

einen Rückschritt, ohne die Schwierigkeiten mit Sicherheit zu beseitigen, da allen die natürliche Ausfällbarkeit und leichte Hydrolysierbarkeit der Seife fehlt.

Auch ein Übergang auf Keryl-Typen des Alkylbenzolsulfonats, die besser biologisch abbaubar sind als die Tetrapropylen-Type, ist daher nicht ohne Risiko, zumal sie dafür andere biologisch wichtige Vorgänge stärker beeinflussen, was z. B. Klust und Mann dargestellt haben.

Zuckerester kommen als Waschrohstoffe nicht in Frage, auch wenn die vorhandenen technischen Schwierigkeiten für ihre Großproduktion überwunden werden sollten.

H. J. HEINZ, Düsseldorf: Arbeiten über den biologischen Abbau grenzflächenaktiver Stoffe.

Die Schwierigkeiten mit den synthetischen waschaktiven Stoffen im Wasser und Abwasser werden dem verhältnismäßig schweren biologischen Abbau des Tetrapropylen-benzolsulfonates, das in den modernen Waschmitteln enthalten ist, zugeschrieben. Es sind zwar leichter abbaubare, waschaktive Substanzen bekannt, aber diese sind z. Z. nicht in den benötigten Mengen vorhanden. Versuchsergebnisse zeigen überdies, daß Tetrapropylenbenzolsulfonat keineswegs so schwer abbaufähig ist wie bisher angenommen wurde. Es kann in normal betriebenen Kläranlagen bis zu 30 bis 50 % beseitigt werden. Bei bestimmten Änderungen der Betriebsweise von Belebtschlamm-Anlagen können sogar bis 80 % abgebaut werden. Voraussetzung dafür sind wesentlich höhere Schlamm-trockenmassen (6000 mg/l und mehr), verteilte kontinuierliche Abwasserzuführung und Vermischung bei optimaler Aeration des ständig in hohem Aktivitätszustand gehaltenen, an die abzubauen Verbindung adaptierten Belebtschlammes.

In drei Laborversuchsanlagen konnten über mehrere Monate bei 20 mg Tetrapropylen-benzolsulfonat pro Liter im Zulauf bei Bilanzanalysen sehr regelmäßige Abbauraten von 80 % erhalten werden, selbst wenn die Schlamm-trockenmasse nur noch bei Werten zwischen 3000–4000 mg/l lag. Es bestand dann kein wesentlicher Unterschied mehr zu den sog. besser abbaufähigen Vergleichssubstanzen.

H. SPOHN, Mannheim: Über das Schaumverhalten von Haushaltswaschmitteln und Waschrohstoffen.

Es wurde versucht, das Schaumbildungsvermögen von handelsüblichen Waschmitteln als Haushaltswaschmittel und für Wäscherien in Abhängigkeit von deren Konzentration in Wasser verschiedener Härtegrade und in Flußwasser zu bestimmen. Es ergibt sich, daß bei Waschmitteln auf Basis Seifen + Synthetika das Schaumbildungsvermögen erwartungsgemäß eine starke Abhängigkeit von der Wasserhärte besitzt. Zur Erzielung stabiler Schäume sind von solchen Waschmitteln in Wasser mittlerer Härtegrade Mengen von 2 bis 3 g Waschmittel/l, entsprechend einer Detergentien-Konzentration von 500 bis 900 mg, erforderlich.

Bei den Waschmitteln auf rein synthetischer Basis ist das Schaumverhalten von der Wasserhärte praktisch unabhängig. Solche Produkte schäumen bereits bei niedrigen Konzentrationen. Eine eben merkbare Schaumbildung beginnt bei einer Konzentration von 13 mg Waschmittel/l, entsprechend einer Waschrohstoff-Konzentration von rd. 3 mg/l. Ein einigermaßen beständiger Schaum entsteht bei einer Waschmittel-Konzentration von 40 mg/l.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei reinen synthetischen Waschrohstoffen wie Tetrapropylen-benzolsulfonat (I): Beginnende Schaumbildung bei 3,5 bis 5 mg/l, beständiger, stabiler Schaum bei 7,5 bis 10 mg/l. Auch im Flußwasser (Rhein) zeigt I das gleiche Schaumverhalten. Bei den nichtionogenen Waschrohstoffen (Alkylphenol-äthylenoxyd-Addukt) ergibt sich überraschenderweise in niedrigem Konzentrationsbereich ein stärkeres Schaumvermögen als bei anionenaktiven Waschrohstoffen.

