn(II), Bi(III),

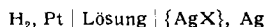
und Sn(IV) praktisch gar nicht. Das Verfahren ist daher z. B. brauchbar, um  $^{67}\text{Ga}$ , das durch Bestrahlung von Zn hergestellt wurde, von diesem abzutrennen. Die Adsorption der Anionen beruht vermutlich auf einer Wechselwirkung mit der organischen Substanz (Polystyrol vernetzt mit Divinylbenzol) des Austauschers. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3204 [1959]). –Hg. (Rd 63)

Eine elektronen-optische Herstellung freitragender Mikrogitter beschreiben H. Boersch, H. Hamisch und K. H. Löffler. Ein Maschennetz wird mit Elektronen verkleinert auf einer Lackschicht abgebildet, die sich auf einer Cu-Unterlage befindet. Infolge der hierbei an den bestrahlten Stellen eintretenden Vernetzung läßt sich der Lack nur in den unbestrahlten Bereichen auflösen. Auf den freien Stellen wird elektrolytisch Nickel abgeschieden und das gebildete Ni-Gitter durch Entfernung des Kupfers und des Lackes mit Chromsäure-Lösung freigelegt. Das gleiche Verfahren erlaubt die Herstellung von Kreisblenden mit Öffnungen von  $< 1 \mu$  Durchmesser. (Naturwissenschaften 46, 596 [1959]). –Ma. (Rd 49)

Herstellung und Eigenschaften von Trichlor-cyan-silan beschreiben A. Kaczmarezyk und G. Urry. Bei Einwirkung von flüssigem oder gasförmigem Disilizium-hexachlorid auf  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  bei ca.  $100^\circ\text{C}$  im Vakuum entsteht  $\text{Cl}_3\text{SiCN}$ , das durch fraktionierte Kondensation von unverändertem  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  getrennt wird. Die Verbindung ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit,  $F_p = -46,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ , deren Dampfdruck nach  $\log P_{\text{mm}} = 7,751 - \frac{1687}{T}$  berechnet werden kann. Hieraus läßt sich  $K_p$   $73,2^\circ\text{C}$  extrapolieren und die *Trounson*-Konstante zu 22,2 berechnen. Die Konstitution stimmt mit dem IR-Spektrum überein. (Abstracts 136. Meeting ACS, Sept. 1959). –Ma. (Rd 24)

Die Acidität der Halogenwasserstoffe und von Perchlorsäure in Essigsäure bestimmten G. Schwaizenbach und P. Stensby. Während die genannten Säuren in der relativ starken Base  $\text{H}_2\text{O}$  unter Ausbildung des Oxonium-„Salzes“ praktisch völlig dissoziiert und somit starke Elektrolyte sind, sind sie in der wesentlich schwächeren Base  $\text{CH}_3\text{COOH}$  infolge der geringeren Tendenz zur Ausbildung des Acetacidium-Ions schwächere Elektrolyte und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Acidität. Als Aciditätsunterschied wird der Unterschied im Protonendruck der Lösungen definiert.

Gemessen wurde das Potential der (keine flüssige Phasengrenze aufweisenden) Kette



in Essigsäure-Lösungen verschiedener  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Konzentration im Vergleich mit wäßrigen Lösungen. Aus den Potentialen läßt sich die Größe  $\text{pw}^\oplus$  erhalten, die mit dem  $\text{pH}$  vergleichbar ist. In

$$\text{pw}^\oplus = -\log(\oplus) \cdot f_X^t; f_X^t = \text{Totalaktivitätskoeff. des Ions } X^-$$

Wasser ist  $\text{pw}^\oplus$  für  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  gleich und sinkt bei Zugabe von Essigsäure ab, wobei in verdünnten Essigsäure-Lösungen zunächst gilt:  $\text{pw}^\oplus(\text{HJ}) > \text{pw}^\oplus(\text{HBr}) > \text{pw}^\oplus(\text{HCl})$ ; oberhalb 90-proz. Essigsäure kehren sich die Verhältnisse aber um, und in reinem Eisessig ist  $\text{pw}^\oplus(\text{HBr}) < \text{pw}^\oplus(\text{HCl})$ ,  $\text{HBr}$  also acider als  $\text{HCl}$  (das andersartige Verhalten der  $\text{pw}^\oplus$ -Werte in verd.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ist aus den Unterschieden der Überführungsarbeit der Anionen zu erklären;  $\text{HJ}$  konnte wegen Zersetzung in Eisessig nicht gemessen werden). Zum Vergleich mit  $\text{HClO}_4$  wurde die „acidity function“  $H_0$  (o- und p-Nitranilin als Farbindikatoren) bestimmt. In Eisessig beträgt  $H_0$  für  $\text{HCl} \sim +0,13$ ,  $\text{HBr} \sim -1,43$ ,  $\text{HClO}_4 \sim -1,87$ . (Helv. chim. Acta 42, 2342 [1959]). —Ko. (Rd 55)