Die gegenwärtigen Haushaltwaschmittel und die zu ihrer Herstellung verwendeten Waschrohstoffe zeigen erst bei solchen Konzentrationen Schaumbildung, wie sie in normalen Haushaltsabwässern kaum je vorkommen können.

Die Analyse des bei den Neckar-Schleusen gebildeten Schaumes ergab:

- ca. 55 % H<sub>2</sub>O-unlös. organische Säuren bzw. deren Salze
- 15–17 % H<sub>2</sub>O-lösl. organische Säuren bzw. deren Salze
- 6 % Mineralöle u. dgl.
- 7 % Eiweißkörper
- 15 % anorganische Salze

Nach der angewandten analytischen Trennungsmethode und dem Schaumverhalten sind die vorliegenden schaumbildenden Stoffe, soweit sie als Waschrohstoffe anzusehen sind, in der Gruppe der wasserlöslichen organischen Verbindungen (15–17 %) zu finden.

[VB 310]

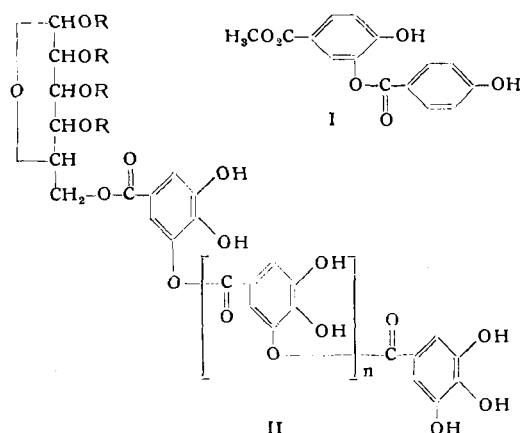
## Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 23. Februar 1960

R. D. HAWORTH, Sheffield: Neuere Untersuchungen über Gallotannine.

Gallotannin-Extrakte enthalten häufig flavanoide Substanzen, die durch Gegenstromverteilung oder chromatographisch von der hauptsächlichsten Tannin-Verbindung getrennt werden können. Dieser Hauptbestandteil entspricht dem von E. Fischer isolierten „Gallotannin“ (1908–1919). Es ist chromatographisch rein, und die aus den Gallen von *Rhus semialata* und *Quercus infectoria* sowie aus den Blättern von *Rhus coriaria* und *typhinus* erhaltenen Produkte sind chromatographisch identisch.

Das Enzym Tannase ist in Fraktionen zerlegt worden, von denen eine Esterase- aber keine Carbohydase-Aktivität besitzt. Diese Fraktion spaltet Gallotannin in Glucose und Gallussäure, was bedeutet, daß die Vorstellung eines Polygalloyl-polysaccharides aufgegeben werden muß. Analysen des Gallotannins deuten auf die Struktur einer Octa- oder Nonagalloyl-glucose, doch zeigt die Gegenstromverteilung, daß Gallotannin heterogen ist und aus mehreren nahe miteinander verwandten Polygalloylglucose-Arten besteht, die sich sowohl in der Zahl als auch in der Stellung der Galloyl-Reste unterscheiden.



Synthetische Depside vom Typ (I) werden durch Methanol bei  $pH = 5$  bis 6 zu 3,4-Dihydroxybenzoesäure-methylester und 4-Hydroxybenzoesäure-methylester gespalten. Unter ähnlichen Bedingungen entsteht aus Gallotannin Gallussäure-methylester. Als Zwischenprodukt konnte bei diesem Abbau m-Galloyl-gallussäure-methylester identifiziert werden, was darauf schließen läßt, daß Polygalloyl-Ketten aus mindestens drei Gallussäure-Resten an eine oder mehrere Hydroxyl-Gruppen des Glucose-Moleküls gebunden sind (II).

Tara-Tannin (aus *Caesalpinia spinosa*) enthält keine oder nur äußerst wenig Polygalloyl-glucose. Hauptbestandteil ist ein untrennbares Gemisch von Polygalloyl-chinasäuren, die durchschnittlich vier bis fünf Gallussäure-Reste/Molekül Chinasäure enthalten und sich nach Zahl und Stellung dieser Reste unterscheiden.

Vorläufige Untersuchungen über die Biogenese der Tannine ergaben qualitativ und quantitativ, daß 5-Dehydro-shikimisäure beim Schimmelpilz *Phycomyces blakesleeana* die Vorstufe der Gallussäure ist.

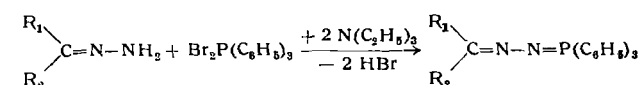
[VB 309]

## Farbwerke Hoechst

am 9. März 1960

H. J. BESTMANN, München: Aus der Chemie der Phosphazine und der Phosphinalkylene.

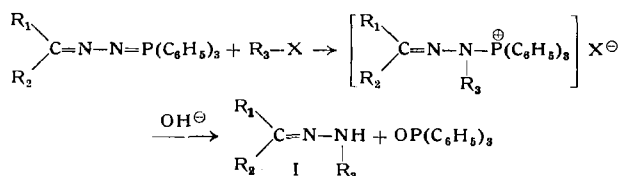
Die im allgemeinen aus aliphatischen Diazo-Verbindungen und Triphenylphosphin erhältlichen Triphenylphosphazine lassen sich nach der von L. Horner und H. Oediger<sup>1)</sup> für die Synthese von Phosphinimininen angewandten Methode aus Hydrazonen und Triphenylphosphindibromid darstellen (mit H. Fritzsche).



Bei der Umsetzung der Triphenylphosphazine mit Aldehyden entstehen gemischte Azine neben Triphenyl-phosphinoxid.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 627, 142 [1959].

Triphenyl-phosphazine bilden mit Alkylhalogeniden Salze, die in alkalischem Medium in Alkylhydrazonen und Triphenylphosphinoxid zerfallen (mit *L. Göthlich*).



Diese Reaktion gibt Aufklärung über die bisher noch ungewisse Struktur der Phosphazinsalze und erlaubt zum anderen die Darstellung von Monoalkyl-hydrazinen, die durch saure Spaltung der Hydrazone I erhalten werden.

Triphenylphosphin-carboalkoxymethylene können mit Alkylhalogeniden je nach deren Struktur in zweierlei Weise reagieren. Einmal tritt die von *G. Wittig* und *M. Rieber*<sup>2)</sup> gefundene Bildung C-alkylierter Phosphoniumhalogenide auf, zum anderen kann direkte C-Alkylierung des Phosphinalkylens eintreten (mit *H. Schulz*).

Ylide der Struktur  $R-CH=P(C_6H_5)_3$  werden durch Säurechloride C-acyliert. Die besprochenen Reaktionen der Phosphinalkylene bilden die Grundlage für neue Synthesemöglichkeiten von Carbonsäuren und Ketonen. [VB 311]

am 28. März 1960

*F. KRÖHNKE*, Gießen: Synthesen neuartiger Cyanine (unter Mitarbeit von Dr. *H. Dickhäuser*, Dr. *K. Dickoré* und *Isolde Vogt*, Säckingen).