**Geringe Mengen Fluorid** können nach I. M. Kolthoff und C. J. Sambucetti amperometrisch mit einer rotierenden Aluminium-Elektrode bestimmt werden. Die Al-Elektrode ist sowohl anodisch als auch kathodisch stark polarisiert, wobei die Passivität des Metalls einem oberflächlichen Aluminiumoxyd-Film zuzuschreiben ist. In saurer Lösung wird die Elektrode in Gegenwart von Fluorid depolarisiert und ein Konzentrations-proportionaler anodischer Diffusionsstrom gemessen. Mit einer gesättigten Kalomel-Elektrode als Bezugselektrode kann ein geeignetes Potential vorgegeben werden, bei dem Chlorid und viele andere Anionen nicht mehr stören. Proportionalität zwischen  $\text{F}^-$ -Konzentration und Strom besteht bis zu einer Konzentration von etwa  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mF}^-$ , der Fehler beträgt bei dieser Konzentration etwa  $\pm 3\%$ . (Analyt. chim. Acta 21, 233 [1959]). —Ko. (Rd 53)

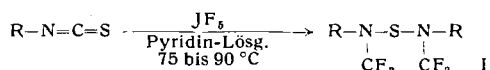
**Flammenphotometrische Bestimmung von Blei und Mangan in Benzin** schlagen Garland W. Smith und A. K. Palmby vor. Die Probe wird in einer Knallgas-Flamme verbrannt und die Blei-Emission bei 405,8 m $\mu$  bzw. die Mangan-Emission bei 403,3 m $\mu$  gemessen. Die Bestimmung kleiner Pb-Konzentrationen wird durch Mn gestört; in diesem Falle verwendet man die Pb-Emission bei 368,3 m $\mu$ . Die Mn-Bestimmung wird durch Pb nicht gestört. Die Methode ist für Pb auf  $\pm 2\%$  und für Mn auf  $\pm 3\%$  genau. (Analyt. Chem. 31, 1798 [1959]). —Ko. (Rd 57)

**Fluor-alkylphosphine** gewannen G. W. Parshall, D. C. England und R. V. Lindsey jr. durch thermische Addition von Phosphinen an Fluor-olefine. Aus Phosphin und Tetrafluoräthylen entstehen beispielsweise bei 150 °C 1.1.2.2-Tetrafluor-äthylphosphin ( $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{PH}_2$ , 53 %, Kp 20–22 °C), Bis-(1.1.2.2-Tetrafluor-äthyl)phosphin ( $(\text{HCF}_2\text{CF}_2)_2\text{PH}$ , 7 %, Kp 90–92 °C) sowie Tetrafluor-äthylendiphosphin ( $\text{H}_2\text{PCF}_2\text{CF}_2\text{PH}_2$ , 9 %, Kp 69–72 °C) als Hauptprodukte. Auch Phenylphosphine und auf der anderen Seite Chlorfluor-äthylene und in verschiedenem Ausmaß fluorierte Olefine geben die gleiche Reaktion. Die Fluor-alkylphosphine sind klare, farblose und selbstentzündliche Flüssigkeiten von geringerer Basizität als die entspr. Alkylphosphine, so daß sie deren normale Reaktionen, wie die Quaternisierung, wenn überhaupt, nur viel langsamer eingehen. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4801 [1959]). —Se. (Rd 33)

**$\pi$ -Cyclopentadienyl- $\pi$ -heptatrienyl-vanadin**,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7$  (I), erhielten R. B. King und F. G. A. Stone aus Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  (II), und überschüssigem Cycloheptatrien bei 120 °C in 40 % Ausbeute. I, purpurfarbene Kristalle, löst sich mit gleicher Farbe mäßig in organischen Lösungsmitteln; in Luftgegenwart scheidet sich aus den Lösungen nach kurzer Zeit ein brauner Niederschlag ab. Im festen Zustand ist die Verbindung an der Luft bis ca. 130 °C stabil. Der Paramagnetismus der Verbindung entspricht einem ungepaarten Elektron. Die gegenüber  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{V}$  erhöhte Stabilität wird der Beteiligung einer Resonanz-Struktur  $(\text{C}_5\text{H}_5)^-\text{V}^{2+}(\text{C}_7\text{H}_7)^-$  zugeschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 81, 5263 [1959]). —Ko. (Rd 56)

**Einen temperatur-abhängigen Elektronenübergang zwischen organischen Verbindungen** beobachtete am N,N'-Tetramethyl-p-phenyldiamin (I) und N-Diphenyl-N'-pikryl-hydrazyl (II) K. H. Hauser. Lösungen von I und II in Toluol zeigten bei –20 °C das Elektronenresonanz-Spektrum von II, bei –60 °C das von Wursters Blau (Kation von I), bei –40 °C aber eine Überlagerung beider Spektren. Offenbar besteht ein reversibles, temperaturabhängiges Gleichgewicht des Elektronenübergangs zwischen II und I. (Naturwissenschaften 46, 597 [1959]). —Ko. (Rd 54)