Das Patent 154448 der Hoechst Farbwerke vom Juli 1904<sup>3)</sup> hat mit den von *A. Kaufmann* später (1911)<sup>4)</sup> so genannten „Apocyaninen“ bekannt gemacht, d. h. Cyaninen, in denen zwei Chinolin-Kerne unmittelbar, ohne Vermittlung einer Methin-Brücke, verbunden sind. Es entstehen nach den Angaben des Patents stets zwei Verbindungen, die roten „Erythro“- und, in viel geringerer Menge, die gelben, fluoreszierenden „Xantho-apocyanine“. Für beide stellte *W. König* 1922<sup>5)</sup> Konstitutionsformeln

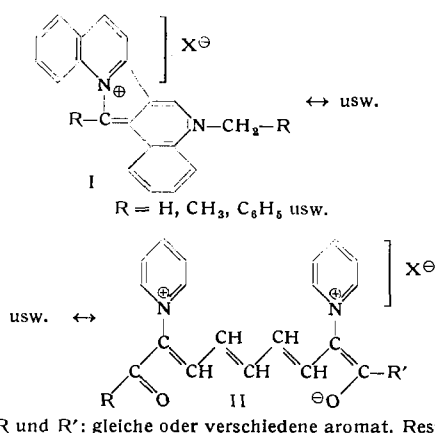
<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 562, 177 [1949].

<sup>3)</sup> DRP. 154448 vom 8. 7. 1904; Friedländer VII, 326 [1902/4].

<sup>4)</sup> *Ad. Kaufmann* u. *P. Strübin*, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 690 [1911].

<sup>5)</sup> *W. König*, ebenda 55, 3293 [1922].

auf; die Konstitution der „Erythro-apocyanine“ konnten *W. H. Mills* und *H. G. Ordish* 1928<sup>6)</sup> im Sinne von *W. König* beweisen. Die stillschweigende Annahme, daß damit auch die „Xantho-Verbindungen“ in ihrem Bau erkannt seien, trifft indessen nicht zu. Vielmehr liegen in ihnen Chinoocyanine vor, die durch Eingreifen des einen Chinolinium-Kerns mit seiner 4-Stellung in die  $\alpha$ -(N)-Methylen-Gruppe eines zweiten Moleküls zustande kommen, worauf sich dann die so vereinten Moleküle weiterhin mit der 3.2'-Position zu einem pentacyclischen Gebilde vereinigen, das noch ein Mol Wasserstoff zu einem Dichinolino-pyrrol (I) abspaltet. Dieses Resultat wurde durch eine wesentlich verbesserte Darstellung der fälschlich so genannten „Xantho-apocyanine“, durch Spektrenvergleich, Abbau und Synthese der Abbauprodukte erhalten (*H. Dickhäuser*, 1959).



Die 1933 erstmals nachgewiesene<sup>7)</sup> Reaktivität eines N(Py)-Methylens, die sich durch geeignete, benachbarte Gruppen stark steigern läßt, ist nicht nur bei der Bildung der „Xantho-apocyanine“ (I) im Spiel. Vielmehr lassen sich mit ihrer Hilfe Cyanine eines neuen Typs aufbauen (*K. Dickoré*, 1959), in denen die positiven Ladungen in den Pyridinium-Kernen fixiert bleiben. In dem Betain-salz II „oscillieren“ z. B. die negativen Ladungen zwischen zwei Sauerstoffatomen („Aniono-cyanine“). [VB 312]

<sup>6)</sup> *W. H. Mills* u. *H. G. Ordish*, J. chem. Soc. [London] 1928, 71.

<sup>7)</sup> *F. Kröhnke*, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 605 [1933].

## Rundschau

Die Zunahme des <sup>14</sup>C-Gehaltes der Atmosphäre war auf Grund der Atomwaffenversuche auf 3 bis 5 % je Jahr veranschlagt worden. Neue Untersuchungen an Haferproben aus der Nähe von Cambridge (England) aus den Jahren 1953 bis 1959 ergaben jedoch stark steigende Werte (Vergleichsjahr 1953; in %):

1953	0,0	1957	+ 11,5
1954	- 0,7	1958	+ 14,5
1955	+ 1,2	1959	+ 31,8
1956	+ 3,0		

*E. H. Willis* bemerkt dazu, daß menschliches Nackenhaar, welches im Spätsommer 1959 geschnitten wurde gegenüber dem Hafer von 1953 einen Anstieg von 16,5 % zeigte (d. h. also, daß damals noch vorwiegend Getreide der Vorjahrsernte verzehrt wurde). (*Nature* [London] 185, 552 [1960]). —Bo. (Rd 164)

Alkoxy-dekaborane, B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>OR, stellten *M. F. Hawthorne* und *J. J. Miller* nach einer neuartigen Reaktion dar. Natrium-dekaborane liefern in Gegenwart von einem Gramm-Atom Jod in Dialkyläthern die betreffenden Alkoxy-Verbindungen, hochsiedende farblose Flüssigkeiten (R = —CH<sub>3</sub>, —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, —C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, —n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Ausb. 13–26 %). Sie hydrolysieren rasch zu Borsäure. Ihr Bildungsmechanismus ist noch unklar. Eine starke IR-Bande bei 8  $\mu$  ist vermutlich dem C—O—B-System zuzuschreiben. (*J. Amer. chem. Soc.* 82, 501 [1960]). —Se. (Rd 167)

B-Si-Bindungen haben in B-Silyl-borazinen *A. H. Cowley*, *H. H. Sisler* und *G. E. Ryschkewitsch* erhalten. Umsetzung von B-trichloro-N-trimethylborazin mit Triphenylsilyl-kalium ergab B-tris(triphenylsilyl)-N-trimethyl-borazin als ätherlösliches Produkt (Ausb. 78 %, Fp 58 °C). Die Verbindung, wie die des entsprechenden Phenylborazins, wird durch 20-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rasch zersetzt. (*J. Amer. chem. Soc.* 82, 501 [1960]). —Se. (Rd 168)

Über zwei neue Platin-Fluoride, PtF<sub>5</sub> und PtOF<sub>4</sub>, berichten *N. Bartlett* und *D. H. Lohmann*. Beide Verbindungen entstehen bei der Umsetzung von gasförmigem F<sub>2</sub> mit Pt-Schwamm und trockenen Pt-Verbindungen, einschließlich PtJ<sub>4</sub> und PtCl<sub>2</sub>, in einer Quarzapparatur. Fluorierung von PtCl<sub>2</sub> bei 200 °C gibt PtF<sub>4</sub>, bei ca. 350 °C entstehen PtF<sub>5</sub> und etwas PtOF<sub>4</sub>, das durch Vakuumsublimation bei 100 °C leicht abtrennbar ist. PtF<sub>5</sub>, Fp 75 bis 76 °C, Kp 300–305 °C, paramagnetisch, ist eine dunkelrote Flüssigkeit, die rasch mit Wasser reagiert, wobei 75 % Pt als Fluoroplatinat in Lösung gehen. PtOF<sub>4</sub> ist eine bei ca. 155 °C sublimierende tiefrote Substanz, die unter Druck bei 260 °C schmilzt. Sie wird am besten durch Fluorierung von Pt-Schwamm bei 250 °C erhalten, wobei der erforderliche Sauerstoff Quarz entzogen wird. Das magnetische Moment stimmt mit 2 unpaaren Elektronen überein. Die Verbindung reagiert heftig mit Wasser, wobei nach Ozon riechende Gase entstehen. (*Proc. Chem. Soc.* 1960, 14). —Ma. (Rd 109)

Radiochemische Trennungen durch Amalgamaustausch gelingen nach *J. R. DeVoe*, *Ch. K. Kim* und *W. W. Meinke* schnell und selektiv. Wenn ein Amalgam mit einer relativ hohen Konzentration an inaktiven Atomen eines Elementes durch lebhaftes Rühren mit einer Lösung in intensiven Kontakt gebracht wird, welche Ionen von Radioisotopen dieses Elementes enthält, so findet innerhalb weniger Minuten ein Austausch zwischen beiden Phasen statt, der dazu führen soll, daß praktisch bald die gesamte Aktivität in das Amalgam übergegangen ist. Da Ionen anderer Elemente aus der wäßrigen Lösung nicht mit den Atomen des gewünschten Elementes im Amalgam austauschen, ist das Verfahren selektiv. So war eine Trennung Cd—Zn mit Cd-Amalgam innerhalb 3 min mit einem Dekontaminationsfaktor von 10<sup>4</sup> für Zn möglich. (*Talanta* 3, 298 [1960]). —Bd. (Rd 124)