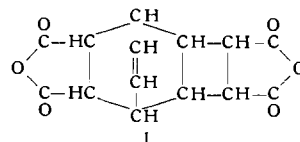
**Fluorierung von Isothiocyanaten mit Jodpentafluorid** liefert nach T. E. Stevens Bis-(N-substituierte-N-Trifluormethyl)-aminosulfide (I). Saure oder alkalische Hydrolyse von I ( $\text{R} = \text{p-Bromphenyl}$ )



ergab p-Bromanilin und p-Bromphenyl-urethan. I ( $\text{R} = \text{p-Bromphenyl}$ ) konnte auch aus  $\text{JF}_5$ , p-Br- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  und Schwefel, I ( $\text{R} = \text{n-Butyl}$ ) aus  $\text{JF}_5$ , N-n-Butyl-formamid und Schwefel dargestellt werden. (Tetrahedron Letters 1959, Nr. 17, S. 16). —Ko. (Rd 89)

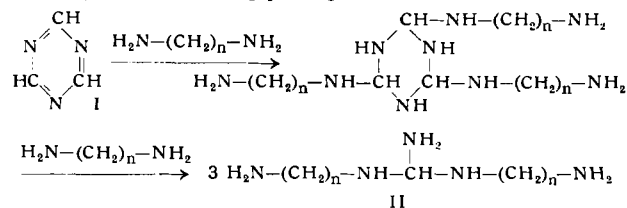
**Eine Methode zur Enthalo-genierung aromatischer Verbindungen** gibt W. L. Mosby an. Das zur Reduktion von Nitro- zu Amino-Gruppen mit Pd-Kohle und Hydrazin entwickelte Verfahren eignet sich auch zur Enthalo-genierung carbo- und heterocyclischer Halogen-Verbindungen. Die Reaktion wird in siedendem Äthanol oder Glykoldimethyläther vorgenommen. Beispiele (angelsächsische Bezifferung): 2-Brom-naphthalin, Ausbeute 95,4 %; 1,4-Dichlor-naphthalin, 92,3 %; 1-Brom-2-naphthol, 100 %; 1,6-Dibrom-naphthol, 88 %; 5,6-Dichlor-acenaphthen, 96,5 %; 1- und 2-Chloranthracen, 88, 100 %; 6,12-Dichlor-chrysen, 88,5 %; 3-Brom-benzanthron, 91 %; 2-Amino-5-chlorpyridin, 82 %; 2-Chlorchinolin, 94 %; 4-Chlor-2-nitroanilin ( $\rightarrow$  o-Phenyldiamin), 96 %; 2-Chlor-8-nitroanthrachinon ( $\rightarrow$  1-Amino-anthrachinon), 95 %; Phenacylbromid ( $\rightarrow$  Acetophenonazin), 92 %. Perchlor-naphthalin und 1,3,5,8-Tetrachlor-pyren ließen sich wegen der Unlöslichkeit nicht enthalogenieren. Ebenso blieb 2,5-Dibrom-1,3,5-thiadiazol unverändert, während 4,5-Dichlor- und 4,5-Dichlor-2-phenyl-pyridazin-3(2H)-on undefinierte ölige Produkte gaben. (Chem. and Ind. 1959, 1348). —Ma. (Rd 26)

**Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an Benzol** gelang H. J. F. Angus und D. Bryce-Smith. Die Komponenten geben bei 60 °C unter UV-Bestrahlung ein stabiles, farbloses, in organischen Solventien schwerlösliches 2:1-Addukt (I),  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ , Fp 356 °C. Die entsprechende Tetracarbonsäure (Fp ca. 280 °C) geht

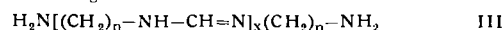


bei langsamem Erhitzen wieder in I (Anhydrid) über. Im Tetramethylester, Fp 134 °C, ist durch Persäure-Titration die 1,1-Äthylen-Bindung nachweisbar. Die Eigenschaften des Addukts sind am besten mit Konstitution I vereinbar. Wahrscheinlich entsteht unter 1,2-Addition zuerst ein 1:1-Addukt, das durch Anlagerung eines weiteren Moleküls Maleinsäureanhydrid stabilisiert wird. Beim Erhitzen im Vakuum bildet I Benzol und Maleinsäureanhydrid zurück. Im Dunkeln entstand bei 19 h Erhitzen der beiden Komponenten keinerlei I. (Proc. chem. Soc. 1959, 326). —Ma. (Rd 50)

**Symmetr. Triazin als Methylierungs-Reagens bei Polymerisationen**. Sym. Triazin (I, trimere Blassäure) reagiert mit nucleophilen Reagentien unter Ringspaltung:

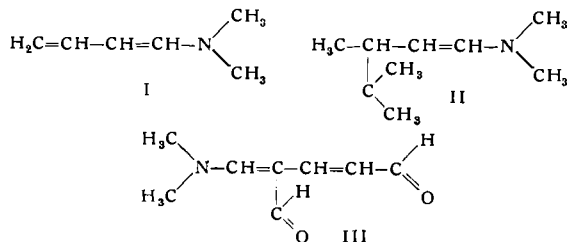


Bei der erhöhten Reaktionstemperatur spaltet II  $\text{NH}_3$  ab unter Bildung von  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{CH}=\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ , das unter Eliminierung von (x-1) Mol  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$  in ein Polymeres der Zusammensetzung



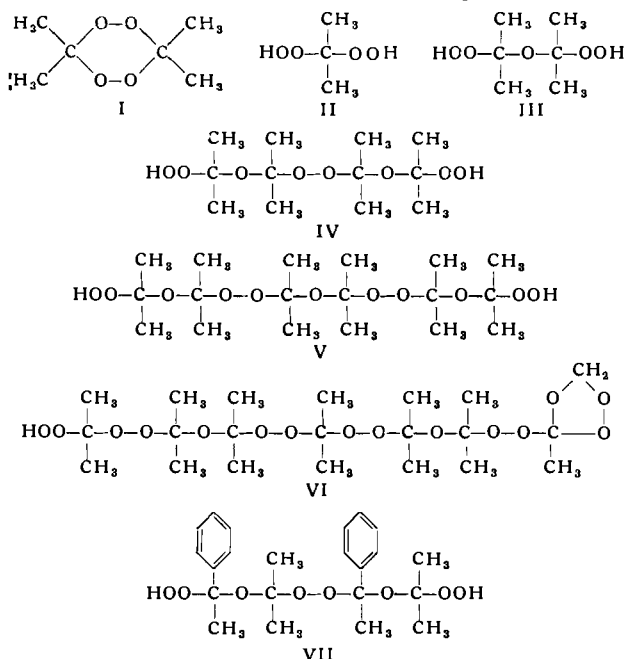
übergeht. Experimentelles Beispiel: 4 g I in 26,4 g 1,4-Butan-diamin lösen, 2 h bei 80 °C halten, feste weiße Masse mit Äther ausgewaschen ergibt in 91-proz. Ausbeute (bezogen auf I) III mit  $n = 4$ ,  $x = 5$ ; Fp 123–124 °C. Erhitzt man 16,4 g dieses Produktes bei 1 mm Hg 5 h auf 200–210 °C und hält noch 1 h bei dieser Temperatur, so entstehen 15 g eines hellbraunen, durchscheinenden Polymeren, dem die Struktur III ( $n = 4$ ,  $x = 61 \pm 3$ ) zugeschrieben wird und das bei 235–240 °C schmilzt. Mit Diaminen kürzerer Kettenlänge entstehen cyclische Verbindungen. (C. Grundmann u. A. Kreutzberger, J. polymer Sci. 38, 425 [1959]). —Hg. (Rd 18)

Eine einfache Synthese von Nicotinaldehyd beschreibt Z. Arnold. Mit ihr ist Nicotinaldehyd aus Crotonaldehyd in 40 % Ausbeute zu erhalten. Bei der Einwirkung von Dimethylformamid und Phosgen auf I und II, die nach Mannich<sup>1)</sup> leicht zugänglich sind,



wird in 60 % Ausbeute III erhalten, das beim Erhitzen mit wäßrigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  leicht in Nicotinaldehyd übergeht. (Experientia 15, 415 [1959]). — Ost. (Rd 27)

Die Konstitution der bei Ozonisation tert. Olefine gebildeten Peroxyde und Ozonide untersuchten N. A. Milas und I. Belic papierchromatographisch. Aus Tetramethyl-äthylen wurden die Peroxyde und Hydroperoxy-polyozonide isoliert und durch  $R_F$ -Werte, IR-Spektren, aktiven O und Molekulargewichte identifiziert.



ziert. V und VI waren an Cellulosesäulen trennbar. III bis VI bilden eine homologe Reihe linearer Hydroperoxy-ozonide. Aus Trimethyl-phenyl-äthylen wurde neben Aceton-peroxyd I das dimere Hydroperoxy-ozonid VII relativ rein isoliert. (Abstracts 136. Meeting ACS, Sept. 1959). — Ma. (Rd 25)

Nitrile durch Pyrolyse von Cyanessigsäure-estern erhielten W. J. Bailey und J. J. Daly, jr. Kondensiert man Methyl-äthyl-keton reaktiv mit Cyanessigsäure-äthylester und erhitzt den gebildeten (1-Methylpropyl)-cyanessigsäure-äthylester auf 520 °C, so entweichen Äthylen und  $\text{CO}_2$  und es bildet sich in 73-proz. Ausbeute 2-Methyl-valeronitril. Auch zweifach substituierte Cyanessigsäure-äthylester lassen sich so in disubstituierte Acetonitrile umwandeln. Beispiel: 1-Cyano-1-carbäthoxy-cyclopentan liefert in 93-proz. Ausbeute 1-Cyano-cyclopentan. (J. Amer. chem. Soc. 81, 5397 [1959]). — Hg. (Rd 77)

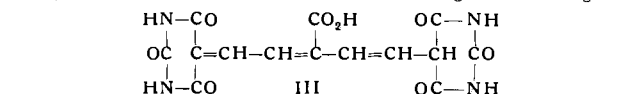
Eine Regel für die Richtung der optischen Drehung offenkettiger optisch aktiver Verbindungen fand J. H. Brewster. Sie lautet: Ein asymmetrisches C-Atom der absoluten Konfiguration I ist rechtsdrehend, wenn die Polarisierbarkeit der Atome, mit denen die Substituenten an das Asymmetriezentrum gebunden sind, in der Reihenfolge  $A > B > C > D$  abnimmt. Empirisch kann man also eine Rangordnung der Substituenten aufstellen, aus der sich bei Kenntnis der absoluten Konfiguration einer Verbindung die Richtung der optischen Drehung voraussagen läßt und umgekehrt. Diese Rangordnung ist:  $\text{J} > \text{Br} > \text{SH} > \text{Cl} > \text{CN} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CO}_2\text{H} > \text{CH}_3 > \text{NH}_2 > \text{OH} > \text{H} > \text{D} > \text{F}$ . (J. Amer. chem. Soc. 81, 5475 [1959]). — Hg. (Rd 78)

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2112 [1936].

Eine verbesserte Synthese von Monoperphthalsäure beschreibt G. B. Payne. Bisher erhielt man nach 24-stündiger Reaktionsdauer und mit 100-proz. Überschuß an  $\text{H}_2\text{O}_2$  65 % Ausbeute. Nach dem neuen Verfahren mischt man 30-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei 5 °C mit 2 m  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und gibt dann bei 0 °C fein gepulvertes Phthalsäureanhydrid hinzu. Man rührt 30 min bei -5 bis 0 °C, säuert mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an und extrahiert die Monoperphthalsäure mit Äther. Ausbeute: 78 %. Auf 0,5 Mol Phthalsäureanhydrid verwendet man 0,6 Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (J. org. Chemistry 24, 1354 [1959]). — Hg. (Rd 79)

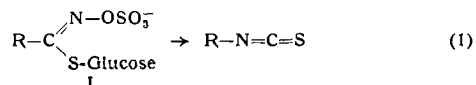
Cyclopenten-3,5-dion (I) stellten C. H. DePuy und E. F. Zmeskal durch Oxydation des entspr. Diols mit  $\text{CrO}_3$ /Eisessig dar. I bildet flüchtige, gelbe Kristalle und hat in Lösung einen pK-Wert von 6; Anzeichen für das Vorliegen der Enol-Form wurden nicht gefunden. Stabil gegen Säuren, polymerisiert es außerordentlich leicht in alkalischer Lösung. Durch Zn in Eisessig wird das Dion zu Cyclopentan-3,5-dion reduziert (45 %), durch katalytisch erregten Wasserstoff vornehmlich zu Cyclopentanon und  $\beta$ -Hydroxy-cyclopentanon. In Dien-Synthesen stellt es ein sehr reaktionsfähiges Dienophil dar. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4920 [1959]). — Se. (Rd 32)

Zur Bestimmung von Isonicotinsäure-hydraziden, wie sie als Tuberkulostatika und neuerdings auch als Monoaminooxydase-Hemmer therapeutisch verwendet werden, entwickelten W. Nielsch und L. Giefer ein photometrisches Verfahren. Man erzeugt aus Chloramin T (I) und KCN Chloreyan, das den Pyridin-Ring der Isonicotinsäure (II) zu einem Glutaconaldehyd-Derivat spaltet. Letzteres kondensiert mit Barbitursäure bei  $\text{pH} = 5$  zu einem Polymethin-Farbstoff (III), dessen Extinktionsmaximum bei 600 m $\mu$  liegt. Das Verfahren wurde so ausgearbeitet, daß II in Urin, Plasma und anderen Proben ohne vorherige Abtrennung bestimmt werden kann. Isonicotinsäure-hydrazide müssen durch alkalische Hydrolyse in II überführt werden. Eine Variante des Verfahrens gestattet den Nachweis von II und seinen Hydraziden auf Papierchromatogrammen in Mengen von 0,01 bzw. 0,05  $\mu\text{g}$ . (Arzneimittel-Forsch. 9, 636 [1959]). — Hg. (Rd 17)



stimmt werden kann. Isonicotinsäure-hydrazide müssen durch alkalische Hydrolyse in II überführt werden. Eine Variante des Verfahrens gestattet den Nachweis von II und seinen Hydraziden auf Papierchromatogrammen in Mengen von 0,01 bzw. 0,05  $\mu\text{g}$ . (Arzneimittel-Forsch. 9, 636 [1959]). — Hg. (Rd 17)

Eine neue Art der enzymatischen Spaltung von Senfölglycosiden fanden R. Gmelin und A. I. Virtanen. Bekannt ist die Spaltung von Senfölglycosiden nach Gleichung (1), bei der durch Lossen-Umlagerung Isothiocyanate neben Sulfat und Glucose gebildet werden:

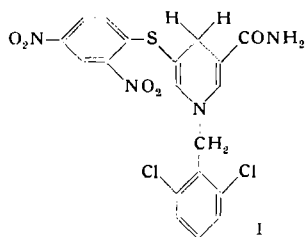


Sie wird durch das Enzym Myrosinase katalysiert. Es wurde jetzt gefunden, daß Samen von *Thlaspi arvense*, *Lepidium ruderales* und *Lepidium sativum* ein Enzym enthalten, das I unter Wanderung des Restes R zum Äther-Schwefel zu Thiocyanat, Sulfat und Glucose spaltet. Behandelt man fein gemahlene Samen von z. B. *Lepidium ruderales* mit kaltem Wasser, so ist nach 30 min kein Glucotropaeolin (I,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$ ) mehr nachzuweisen. Statt dessen ist Benzylthiocyanat entstanden, dessen Bildung nach Behandlung der gemahlene Samen mit kochendem Wasser unterbleibt. (Acta chem. scand. 13, 1474 [1959]). — Hg. (Rd 7)

Die Ermittlung von Schweineschmalz-Zusätzen in Gänseschmalz beschrieb J. Wurziger. Da die Fette einen unterschiedlichen Gehalt an Arachidonsäure aufweisen (Schweineschmalz: 0,4 bis 0,92 %; Gänseschmalz: < 0,11 %; oxydiertes Gänseschmalz — genußuntauglich — < 0,30 %), läßt sich diese Tatsache zu einer Fettanalyse von Mischungen beider Fette heranziehen. Man kann noch etwa 10 % Schweineschmalz in Gänseschmalz ermitteln. Einige aus der Lebensmittelkontrolle herangezogene Proben zeigten, daß mit dem Zusatz von Schweineschmalz und der Deklaration dieses Zusatzes (Vorschrift) häufig recht großzügig verfahren wird. (Fette, Seifen, Anstrichmittel 61, 1046 [1959]). — Gä. (Rd 45)

Verminderte Aminosäure-Synthese bei Vitamin-B<sub>12</sub>-Mangel fanden H. R. V. Arnstein und A. M. White bei Arbeiten mit der Protozoen *Ochromonas malhamensis*, die tierischem Gewebe durch ein absolutes Vitamin-B<sub>12</sub>-Bedürfnis gleicht. Läßt man den Organismus auf <sup>14</sup>C-Glucose in Gegenwart suboptimaler Mengen des Vitamins wachsen, so ist vor allem die Synthese der Aminosäuren Serin, Glycin, Methionin, Valin, Phenylalanin und Tyrosin vermindert. (Biochim. biophysica Acta 36, 286 [1959]). — Hg. (Rd 10)

Die nichtenzymatische Wasserstoff-Übertragung mit einem DPNH-Modell gelang K. Wallenfels und Dieter Hofmann. Sie erhitzen N(1)-(2,6-Dichlorbenzyl)-5-(2,4-dinitrophenylsulfenyl)-1,4-dihydro-nicotinsäureamid (I) mit Brenztraubensäure im geschlossenen Rohr auf 80 °C und erhielten — auf I berechnet — in 5- bis 7-proz. Ausbeute Milchsäure.



Die Primärreaktion dürfte in einer Addition der Carboxyl-OH-Gruppe der Brenztraubensäure an die C(5)-C(6)-Doppelbindung von I bestehen. Ein solches Addukt konnte in Form gelber Nadeln (Fp 140–143 °C, Zers.) isoliert werden; es zerfällt beim Erwärmen quantitativ in seine Komponenten. Die Wasserstoff-Übertragung wird als intramolekulare Hydrid-Wanderung vom C-Atom 4 des Dihydropyridins zur polarisierten Carbonyl-Gruppe der Brenztraubensäure im Addukt formuliert. (Tetrahedron Letters 1959, Nr. 15, S. 10). — Hg. (Rd 46)

Alkohol erhöht den  $\gamma$ -Aminobuttersäure-Gehalt des Gehirns von Ratten, fanden H. M. Häkkinen und E. Kulonen. Nach Gabe von 430 mg Äthanol/100 g Körpergewicht (Magensonde) stieg der  $\gamma$ -Aminobuttersäure-Gehalt im Gehirn innerhalb 1 h um 34 % und erreichte nach weiteren 3 h wieder den normalen Wert. Mit diesem Befund steht die Beobachtung in Einklang, daß die Erregbarkeit des Gehirns seinem  $\gamma$ -Aminobuttersäure-Gehalt umgekehrt proportional ist. (Nature [London] 184, 726 [1959]). — Hg. (Rd 78)

Algen wachsen in 99,6-proz. D<sub>2</sub>O, fanden H. L. Crespi, S. M. Archer und J. J. Katz. Z. B. vermehrt sich *Scenedesmus obliquus* in normalem Wasser täglich um 0,55 g Trockengewicht/l. Die Wachstumsgeschwindigkeit der an 99,6-proz. D<sub>2</sub>O adaptierten Alge beträgt 0,3 g/Tag-l. Verwendet man vollständig deuterierte Glucose, vollkommen deuteriertes Acetat oder (bei photosynthetisierenden Organismen) CO<sub>2</sub> als Kohlenstoff-Quelle, so können solche Algen zur Produktion völlig deuterierter Verbindungen dienen. Glucose, Chlorophyll und Carotinoide, in denen praktisch alle H-Atome durch D ersetzt sind, konnten bereits isoliert werden. (Nature [London] 184, 729, 730 [1959]). — Hg. (Rd 80)

## Literatur

Nouveau Traité de Chimie Minérale, herausgeg. von P. Pascal. Verlag Masson et Cie., Paris 1956/57/58/59. Bd. III: VII, 838 S., 73 Abb., geb. Fr. 6900.—; Bd. IV: XXXIX, 973 S., 87 Abb., geb. Fr. 8500.—; Bd. X: XXXIX, 963 S., 130 Abb., geb. Fr. 7500.—; Bd. XI: XXXIX, 850 S., 54 Abb., geb. Fr. 8950.—; Bd. XII: XXXIX, 692 S., 95 Abb., geb. Fr. 7000.—; Bd. XIV: XXXIX, 1014 S., 152 Abb., geb. Fr. 10700.—; Bd. XIX: XXXIX, 953 S., 29 Abb., geb. Fr. 9700.— (alte Fr.).

In den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts sind sowohl in Deutschland als auch in England und in Frankreich vielbändige encyclopädische Darstellungen der anorganischen Chemie entstanden, welche den Charakter von großen Lehrbüchern haben. Es handelt sich um das Handbuch von R. Abegg und F. Auerbach sowie „A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry“ von J. W. Mellor und um den „Traité de Chimie Minérale“ von P. Pascal. Alle drei Werke haben eine persönliche Note, die in den allgemeinen und theoretischen, insbesondere valenzchemischen Kapiteln zum Ausdruck kommt. Diese bilden für das große beschriebene Tatsachenmaterial einen Rahmen, so daß die Werke als Einheiten wirken. Demgegenüber hat das Handbuch von Gmelin, dessen Anfänge in die erste Hälfte des letzten Jahrhunderts zurückreichen, einen etwas andern Charakter. Schon Gmelin selbst wollte im Gegensatz zu der Art und Weise wie Berzelius in seinem Lehrbuch vorging, die Tatsachen möglichst hypothesenfrei registrieren, und auch die neue 8. Auflage des Handbuches ist kein Lehrbuch, sondern eine vorurteilslose Sammlung sämtlicher bisher veröffentlichter Angaben, deren Vollständigkeit sicher von keinem andern Werk erreicht wird.

Nach einem Vierteljahrhundert kommt nun der Pascal in neuer Auflage heraus. Die vorgesehenen 20 Bände sollen in kurzen Abständen innerhalb weniger Jahre erscheinen, und dieses Vorhaben scheint den Herausgebern zu glücken, denn nach dem Band I aus dem Jahre 1956<sup>1)</sup> sind in rascher Folge weitere Bände erschienen, so daß deren Gesamtzahl Ende 1959 bereits auf 8 angewachsen ist.

Ein derartiges Vorhaben kann natürlich nur mit einem großen Mitarbeiterstab gelingen, deren Liste in der Tat 101 Namen aufweist. Trotzdem ist ein Werk von erstaunlicher Einheitlichkeit im Entstehen begriffen. Dieses hat den Lehrbuchcharakter keineswegs verloren. Darauf wurde schon bei der Besprechung des ersten Bandes hingewiesen, in welchem allgemeine Kapitel über die Geschichte der Chemie, das Periodensystem, die Isotopie, die Natur der chemischen Bindung, die Koordinationslehre, freie Radikale, Molekularstrukturen, Makrostrukturen, den glasartigen Zustand, intermetallische Verbindungen und Einlagerungsverbindungen mehr als die Hälfte des Raums einnehmen. Von den Elementen behandelt der erste Band Wasserstoff und die Edelgase.

In den weiteren Bänden werden dann kleine Gruppen von eng zusammengehörenden Elementen besprochen. In der Regel ist auch hier ein einleitender gemeinsamer Abschnitt vorhanden, in welchem die Elemente des betreffenden Bandes miteinander verglichen werden. In der Mehrzahl der Fälle stammt diese Übersicht aus der Feder von Prof. Pascal selbst. Andere allgemeine Kapitel behandeln zusammengehörende Verbindungsgruppen wie die Komplexe eines bestimmten Metalls, die Iso- und Heteropoly-säuren und anderes mehr. Bei diesen allgemeinen Kapiteln handelt es sich ohne Ausnahme um sehr lesenswerte moderne Zusammen-

fassungen, in denen auch auf die heutigen Forschungsprobleme des betreffenden Gebietes hingewiesen wird.

Im Unterschied zum Gmelin werden technische Prozesse nur kurz und summarisch behandelt. Insbesondere fehlen bisher metallurgische Angaben und solche der Legierungstechnik fast völlig. Diese nehmen ja im Falle der technisch wichtigen Metalle im Gmelin einen überwältigend großen Raum ein und machten jeweils eine ganze Serie von Ergänzungsbänden notwendig. Im „Pascal“ sollen die „Alliages Métalliques“ gemeinsam erst im Bande XX abgehandelt werden.

Ganz allgemein ist die Darstellung kürzer als im Gmelin, so daß die Besprechung der einzelnen Elemente im Pascal nur einen Bruchteil des Raumes einnimmt. Es sind im „Pascal“ auch wesentlich weniger Diagramme enthalten.

Der Literaturnachweis ist offenbar fast ebenso reichhaltig wie beim Gmelin. Einzig das ältere Schrifttum scheint weniger vollständig berücksichtigt worden zu sein. Die Zitate finden sich jeweils am Schluß von kleineren Abschnitten, was angenehm ist, da sie derart das Schriftbild des Textes weniger stören. Weil übersichtlicher ist der Pascal vielleicht leichter lesbar als das große deutsche Handbuch.

Am Schluß der bibliographischen Listen ist stets das Datum vermerkt, bis zu welchem die Literatur berücksichtigt wurde. Für viele der Elemente hat der Pascal als modernes Werk gegenüber dem Gmelin in dieser Beziehung einen entscheidenden Vorsprung. Die Elemente P, Ag, Cr, V, Nb, Ta sind in der 8. Auflage des Gmelin überhaupt noch nicht erschienen und die Interessenten sind sicher dankbar, daß sie nun den betreffenden Band des Pascal konsultieren können. Für andere Elemente ist das französische Handbuch dem deutschen in der Berücksichtigung der Literatur 20 bis 30 Jahre voraus.

Die Liste der bisher erschienenen Bände des „Nouveau Traité de Chimie Minérale“ von P. Pascal sieht folgendermaßen aus:

Band I. (1956) Hydrogène, Deutérium, Tritium, Hélium et Gaz Inertes<sup>1)</sup>. — Band III. (1957) Rubidium — Césium — Francium — Cuivre — Argent — Or. — Band IV (1958) Glucinium — Magnésium — Calcium — Strontium — Baryum — Radium. — Band X (1956) Azote — Phosphore. — Band XI (1958) Arsenic — Antimoine — Bismuth. — Band XII (1958) Vanadium — Niobium — Tantale — Protoactinium. — Band XIV (1959) Chrome — Complexes du Chrome — Molybdène — Tungstène — Hétéropolyacides. — Band XIX (1958) Ruthénium — Osmium — Rhodium — Iridium — Palladium — Platine.

G. Schwarzenbach [NB 641]

Präparative organische Photochemie, von A. Schönberg. Mit einem Beitrag von G. O. Schenck. Reihe: Organische Chemie in Einzeldarstellungen. Herausgeg. von H. Bredereck und Eugen Müller. Bd. 6. Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958. 1. Aufl., XII, 274 S., 15 Abb., geb. DM 58.—.

Obgleich das Licht als Katalysator vieler Reaktionen seit langem bekannt ist, existierte noch kein Buch, in dem diese Reaktionen ausführlich beschrieben werden und die präparative Photochemie als ein modernes Arbeitsgebiet der organischen Chemie vorgestellt wird. Umso mehr ist das Erscheinen dieses Buches zu begrüßen, dessen Verfasser und Mit-Verfasser selbst wesentlich zur Entwicklung der präparativen Photochemie beigetragen haben.

Das Buch ist in 25 Kapitel eingeteilt, z. B. die „Photodimerisierung“, „Einwirkung von Sauerstoff auf organische Verbindungen im Licht“ und dgl. Innerhalb dieser Kapitel sind Abschnitte,

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 69, 151 [1957].